

明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

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

背景技術

[0002] 近年、半導体産業において、半導体装置の高集積化に伴い、従来の紫外光を用いたフォトリソグラフィー法の転写限界を上回る微細パターンが必要とされてきている。このような微細パターン形成を可能とするため、極紫外（Extreme Ultra Violet：以下、「EUV」と呼ぶ。）光を用いた露光技術であるEUVリソグラフィーが有望視されている。ここで、EUV光とは、軟X線領域又は真空紫外線領域の波長帯の光を指し、具体的には波長が0.2～100nm程度の光のことである。このEUVリソグラフィーにおいて用いられる転写用マスクとして反射型マスクが提案されている。このような反射型マスクは、基板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ものである。

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

[0004] 多層反射膜及び吸収体膜の成膜は、スパッタリング等の成膜方法を用いて成膜されることが一般的である。その成膜の際、反射型マスクブランク用基板は、成膜装置内に、支持手段によって支持される。基板の支持手段として、静電チャックが用いられている。そのため、ガラス基板等の絶縁性の反射

型マスクブランク用基板の裏面（多層反射膜等が形成される表面とは反対側の面）には、静電チャックによる基板の固定を促進するために、導電膜（裏面導電膜）が形成される。

[0005] 導電膜付き基板の例として、特許文献1には、EUVリソグラフィー用反射型マスクブランクの製造に使用される導電膜付き基板が記載されている。具体的には、特許文献1には、前記導電膜はクロム（Cr）及び窒素（N）を含有し、前記導電膜におけるNの平均濃度が0.1at%以上40at%未満であり、前記導電膜の少なくとも表面の結晶状態がアモルファスであり、前記導電膜の表面粗さ（rms）が0.5nm以下であり、前記導電膜は、基板側におけるN濃度が低く、表面側におけるN濃度が高くなるように、導電膜中のN濃度が該導電膜の厚さ方向に沿って変化した傾斜組成膜であることを特徴とする導電膜付き基板が記載されている。

[0006] 特許文献2には、EUVリソグラフィー用反射型マスクブランクの製造に使用される導電膜付基板が記載されている。具体的には、特許文献2には、前記導電膜の主材料は、Cr、Ti、Zr、Nb、Ni及びVからなる群から選択される少なくとも1つよりなり、前記導電膜は平均濃度1～70at%でB（ホウ素）を含有し、前記導電膜は、基板側におけるB平均濃度が低く、表面側におけるB平均濃度が高くなるように、導電膜中のBの濃度が該導電膜の厚さ方向に沿って変化した傾斜組成膜である導電膜付基板が記載されている。

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

[0008] 特許文献4には、基板の後面上に堆積させたコーティングを含むフォトリ

ソグラフィーマスクのための基板が記載されている。特許文献4には、コーティングが、少なくとも1つの金属を含む少なくとも1つの第1の層、及び少なくとも1つの金属窒化物を含む少なくとも1つの第2の層を含むこと、及び少なくとも1つの第1の層は、ニッケル（Ni）、クロム（Cr）、又はチタン（Ti）を含む少なくとも1つの導電層を含むことが記載されている。

[0009] 特許文献1：特許第4978626号公報

特許文献2：特許第5082857号公報

特許文献3：特許第5883249号公報

特許文献4：特許第6107829号公報

発明の開示

[0010] 特許文献3には、レーザビームにより、フォトリソグラフィ用のマスクの誤差を補正する方法が記載されている。特許文献3に記載の技術を反射型マスクに適用する際には、基板の第2主表面（裏面）側からレーザビームを照射することが考えられる。しかしながら、反射型マスクの基板の第2主表面には、クロム（Cr）等を含む材料からなる裏面導電膜（単に「導電膜」という場合がある。）が配置されているので、レーザビームを透過しにくいという問題が生じる。

[0011] また、半導体装置を製造するためのパターン転写装置は、通常、ステージに搭載される反射型マスクを固定するための静電チャックを備えている。反射型マスクの裏面に形成された導電膜は、静電チャックにより、パターン転写装置のステージに固定される。したがって、導電膜としては、所定の機械強度を満たす必要がある。上記パターン転写装置において、反射型マスクを搭載するステージの移動速度を速くして生産効率を上げようとする、裏面導電膜に更なる負荷がかかる。そのため、裏面導電膜は、より高い機械強度を有することが望まれる。裏面導電膜としては、その他にも、シート抵抗、表面粗さ及び膜応力による基板の変形量（CTIR）の要求値を満たすことが好ましい。

[0012] そこで、本発明は、機械強度が高い裏面導電膜を有し、かつ反射型マスクの位置ずれをレーザビーム等により裏面側から補正することのできる反射型マスクを提供することを目的とする。また、本発明は、機械強度が高い裏面導電膜を有し、かつ反射型マスクの位置ずれをレーザビーム等により裏面側から補正することのできる反射型マスクを製造するための導電膜付き基板、多層反射膜付き基板及び反射型マスクブランクを得ることを目的とする。

[0013] 発明者らは、上述の課題を解決するためには、少なくとも532nmの波長の光に対する透過率が10%以上である材料を用いて裏面導電膜を形成する必要があることを見出した。このような材料の導電膜として、透明導電膜を用いることができる。また、本発明者らは、透明導電膜（透明導電層）の機械強度が不十分な場合でも、裏面導電膜の上層として所定の膜厚のタンタル（Ta）及びホウ素（B）を含む膜を形成すれば、裏面導電膜に要求される機械強度が得られるとともに、シート抵抗、表面粗さ及び膜応力による基板の変形量（CTIR）の要求値をすべて満たすことが可能であることを見出した。

[0014] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

[0015] （構成1）

本発明の構成1は、リソグラフィーに使用されるマスクブランク用基板の主表面上の一方の表面に、導電膜が形成された導電膜付き基板である。前記導電膜は、前記基板側に設けられた透明導電層と、前記透明導電層の上に設けられた上層とを含む。前記導電膜の波長532nmの光における透過率が10%以上である。前記上層は、タンタル（Ta）及びホウ素（B）を含む材料からなり、前記上層の膜厚が0.5nm以上10nm未満である。

[0016] 本発明の構成1の導電膜付き基板に配置される裏面導電膜は、波長532nmのレーザビーム等を透過することが可能である。また、本発明の構成1の裏面導電膜は、所定の上層を含むことにより、機械強度が高い。そのため、本発明の構成1によれば、機械強度が高い裏面導電膜を有し、かつ反射型マスクの位置ずれをレーザビーム等により裏面側から補正することのできる

反射型マスクを製造するための導電膜付き基板を提供することができる。

[0017] (構成2)

本発明の構成2は、前記上層の膜厚が、前記透明導電層の膜厚よりも小さいことを特徴とする構成1の導電膜付き基板である。

[0018] 本発明の構成2によれば、上層の膜厚が薄いことにより、反射型マスクの位置ずれをレーザービーム等により裏面側から補正する際に、上層でのレーザービームの吸収を低減することができる。

[0019] (構成3)

本発明の構成3は、前記透明導電層が、チタン(Ti)及び窒素(N)を含む材料からなることを特徴とする構成1又は2の導電膜付き基板である。

[0020] 本発明の構成3によれば、透明導電層が、チタン(Ti)及び窒素(N)を含む材料からなることにより、適切な透過率及び導電性を有する透明導電層を得ることができる。

[0021] (構成4)

本発明の構成4は、前記透明導電層の膜厚は、6nm以上30nm以下であることを特徴とする構成1乃至3の何れかの導電膜付き基板である。

[0022] 本発明の構成4によれば、透明導電層が所定の膜厚であることにより、より適切な透過率及び導電性を有する透明導電層を得ることができる。

[0023] (構成5)

本発明の構成5は、前記導電膜の表面の、 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる二乗平均平方根粗さ(Rms)が、0.6nm以下であることを特徴とする構成1乃至4の何れかの導電膜付き基板である。

[0024] 本発明の構成5によれば、導電膜の表面が所定の二乗平均平方根粗さ(Rms)であることにより、静電チャックと導電膜との擦れによるパーティクルの発生を防止することができる。

[0025] (構成6)

本発明の構成6は、構成1乃至5の何れかの導電膜付き基板の前記導電膜

が形成されている側とは反対側の主表面の上に、高屈折率層と低屈折率層とを交互に積層した多層反射膜が形成されていることを特徴とする多層反射膜付き基板である。

[0026] 本発明の構成 6 によれば、所定の多層反射膜によって所定の波長の E U V 光を反射することができる。

[0027] (構成 7)

本発明の構成 7 は、前記多層反射膜の上に保護膜が形成されていることを特徴とする構成 6 の多層反射膜付き基板である。

[0028] 本発明の構成 7 によれば、多層反射膜上に保護膜が形成されていることにより、多層反射膜付き基板を用いて反射型マスク (E U V マスク) を製造する際の多層反射膜表面へのダメージを抑制することができるので、E U V 光に対する反射率特性が良好となる。

[0029] (構成 8)

本発明の構成 8 は、構成 6 の多層反射膜付き基板の前記多層反射膜の上、又は構成 7 の前記保護膜の上に、吸収体膜が形成されていることを特徴とする反射型マスクブランクである。

[0030] 本発明の構成 8 によれば、反射型マスクブランクの吸収体膜が E U V 光を吸収することができるため、反射型マスクブランクの吸収体膜をパターンニングすることによって、本発明の反射型マスク (E U V マスク) を製造することができる。

[0031] (構成 9)

本発明の構成 9 は、構成 8 の反射型マスクブランクの前記吸収体膜をパターンニングして、前記多層反射膜の上、又は保護膜の上に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である。

[0032] 本発明の構成 9 によれば、機械強度が高い裏面導電膜を有し、かつ反射型マスクの位置ずれをレーザビーム等により裏面側から補正することのできる反射型マスクを得ることができる。

[0033] (構成 10)

本発明の構成１０は、構成９の反射型マスクを用いて、露光装置を使用したりソグラフィープロセスを行い、被転写体の上に転写パターンを形成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である。

[0034] 本発明の構成１０の半導体装置の製造方法によれば、機械強度が高い裏面導電膜を有し、かつ反射型マスクの位置ずれをレーザビーム等により裏面側から補正することのできる反射型マスクを、半導体装置の製造のために用いることができる。そのため、微細でかつ高精度の転写パターンを有する半導体装置を製造することができる。

[0035] 本発明によれば、機械強度が高い裏面導電膜を有し、かつ反射型マスクの位置ずれをレーザビーム等により裏面側から補正することのできる反射型マスクを提供することができる。また、本発明によれば、機械強度が高い裏面導電膜を有し、かつ反射型マスクの位置ずれをレーザビーム等により裏面側から補正することのできる反射型マスクを製造するための導電膜付き基板、多層反射膜付き基板及び反射型マスクブランクを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0036] [図１]本発明の一実施形態の導電膜付き基板の構成の一例を示す断面模式図である。

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

[図３]本発明の一実施形態の多層反射膜付き基板（導電膜付き基板）の構成の一例を示す断面模式図である。

[図４]本発明の一実施形態の反射型マスクブランクの構成の一例を示す断面模式図である。

[図５]本発明の一実施形態の反射型マスクの一例を示す断面模式図である。

[図６]本発明の一実施形態の反射型マスクブランクの構成の別の一例を示す断面模式図である。

[図７]図１に示す本発明の一実施形態に係る導電膜付き基板の、導電膜が形成されている部分を拡大した一例を示す断面模式図である。

[図8]反射型マスクブランクから反射型マスクを作製する工程を断面模式図にて示した工程図である。

[図9]クラック発生荷重の測定を説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

- [0037] 以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら具体的に説明する。なお、以下の実施形態は、本発明を具体化する際の形態であって、本発明をその範囲内に限定するものではない。
- [0038] 本発明は、マスクブランク用基板の主表面上の一方の表面に、導電膜が形成された導電膜付き基板である。マスクブランク用基板の主表面 (main surface) のうち、導電膜 (「裏面導電膜」ともいう。) が形成される主表面を、「裏面 (back surface)」という。また、本発明は、導電膜付き基板の導電膜が形成されていない主表面 (「表面 (front surface)」という場合がある。) の上に、高屈折率層と低屈折率層とを交互に積層した多層反射膜が形成された多層反射膜付き基板である。
- [0039] また、本発明は、多層反射膜付き基板の多層反射膜の上に吸収体膜を含むマスクブランク用多層膜を有する反射型マスクブランクである。
- [0040] 図1は、本発明の導電膜付き基板50の一例を示す模式図である。本発明の導電膜付き基板50は、マスクブランク用基板10の裏面の上に、裏面導電膜23が形成された構造を有する。なお、本明細書において、導電膜付き基板50とは、少なくともマスクブランク用基板10の裏面に裏面導電膜23が形成されたものであり、他の主表面の上に多層反射膜21が形成されたもの (多層反射膜付き基板20)、及び更に吸収体膜24が形成されたもの (反射型マスクブランク30) 等も、導電膜付き基板50に含まれる。本明細書では、裏面導電膜23を、単に導電膜23という場合がある。
- [0041] 図2に、多層反射膜付き基板20の一例を示す。図2に示す多層反射膜付き基板20の主表面の上に多層反射膜21が形成されている。図3に、裏面に裏面導電膜23が形成された多層反射膜付き基板20を示す。図3に示す多層反射膜付き基板20は、その裏面に、裏面導電膜23を含むので、導電

膜付き基板 50 の一種である。

- [0042] 図 6 は、本発明の反射型マスクブランク 30 の一例を示す模式図である。
- 本発明の反射型マスクブランク 30 は、マスクブランク用基板 10 の主表面の上に、マスクブランク用多層膜 26 を有する。本明細書において、マスクブランク用多層膜 26 とは、反射型マスクブランク 30 において、マスクブランク用基板 10 の主表面の上に積層して形成される、多層反射膜 21 及び吸収体膜 24 を含む複数の膜である。マスクブランク用多層膜 26 は、更に、多層反射膜 21 及び吸収体膜 24 の間に形成される保護膜 22、及び／又は吸収体膜 24 の表面に形成されるエッチングマスク膜 25 等を含むことができる。図 6 に示す反射型マスクブランク 30 の場合には、マスクブランク用基板 10 の主表面の上のマスクブランク用多層膜 26 が、多層反射膜 21、保護膜 22、吸収体膜 24 及びエッチングマスク膜 25 を有している。なお、エッチングマスク膜 25 を有する反射型マスクブランク 30 を用いる場合、後述のように、吸収体膜 24 に転写パターンを形成した後、エッチングマスク膜 25 を剥離してもよい。また、エッチングマスク膜 25 を形成しない反射型マスクブランク 30 において、吸収体膜 24 を複数層の積層構造とし、この複数層を構成する材料が互いに異なるエッチング特性を有する材料にして、エッチングマスク機能を持った吸収体膜 24 とした反射型マスクブランク 30 としてもよい。本発明の反射型マスクブランク 30 は、その裏面に、裏面導電膜 23 を含む。したがって、図 6 に示す反射型マスクブランク 30 は、導電膜付き基板 50 の一種である。

- [0043] 本明細書において、「マスクブランク用基板 10 の主表面の上に、多層反射膜 21 を有する」とは、多層反射膜 21 が、マスクブランク用基板 10 の表面に接して配置されることを意味する場合の他、マスクブランク用基板 10 と、多層反射膜 21 との間に他の膜を有することを意味する場合も含む。他の膜についても同様である。例えば「膜 A の上に膜 B を有する」とは、膜 A と膜 B とが直接、接するように配置されていることを意味する他、膜 A と膜 B との間に他の膜を有する場合も含む。また、本明細書において、例えば

「膜Aが膜Bの表面に接して配置される」とは、膜Aと膜Bとの間に他の膜を介さずに、膜Aと膜Bとが直接、接するように配置されていることを意味する。また、本明細書において、「上」とは、マスクブランク用基板10から、離れる方向を意味する場合がある。

[0044] 図4は、本発明の反射型マスクブランク30の別の一例を示す模式図である。図4の反射型マスクブランク30の場合には、マスクブランク用多層膜26が、多層反射膜21、保護膜22及び吸収体膜24を有しているが、エッチングマスク膜25を有していない。また、図4の反射型マスクブランク30は、その裏面に、裏面導電膜23を含む。したがって、図4に示す反射型マスクブランク30は、導電膜付き基板50の一種である。

[0045] 次に、マスクブランク用基板10の表面、及び反射型マスクブランク30等を構成する膜の表面の表面形態を示すパラメーターである表面粗さ(Rms)について説明する。

[0046] 代表的な表面粗さの指標であるRms (Root means square) は、二乗平均平方根粗さであり、平均線から測定曲線までの偏差の二乗を平均した値の平方根である。Rmsは下式(1)で表される。

[0047] [数1]

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

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

[0048] Rmsは、従来からマスクブランク用基板10の表面粗さの管理に用いられており、表面粗さを数値で把握できる。

[0049] 次に、反射型マスクブランク30等を構成する膜の膜応力による基板の変形量を示すパラメーターとしてCTIR (Coordinate Total Indicated Reading) について説明する。まず、導電膜23を形成する前のマスクブランク用基板10の主表面(裏面)を測定して導電膜23の成膜前の基板の表面形状を取得する。次に、マスクブランク用基板10の主表面(裏面)に導電膜2

3が成膜された導電膜付き基板50の表面を測定して、導電膜23の成膜後の表面形状を取得する。CTIRは、基板10の表面形状と導電膜23の表面形状との間で差分形状を算出し、この差分形状において最も高い値と最も低い値との差の絶対値である。

[0050] 表面形状は、表面形状解析装置（表面形状測定装置）を用いて行うことができる。表面形状の測定方法は、公知の方法を用いることができる。短時間で高精度の表面形状を測定することができることから、照射した光の干渉縞を利用した表面形状の測定方法を用いることが好ましい。このような表面形状を測定する装置では、レーザ光のようなコヒーレントの傾向が強い検査光を被測定対象物の測定領域全体に照射し、その表面で反射された光と、高い平坦度を有する基準表面で反射された光との間で干渉縞像を生成し、その干渉縞像を画像解析することで、その基板の表面形状を取得する。このような装置（表面形状解析装置）として、例えば、UltraFLAT 200M（Corning TROPEL社製）を用いることができる。

[0051] 表面形状の測定は、一般的に次のような方法により、行うことができる。まず、測定対象の表面上にグリッド状に測定点を配置し、各測定点の高さ情報（この時の基準面は、例えば測定装置の参照平面である。）を、表面形状測定装置により取得する。次に、各測定点の高さ情報に基づいて、最小二乗法により近似した面（最小二乗平面）を算出し、これを基準面とする。次に、上記の各測定点の高さ情報を、その基準面（最小二乗平面）を基準とした各測定点の高さに換算し、その結果を、各測定点における表面形状の情報とする。

表面形状の測定領域の大きさは、基板の大きさ、反射型マスクとして用いる場合のパターンの大きさ及び静電チャックのサイズ等によって、適宜選択することができる。ここでは、132mm×132nmを測定領域とする。

[0052] 次に、本発明の導電膜付き基板50、多層反射膜付き基板20、反射型マスクブランク30及び反射型マスク40について、更に具体的に説明する。まず、本発明の導電膜付き基板50、多層反射膜付き基板20、反射型マス

クブランク 30 及び反射型マスク 40 に用いられるマスクブランク用基板 10 (単に「基板 10」という場合がある。) について説明する。

[0053] [マスクブランク用基板 10]

基板 10 としては、EUV 光による露光時の熱による吸収体パターン 24a の歪みを防止するため、 $0 \pm 5 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$ の範囲内の低熱膨張係数を有するものが好ましく用いられる。この範囲の低熱膨張係数を有する素材として、例えば、 $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ 系ガラス、及び多成分系ガラスセラミックス等を用いることができる。

[0054] 基板 10 の転写パターン (後述の吸収体パターン 24a) が形成される側の第 1 主表面は、少なくともパターン転写精度、及び位置精度を得る観点から高平坦度となるように表面加工されている。EUV 露光の場合、基板 10 の転写パターンが形成される側の主表面の $132 \text{ mm} \times 132 \text{ mm}$ の領域において、平坦度が $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.03 \mu\text{m}$ 以下である。また、第 1 主表面の反対側の第 2 主表面は、露光装置にセットするときに静電チャックされる面である。第 2 主表面は、 $132 \text{ mm} \times 132 \text{ mm}$ の領域において、平坦度が $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.03 \mu\text{m}$ 以下である。なお、反射型マスクブランク 30 における第 2 主表面側の平坦度は、 $142 \text{ mm} \times 142 \text{ mm}$ の領域において、平坦度が $1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましくより好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以下である。

[0055] また、基板 10 の表面平滑度の高さも極めて重要な項目である。転写用の吸収体パターン 24a が形成される第 1 主表面の表面粗さは、二乗平均平方根粗さ (RMS) で 0.1 nm 以下であることが好ましい。なお、表面平滑度は、原子間力顕微鏡で測定することができる。

[0056] 更に、基板 10 は、その上に形成される膜 (多層反射膜 21 など) の膜応力による変形を防止するために、高い剛性を有していることが好ましい。特に、基板 10 は、 65 GPa 以上の高いヤング率を有していることが好まし

い。

[0057] 本発明の多層反射膜付き基板 20 は、基板 10 の表面に接して下地膜を有することができる。下地膜は、基板 10 と多層反射膜 21 との間に形成される薄膜である。下地膜を有することにより、電子線によるマスクパターン欠陥検査時のチャージアップを防止するとともに、多層反射膜 21 の位相欠陥が少なく、高い表面平滑性を得ることができる。

[0058] 下地膜の材料として、ルテニウム又はタンタルを主成分として含む材料が好ましく用いられる。例えば、Ru 金属単体、Ta 金属単体でも良いし、Ru 又は Ta にチタン (Ti)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、ジルコニウム (Zr)、イットリウム (Y)、ホウ素 (B)、ランタン (La)、コバルト (Co)、及び／又はレニウム (Re) 等の金属を含有した Ru 合金又は Ta 合金であっても良い。下地膜の膜厚は、裏面導電膜 23 の所定の光の透過率に対して悪影響を与えない範囲とすることができる。下地膜の膜厚は、例えば 1 nm ～ 10 nm の範囲であることができる。

[0059] [多層反射膜付き基板 20]

次に、本発明の導電膜付き基板 50 及び反射型マスクブランク 30 に用いることのできる多層反射膜付き基板 20 について以下に説明する。

[0060] 図 2 は、本発明の裏面導電膜 23 及び反射型マスクブランク 30 に用いることのできる多層反射膜付き基板 20 の一例を示す模式図である。また、図 3 に、本発明の多層反射膜付き基板 20 の別の一例の模式図を示す。図 3 に示すように、多層反射膜付き基板 20 が所定の裏面導電膜 23 を有する場合には、この多層反射膜付き基板 20 は、本発明の裏面導電膜 23 の一種である。本明細書では、図 2 及び図 3 の両方に示す多層反射膜付き基板 20 を、本実施形態の多層反射膜付き基板 20 という。

[0061] <多層反射膜 21>

本実施形態の多層反射膜付き基板 20 は、裏面導電膜 23 が形成される側とは反対側の主表面上に、高屈折率層と低屈折率層とを交互に積層した多層反射膜 21 が形成されている。本実施形態の多層反射膜付き基板 20 は、所

定の多層反射膜 2 1 を有することにより、所定の波長の E U V 光を反射することができる。

[0062] なお、図 2 に示すように、本発明では、裏面導電膜 2 3 を形成する前に多層反射膜 2 1 を形成することができる。また、図 1 に示すように裏面導電膜 2 3 を形成し、その後、図 3 に示すように多層反射膜 2 1 を形成してもよい。

[0063] 多層反射膜 2 1 は、反射型マスク 4 0 において、E U V 光を反射する機能を付与するものである。多層反射膜 2 1 は、屈折率の異なる元素を主成分とする各層が周期的に積層された多層膜の構成を有する。

[0064] 一般的に、多層反射膜 2 1 として、高屈折率材料である軽元素又はその化合物の薄膜（高屈折率層）と、低屈折率材料である重元素又はその化合物の薄膜（低屈折率層）とが交互に 4 0 から 6 0 周期程度積層された多層膜が用いられる。多層膜は、基板 1 0 側から高屈折率層と低屈折率層をこの順に積層した高屈折率層／低屈折率層の積層構造を 1 周期として複数周期積層してもよいし、基板 1 0 側から低屈折率層と高屈折率層をこの順に積層した低屈折率層／高屈折率層の積層構造を 1 周期として複数周期積層してもよい。なお、多層反射膜 2 1 の最表面の層（即ち多層反射膜 2 1 の基板 1 0 と反対側の表面層）は、高屈折率層であることが好ましい。上述の多層膜において、基板 1 0 に、高屈折率層と低屈折率層をこの順に積層した積層構造（高屈折率層／低屈折率層）を 1 周期として複数周期積層する場合、最上層が低屈折率層となる。多層反射膜 2 1 の最表面の低屈折率層は、容易に酸化されてしまうので、多層反射膜 2 1 の反射率が減少する。反射率の減少を避けるため、最上層の低屈折率層上に、高屈折率層を更に形成して多層反射膜 2 1 とすることが好ましい。一方、上述の多層膜において、基板 1 0 に、低屈折率層と高屈折率層をこの順に積層した積層構造（低屈折率層／高屈折率層）を 1 周期として、複数周期積層する場合は、最上層が高屈折率層となる。この場合には、高屈折率層を更に形成する必要がない。

[0065] 本実施形態において、高屈折率層としては、ケイ素（S i）を含む層が採

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

[0066] 上述の多層反射膜21の単独での反射率は通常65%以上であり、上限は通常73%である。なお、多層反射膜21の各構成層の厚さ、及び周期は、露光波長により適宜選択することができ、例えばブラッグ反射の法則を満たすように選択することができる。多層反射膜21において、高屈折率層及び低屈折率層はそれぞれ複数存在する。複数の高屈折率層の厚さが同じである必要はなく、複数の低屈折率層の厚さが同じである必要はない。また、多層反射膜21の最表面のS i層の膜厚は、反射率を低下させない範囲で調整することができる。最表面のS i（高屈折率層）の膜厚は、3nmから10nmとすることができる。

[0067] 多層反射膜21の形成方法は、公知である。例えばイオンビームスパッタリング法により、多層反射膜21の各層を成膜することで形成できる。上述したMo/S i周期多層膜の場合、例えばイオンビームスパッタリング法により、まずS iターゲットを用いて厚さ4nm程度のS i膜を基板10の上

に成膜し、その後Moターゲットを用いて厚さ3nm程度のMo膜を成膜する。このSi膜/Mo膜を1周期として、40から60周期積層して、多層反射膜21を形成する（最表面の層はSi層とする）。また、多層反射膜21の成膜の際に、イオン源からクリプトン（Kr）イオン粒子を供給して、イオンビームスパッタリングを行うことにより多層反射膜21を形成することが好ましい。

[0068] <保護膜22>

本実施形態の多層反射膜付き基板20は、マスクブランク用多層膜26が、多層反射膜21の表面のうち、マスクブランク用基板10とは反対側の表面に接して配置される保護膜22を更に含むことが好ましい。

[0069] 保護膜22は、後述する反射型マスク40の製造工程におけるドライエッチングや洗浄から多層反射膜21を保護するために、多層反射膜21の上に形成される。また、電子線（EB）を用いた吸収体パターン24aの黒欠陥修正の際に、保護膜22によって多層反射膜21を保護することができる。保護膜22を、3層以上の積層構造とすることができる。例えば、保護膜22の最下層と最上層を、上記Ruを含有する物質からなる層とし、最下層と最上層との間に、Ru以外の金属、又はRu以外の金属の合金を介在させた構造とすることができる。保護膜22の材料は、例えば、ルテニウムを主成分として含む材料により構成される。ルテニウムを主成分として含む材料としては、Ru金属単体、又はRuにチタン（Ti）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）、ホウ素（B）、ランタン（La）、コバルト（Co）、及び／又はレニウム（Re）などの金属を含有したRu合金を用いることができる。また、これらの保護膜22の材料は、窒素を更に含むことができる。保護膜22は、Cl系ガスのドライエッチングで吸収体膜24をパターンニングする場合に有効である。

[0070] 保護膜22の材料としてRu合金を用いる場合、Ru合金のRu含有比率は50原子%以上100原子%未満、好ましくは80原子%以上100原子%未満、更に好ましくは95原子%以上100原子%未満である。特に、R

u合金のRu含有比率が95原子%以上100原子%未満の場合には、保護膜22への多層反射膜21を構成する元素（ケイ素）の拡散を抑えつつ、EUV光の反射率を十分確保することができる。更にこの保護膜22は、マスク洗浄耐性、吸収体膜24をエッチング加工したときのエッチングストップパ機能、及び多層反射膜21の経時変化防止のための保護機能を兼ね備えることが可能となる。

[0071] EUVリソグラフィーの場合、露光光に対して透明な物質が少ないので、マスクパターン面への異物付着を防止するEUVペリクルが技術的に簡単ではない。このことから、ペリクルを用いないペリクルレス運用が主流となっている。また、EUVリソグラフィーの場合、EUV露光によってマスクにカーボン膜が堆積したり、酸化膜が成長したりするといった露光コンタミネーションが起こる。そのため、EUV反射型マスク40を半導体装置の製造に使用している段階で、度々洗浄を行ってマスク上の異物及びコンタミネーションを除去する必要がある。このため、EUV反射型マスク40では、光リソグラフィー用の透過型マスクに比べて桁違いのマスク洗浄耐性が要求されている。Tiを含有したRu系の保護膜22を用いると、硫酸、硫酸過水（SPM）、アンモニア、アンモニア過水（APM）、OHラジカル洗浄水及び濃度が10ppm以下のオゾン水などの洗浄液に対する洗浄耐性を特に高くすることができる。そのため、EUV反射型マスク40に対するマスク洗浄耐性の要求を満たすことが可能となる。

[0072] 保護膜22の厚さは、その保護膜22としての機能を果たすことができる限り特に制限されない。EUV光の反射率の観点から、保護膜22の厚さは、好ましくは、1.0nmから8.0nm、より好ましくは、1.5nmから6.0nmである。

[0073] 保護膜22の形成方法としては、公知の膜形成方法と同様のものを特に制限なく採用することができる。保護膜22の形成方法の具体例としては、スパッタリング法及びイオンビームスパッタリング法が挙げられる。

[0074] [導電膜付き基板50]

次に、本発明の導電膜付き基板 50 について、説明する。図 2 に示す多層反射膜付き基板 20 において、基板 10 の多層反射膜 21 と接する面と反対側の面に、所定の裏面導電膜 23 を形成することによって、図 3 に示すような本発明の導電膜付き基板 50 を得ることができる。なお、本発明の導電膜付き基板 50 は、必ずしも多層反射膜 21 を有する必要はない。図 1 に示すように、マスクブランク用基板 10 の主表面上の一方の表面に、所定の裏面導電膜 23 を形成することによって、本発明の導電膜付き基板 50 を得ることもできる。

[0075] 本発明の導電膜付き基板 50 は、リソグラフィーに使用されるマスクブランク用基板 10 の主表面上の一方の表面（裏面）に、導電膜 23（裏面導電膜 23）が形成される。図 7 に示すように、導電膜 23 は、基板側に設けられた透明導電層 23a と、透明導電層 23a の上に設けられた上層 23b とを含む。導電膜 23 は、波長 532 nm の光における透過率が 10% 以上である。上層 23b は、タンタル（Ta）及びホウ素（B）を含む材料からなり、前記上層の膜厚が 0.5 nm 以上 10 nm 未満である。なお、上層 23b は、導電膜 23 を構成する膜のうち、マスクブランク用基板 10 から、より離れる方向に配置される膜である。

[0076] 本発明の導電膜付き基板 50 の導電膜 23 は、基板 10 側に設けられた透明導電層 23a を含む。透明導電層 23a の材料は、532 nm の波長の光に対する透過率が所定の値であり、所定の電気伝導度を有する材料であれば、どのような材料でも良い。

[0077] 透明導電層 23a の材料としては、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、フッ素ドープ酸化錫（FTO）、アルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）又はアンチモンドープ酸化錫（ATO）などの透明導電膜の材料を用いることが好ましい。透明導電層 23a の膜厚を 50 nm 以上とすることにより、静電チャック用の裏面導電膜 23 に求められる電気的特性（シート抵抗）を $100 \Omega/\square$ (Ω/square) 以下とすることができる。例えば、膜厚 100 nm の ITO 膜は、532 nm の波長の光に対する透過率は約 79.1% であ

り、シート抵抗は $50\ \Omega/\square$ である。

[0078] 本発明の導電膜付き基板50は、透明導電層23aは、チタン（Ti）及び窒素（N）を含む材料からなることが好ましい。本発明の導電膜付き基板50では、透明導電層23aが、チタン及び窒素を含む材料からなることにより、適切な透過率及び導電性を有する透明導電層23aを得ることができる。

[0079] 透明導電層23aが、チタン及び窒素を含む材料からなる場合には、チタン及び窒素を含む材料中の、チタン及び窒素の合計含有量は95原子%以上であることが好ましい。また、チタン及び窒素を含む材料は、化学量論的組成の窒化チタンよりもチタンを多く含むことが好ましい。すなわち、透明導電層23aの材料中のチタンの原子%、及び窒素の原子%の比（窒素の原子%/チタンの原子%）は、1未満であり、0.95以下であることが好ましく、0.9以下であることがより好ましい。透明導電層23aの材料がチタンを比較的多く含むことにより、透明導電層23aの材料の電気伝導度を高くすることができる。そのため、透明導電層23aのシート抵抗を低くすることができる。

[0080] チタン及び窒素を含む材料で形成された透明導電層23aは、表面酸化の影響がある表層を除き、チタン及び窒素の濃度が均一である均一膜であることができる。また、透明導電層23a中のチタン及び／又は窒素の濃度が、透明導電層23aの厚さ方向に沿って変化するようにした組成傾斜膜とすることができる。

[0081] 透明導電層23aを形成するためのチタン及び窒素を含む材料は、本発明の効果を損なわない範囲で、チタン以外の金属を更に含むことができる。チタン以外の金属としては、導電性の高い金属であるAg、Au、Cu、Al、Mg、W及びCoなどを挙げることができる。透明導電層23aを形成するためのチタン及び窒素を含む材料は、窒素以外の非金属（例えば、酸素及びホウ素等）を含まないことが好ましい。特に、材料がホウ素を含有すると、透過率及び導電率が共に低下する。したがって、透明導電層23aを形成

するためのチタン及び窒素を含む材料には、ホウ素を含まないことが好ましい。

- [0082] チタン及び窒素を含む材料の透明導電層 23 a は、X線回折による回折ピークの強度において、TiN (200) の回折ピークの強度の値 $I_{(200)}$ を、TiN (200) の回折ピークの強度の値 $I_{(200)}$ 、及びTiN (111) の回折ピークの強度の値 $I_{(111)}$ の合計の値で除した割合 (I_r) が、0.4 以上であることが好ましく、0.5 以上がより好ましく、0.7 以上が更に好ましい。割合 (I_r) は、次式により求めることができる。

$$I_r = I_{(200)} / [I_{(200)} + I_{(111)}]$$

- [0083] チタン及び窒素を含む材料において、チタンの含有量が増加すると、TiN (111) の回折ピークの強度の値に比べて、TiN (200) の回折ピークの強度の値が増加する。TiN (200) の回折ピークの強度の値の比が所定の比以上であることにより、透明導電層 23 a 中のチタン含有量が望ましい値であるといえる。なお、「回折ピークの強度」とは、X線回折の測定の際の、所定の結晶面からの回折ピークに対応する回折X線の強度のことである。回折ピークの強度は、所定の回折ピークの面積に比例する値である。所定の回折ピークの面積の測定のためには、所定のバックグラウンドを差し引く等の処理をすることができる。なお、TiN (200) 及びTiN (111) の回折ピークの強度は、次のようにして測定することができる。すなわち、X線回折装置SmartLab (リガク社製) を用いて、電圧 45 kV、電流 200 mA により発生した Cu K α の特性X線を試料に照射し、回折X線の強度及び回折角度 (2θ) を測定することにより、所定の結晶面に対応する回折X線の回折ピークを得ることができる。回折ピークの強度は、所定のピークの面積を測定することにより行うことができる。その際に、測定装置付属のソフトウェアを用いて、所定のバックグラウンドを差し引く等の処理をすることができる。

- [0084] チタン及び窒素を含む材料の透明導電層 23 a の膜厚は、8 nm 以上 16 nm 以下であることが好ましく、10 nm 以上 16 nm 以下であることがよ

り好ましく、10 nm以上14 nm以下であることがさらに好ましい。チタン及び窒素を含む材料の透明導電層23aが所定の膜厚であることにより、より適切な透過率及び導電性を有する透明導電層23aを得ることができる。チタン及び窒素を含む材料の透明導電層23aの膜厚が13 nm以下の場合には、膜応力による基板の変形量(CTIR)が 350 ± 150 nmの範囲になるので、好ましい。

[0085] また、透過率及び電気伝導度の高い透明導電層23aの材料としては、少なくとも1つの金属を含む材料を用いることができる。透明導電層23aの材料として用いることのできる金属は、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、アルミニウム(Al)、金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)、チタン(Ti)、タングステン(W)、インジウム(In)、白金(Pt)、モリブデン(Mo)、ロジウム(Rh)、及び亜鉛(Zn)から選択される少なくとも1つであることができる。

[0086] また、所望の透過率及び電気的特性を満たす範囲内で、これらの金属にホウ素、窒素、酸素、炭素の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。金属材料の透明導電層23aは、ITO等の透明導電膜と比較して電気伝導度が高いため、薄膜化が可能となる。金属材料の透明導電層23a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、金属材料の透明導電層23aの膜厚は2 nm以上が好ましい。例えば、膜厚10.1 nmのPt膜は、532 nmの波長の光に対する透過率は20.3%であり、シート抵抗は $25.3 \Omega/\square$ である。

[0087] 透明導電層23aの膜厚は、波長532 nmの光における透過率及び電気伝導度との関係で、適切な膜厚を選択することができる。例えば、材料の電気伝導度が高ければ、薄い膜厚にすることができ、透過率を高くすることができる。一般的には、本発明の導電膜付き基板50の透明導電層23aの膜厚は、6 nm以上30 nm以下であることが好ましい。透明導電層23aが

所定の膜厚であることにより、より適切な透過率及び導電性を有する透明導電層 23 a を得ることができる。

[0088] 次に、導電膜付き基板 50 の裏面導電膜 23 の上層 23 b について説明する。

[0089] 図 7 に示すように、本発明の導電膜付き基板 50 の導電膜 23 は、透明導電層 23 a の基板 10 側とは反対側に設けられた上層 23 b を含む。裏面導電膜 23 が上層 23 b を含むことにより、裏面導電膜 23 の機械強度を高くすることができる。

[0090] 本発明の導電膜付き基板 50 では、導電膜 23 の上層 23 b が、透明導電層 23 a よりも膜厚が小さいことが好ましい。本発明の導電膜付き基板 50 では、上層 23 b の膜厚が透明導電層 23 a より薄いことにより、レーザービーム等を基板 10 に照射して反射型マスク 40 の位置ずれを補正する際に、上層 23 b でのレーザービームの吸収を低減することができる。

[0091] 裏面導電膜 23 の上層 23 b は、タンタル (Ta) 及びホウ素 (B) を含む材料からなる。裏面導電膜 23 が Ta B 膜の上層 23 b を含むことにより、裏面導電膜 23 の機械強度をより高くすることができる。

[0092] 透明導電層 23 a の表面の表面粗さが粗い場合、透明導電層 23 a の上に Ta B 膜の上層 23 b を成膜することにより、表面が平滑になるという効果が得られる。例えば、TiN 膜を裏面導電膜 23 として用いた場合、TiN 膜は結晶構造のため、表面粗さが大きくなる傾向にある。Ta B 膜はアモルファスのため、TiN 膜の上に成膜することにより、裏面導電膜 23 の表面粗さを小さくすることが可能である。

[0093] また、Ta B 膜は酸に対して難溶性なので、酸を用いた洗浄に対して、洗浄耐性がある。そのため、上層 23 b として Ta B 膜を用いることにより、透明導電層 23 a が、酸に対して可溶である場合でも、洗浄耐性のある反射型マスク 40 を得ることができる。

[0094] 更に、Ta B 膜は、基板 10 の主表面における透明導電層 23 a の形成領域よりも広い領域に形成されていることが好ましい。透明導電層 23 a の側

壁がT a B膜で覆われ、透明導電層2 3 aの材料が露出しないため、より洗浄耐性に優れた反射型マスク4 0を得ることが可能となる。

[0095] 上層2 3 bは、成膜時等において不可避免的に混入し存在する場合を除き、窒素及び酸素を含有しないことが好ましい。T a B含む膜を成膜する際、膜の組成がT a及びBの2種類のみを含む材料である方が、窒素及び／又は酸素を更に含む材料より、適切な膜厚及び組成にするための成膜条件の制御が容易であるためである。したがって、上層2 3 bは、窒素及び酸素を含有しないことが好ましい。

[0096] 裏面導電膜2 3の上層2 3 bの膜厚は、0. 5 n m以上であれば後述のクラック発生荷重の値で5 0 0 m Nより大きくすることができるため好ましく、1. 5 n m以上であればクラック発生荷重の値で1 0 0 0 m Nより大きくすることができるためより好ましい。また、上層2 3 bの膜厚は、1 0 n m未満であることが好ましく、5. 5 n m以下であることがより好ましい。上層2 3 bの膜厚が、所定の膜厚より薄い場合には、所望の機械強度を得ることが困難になる。上層2 3 bの膜厚が、所定の膜厚より厚い場合には、裏面導電膜2 3の所定の波長の光の透過率が低下するため、所定の透過率を得ることが困難になる。

[0097] 透明導電層2 3 aの機械強度が不十分な場合でも、T a B膜からなる上層2 3 bの膜厚を上記の範囲とすることにより、裏面導電膜2 3に要求される機械強度を得ることが可能となる。

[0098] 透明導電層2 3 a及び上層2 3 bを含む裏面導電膜2 3の膜厚は、1 0 n m以上2 2 n m以下であることが好ましく、1 2 n m以上1 6 n m以下であることがより好ましい。

[0099] 透明導電層2 3 a及び上層2 3 bを含む裏面導電膜2 3の波長5 3 2 n mの透過率は、1 0 %以上であり、2 0 %以上が好ましく、2 5 %以上がより好ましい。波長6 3 2 n mの透過率は、2 5 %以上であることが好ましい。導電膜付き基板5 0の裏面導電膜2 3の所定の波長の光の透過率が所定の範囲であることにより、反射型マスク4 0の位置ずれをレーザビーム等により

裏面側から補正することのできる反射型マスク40を得ることができる。

- [0100] なお、本明細書において、透過率は、導電膜23を備えた導電膜付き基板50に対して、導電膜23側から波長532nm又は632nmの光を照射して、導電膜23及び基板10を透過した透過光を測定することにより得られたものである。
- [0101] 透明導電層23a及び上層23bを含む導電膜23のシート抵抗は、210Ω/□以下であることが好ましく、150Ω/□以下であることがより好ましく、130Ω/□以下であることがさらに好ましい。シート抵抗が所定の範囲であることにより、静電チャック用の導電膜23として求められる電気的特性を満足することができる。導電膜23のシート抵抗は、透明導電層23a及び上層23bの組成及び膜厚を調整することにより制御することができる。
- [0102] 透明導電層23a及び上層23bを含む導電膜23の表面粗さ（上層23bの表面粗さ）は、10μm×10μmの領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる二乗平均平方根粗さ（Rms）は、0.6nm以下が好ましく、0.3nm以下とすることがより好ましい。導電膜23の表面が所定の二乗平均平方根粗さ（Rms）であることにより、静電チャックと導電膜23との擦れによるパーティクルの発生を防止することができる。
- [0103] 透明導電層23a及び上層23bを含む導電膜23の表面（上層23bの表面）の表面形状は、凸形状で、132mm×132mmの領域における膜応力による基板の変形量（CTIR）は、好ましくは350nm±300nmの範囲内、より好ましくは350nm±150nmの範囲内である。
- [0104] 透明導電層23a及び上層23bを含む導電膜23の機械強度は、導電膜付き基板50のクラック発生荷重を測定することにより評価することができる。例えば、生産効率を上げるために、反射型マスクを搭載するステージの移動速度を速くする場合には、導電膜23への負荷が大きくなるため、導電膜23の機械強度をより高くする必要がある。機械強度は、クラック発生荷重の値で500mNより大きいことが好ましく、700mNより大きいこと

がより好ましく、1000 mNより大きいことがさらに好ましく、1300 mNより大きいことがなお好ましく、2000 mNより大きいことが特に好ましい。クラック発生荷重が所定の範囲であることにより、裏面導電膜23は、静電チャック用の導電膜23として求められる機械強度を有するといえる。クラック発生荷重の測定方法については、後述する。

[0105] 裏面導電膜23の形成方法は公知である。裏面導電膜23は、例えば、マグネトロンスパッタリング法、又はイオンビームスパッタリング法により、所定の金属又は合金のターゲットを使用して形成することができる。例えば、TiN膜の透明導電層23aを形成する場合には、Tiのターゲットを使用し、スパッタリング用のガスとして、Arガス及びN₂ガスを導入する。成膜の際のArガスとN₂ガスとの流量比を調整し、低圧成膜することにより、窒化度の低いTiN膜を得ることができる。また、透明導電層23a及び上層23bを低圧成膜することにより、基板との付着力を大きくして、クラック発生荷重を大きくすることが可能となる。

[0106] 裏面導電膜23の透明導電層23a及び上層23bを形成方法は、具体的には、透明導電層23a又は上層23bを形成するための基板10の被成膜面を上方に向けて、基板10を水平面上で回転させ、基板10の中心軸と、スパッタリングターゲットの中心を通り基板10の中心軸とは平行な直線とがずれた位置で、被成膜面に対してスパッタリングターゲットを、所定の角度となるように傾斜させて、透明導電層23a又は上層23bを成膜することが好ましい。スパッタリングターゲット及び基板10を、このような配置にして、対向したスパッタリングターゲットをスパッタリングすることによって透明導電層23a又は上層23bを成膜することができる。所定の角度は、スパッタリングターゲットの傾斜角度が5度以上30度以下の角度であることが好ましい。またスパッタリング成膜中のガス圧は、0.03 Pa以上0.1 Pa以下であることが好ましい。このような方法によって透明導電層23a又は上層23bを成膜することにより、静電チャック用の導電膜23として求められる機械強度を有する裏面導電膜23を得ることができる。

[0107] 本発明の導電膜付き基板50を用いて反射型マスク40を製造することができる。本発明の導電膜付き基板50の導電膜23は、波長532nmのレーザービーム等を透過することが可能である。また、本発明の導電膜付き基板50に配置される裏面導電膜23は、所定の上層23bを含むことにより、機械強度が高い。そのため、本発明によれば、裏面導電膜23の機械強度が高く、かつ反射型マスク40の位置ずれをレーザービーム等により裏面側から補正することのできる反射型マスク40を製造するための導電膜付き基板50を得ることができる。

[0108] [反射型マスクブランク30]

次に、本発明の反射型マスクブランク30について説明する。図4は、本発明の反射型マスクブランク30の一例を示す模式図である。本発明の反射型マスクブランク30は、上述の多層反射膜付き基板20の多層反射膜21の上、又は保護膜22の上に、吸収体膜24を形成した構造を有する。反射型マスクブランク30は、吸収体膜24の上に更にエッチングマスク膜25及び／又はレジスト膜32を有することができる（図8（a）参照）。

[0109] <吸収体膜24>

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

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

[0110] 吸収体膜 24 は単層の膜であっても良いし、複数の膜（例えば、下層吸収体膜及び上層吸収体膜）からなる多層膜であっても良い。単層膜の場合は、マスクブランク製造時の工程数を削減できて生産効率が上がるという特徴がある。多層膜の場合には、上層吸収体膜が、光を用いたマスクパターン欠陥検査時の反射防止膜になるように、その光学定数と膜厚を適当に設定することができる。このことにより、光を用いたマスクパターン欠陥検査時の検査感度が向上する。また、上層吸収体膜に酸化耐性が向上する酸素（O）及び窒素（N）等が添加された膜を用いると、経時安定性が向上する。このように、吸収体膜 24 を多層膜にすることによって様々な機能を付加させることが可能となる。吸収体膜 24 が位相シフト機能を有する吸収体膜 24 の場合には、多層膜にすることによって光学面での調整の範囲を大きくすることができるので、所望の反射率を得ることが容易になる。

[0111] 吸収体膜 24 の材料としては、EUV 光を吸収する機能を有し、エッチング等により加工が可能（好ましくは塩素（Cl）やフッ素（F）系ガスのドライエッチングでエッチング可能）である限り、特に限定されない。そのような機能を有するものとして、タンタル（Ta）単体又は Ta を含む材料を好ましく用いることができる。

[0112] Ta を含む材料としては、例えば、Ta と B を含む材料、Ta と N を含む材料、Ta と B と、O 及び N のうち少なくとも 1 つを含む材料、Ta と Si を含む材料、Ta と Si と N を含む材料、Ta と Ge を含む材料、Ta と

GeとNを含む材料、TaとPdを含む材料、TaとRuを含む材料、及びTaとTiを含む材料等を挙げることができる。

[0113] 吸収体膜24は、例えば、Ni単体、Niを含む材料、Cr単体、Crを含む材料、Ru単体、Ruを含む材料、Pd単体、Pdを含む材料、Mo単体、及び、Moを含有する材料からなる群から選択される少なくとも1つを含む材料により形成することができる。

[0114] EUV光の吸収を適切に行うために、吸収体膜24の厚さは、好ましくは、30nm～100nmである。

[0115] 吸収体膜24は、公知の方法、例えば、マグネトロンスパッタリング法や、イオンビームスパッタリング法などによって形成することができる。

[0116] <エッチングマスク膜25>

吸収体膜24の上にはエッチングマスク膜25を形成してもよい。エッチングマスク膜25の材料としては、エッチングマスク膜25に対する吸収体膜24のエッチング選択比が高い材料を用いる。ここで、「Aに対するBのエッチング選択比」とは、エッチングを行いたくない層（マスクとなる層）であるAとエッチングを行いたい層であるBとのエッチングレートの比をいう。具体的には「Aに対するBのエッチング選択比＝Bのエッチング速度／Aのエッチング速度」の式によって特定される。また、「選択比が高い」とは、比較対象に対して、上記定義の選択比の値が大きいことをいう。エッチングマスク膜25に対する吸収体膜24のエッチング選択比は、1.5以上が好ましく、3以上が更に好ましい。

[0117] エッチングマスク膜25に対する吸収体膜24のエッチング選択比が高い材料としては、クロム及びクロム化合物の材料が挙げられる。したがって、吸収体膜24をフッ素系ガスでエッチングする場合には、クロム及びクロム化合物の材料を使用することができる。クロム化合物としては、Crと、N、O、C及びHから選ばれる少なくとも一つの元素とを含む材料が挙げられる。また、吸収体膜24を、実質的に酸素を含まない塩素系ガスでエッチングする場合には、ケイ素及びケイ素化合物の材料を使用することができる。

ケイ素化合物としては、Siと、N、O、C及びHから選ばれる少なくとも一つの元素とを含む材料、並びにケイ素及びケイ素化合物に金属を含む金属ケイ素（金属シリサイド）、及び金属ケイ素化合物（金属シリサイド化合物）などの材料が挙げられる。金属ケイ素化合物としては、金属と、Siと、N、O、C及びHから選ばれる少なくとも一つの元素とを含む材料が挙げられる。

[0118] エッチングマスク膜25の膜厚は、転写パターンを精度よく吸収体膜24に形成するエッチングマスクとしての機能を得る観点から、3nm以上であることが望ましい。また、エッチングマスク膜25の膜厚は、レジスト膜32の膜厚を薄くする観点から、15nm以下であることが望ましい。

[0119] [反射型マスク40]

次に、本発明の一実施形態に係る反射型マスク40について以下に説明する。図5は、本実施形態の反射型マスク40を示す模式図である。

[0120] 本発明の反射型マスク40は、上記の反射型マスクブランク30における吸収体膜24をパターンニングして、多層反射膜21の上、又は保護膜22の上に吸収体パターン24aを形成した構造である。本実施形態の反射型マスク40は、EUV光等の露光光で露光すると、反射型マスク40の表面で吸収体膜24のある部分では露光光が吸収され、それ以外の吸収体膜24を除去した部分では露出した保護膜22及び多層反射膜21で露光光が反射されることにより、リソグラフィー用の反射型マスク40として使用することができる。

[0121] 本発明の反射型マスク40によれば、多層反射膜21上（又は保護膜22上）に吸収体パターン24aを有することにより、EUV光を用いて所定のパターンを被転写体に転写することができる。

[0122] 本発明の反射型マスク40は、所定の波長の透過率が所定の値以上であるため、特許文献3（特許第5883249号公報）に記載の方法によって、レーザビーム等により本発明の反射型マスク40の位置ずれを補正することができる。そのため、本発明の反射型マスク40は、高精度の転写パターン

を有することができるといえる。

[0123] [半導体装置の製造方法]

以上説明した反射型マスク40と、露光装置を使用したリソグラフィープロセスにより、半導体基板等の被転写体上に形成されたレジスト膜32に、反射型マスク40の吸収体パターン24aに基づく回路パターン等の転写パターンを転写し、その他種々の工程を経ることで、半導体基板等の被転写体上に種々の転写パターン等が形成された半導体装置を製造することができる。

[0124] すなわち、本発明は、上述の反射型マスク40を用いて、露光装置を使用したリソグラフィープロセスを行い、被転写体上に転写パターンを形成する工程を有する半導体装置の製造方法である。

[0125] 本発明の半導体装置の製造方法によれば、特許文献3（特許第5883249号公報）に記載の方法によって、反射型マスク40位置ずれをレーザービーム等により裏面側から補正することのできる反射型マスク40を、半導体装置の製造のために用いることができる。そのため、本発明の反射型マスク40を、半導体装置の製造のために用いる場合には、微細でかつ高精度の転写パターンを有する半導体装置を製造することができるといえる。

実施例

[0126] 以下、実施例について図面を参照しつつ説明する。

[0127] まず、実施例及び比較例の導電膜付き基板50について説明する。

[0128] 実施例及び比較例の導電膜付き基板50を製造するための基板10は、次のように用意した。すなわち、第1主表面及び第2主表面の両主表面が研磨された6025サイズ（約152mm×152mm×6.35mm）の低熱膨張ガラス基板であるSiO₂-TiO₂系ガラス基板を準備し基板10とした。平坦で平滑な主表面となるように、粗研磨加工工程、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。

[0129] SiO₂-TiO₂系ガラス基板10の第2主表面（裏面）に、TiN膜からなる透明導電層23aをマグネトロンスパッタリング（反応性スパッタリ

ング) 法により下記の条件にて形成した。表 1 に、試料番号に対応する膜厚を示す。

ターゲット：Ti ターゲット

成膜ガス：Ar と N₂ の混合ガス雰囲気 (流量比率、Ar : N₂ = 2 : 3)

。

成膜ガス圧力：0.043 Pa

膜厚：8 nm、12 nm、又は 16 nm の 3 種類 (表 1 参照)

成膜した膜の組成：Ti : N = 54 : 46

[0130] 透明導電層 23a の表面に、TaB 膜からなる上層 23b をマグネトロンスパッタリング (反応性スパッタリング) 法により下記の条件にて形成した。表 1 に、試料番号に対応する膜厚を示す。

ターゲット：TaB ターゲット (Ta : B = 80 : 20)

成膜ガス：Xe ガス雰囲気 (流量 2.5 sccm) 。

成膜ガス圧力：0.019 Pa

成膜時の電力：1500 W

膜厚：0 nm、1 nm、2 nm、3.5 nm、4.5 nm、又は 5.5 nm の 6 種類 (表 1 参照)

[0131] 以上のようにして得られた実施例及び比較例のシート抵抗 ($\Omega/\square$)、波長 532 nm の光の透過率 (%)、波長 632 nm の光の透過率 (%)、機械強度 (クラック発生荷重、単位 mN)、表面粗さ (Rms、単位：nm)、膜応力による基板の変形量 (CTIR、nm) を、表 2 に示す。なお、CTIR の測定により、すべての試料は凸形状 (基板に対して導電膜 23 が弧の外側になる形状) であることを確認した。また、表面粗さが 0.6 nm 未満である試料については、表 2 中に「<0.6」と記載した。

[0132] 機械強度の評価のために、実施例及び比較例の導電膜付き基板 50 のクラック発生荷重を測定した。図 9 に、クラック発生荷重の測定について説明するための模式図を示す。クラック発生荷重は、次のようにして測定することができる。すなわち、クラック発生荷重測定装置 100 のステージ 104 に

、導電膜付き基板 50 を載置する。次に、圧子 102 を、導電膜付き基板 50 の導電膜 23 に接触するように配置する。圧子 102 は、所定の荷重を印加して、圧子 102 の先端を導電膜 23 に押し付けることが可能な構造である。圧子 102 の先端は、所定の曲率半径を有する形状である。次に、圧子 102 に印加する荷重を所定の速度で増加させながら、ステージ 104 を所定の速度で移動させる。導電膜付き基板 50 の導電膜 23 にクラックが発生したときの圧子 102 の荷重をクラック発生荷重とした。

[0133] クラック発生荷重の測定条件は、下記の通りである。

初期荷重：20 mN

圧子 102 の荷重の増加速度：400 mN/分

ステージ 104 の移動速度：1 mm/分

圧子 102 タイプ：Rockwell

圧子 102 の先端の曲率半径：20 μ m

[0134] 表 2 に示すように、本発明の実施例の試料は、すべて 500 mN を超えるクラック発生荷重であり、試料 2～6、9～12、15～18 は、1000 mN を超えるクラック発生荷重だった。これに対して、比較例の試料は、すべて 500 mN 以下であり、最高でも 468 mN（試料 7）だった。したがって、本発明により、裏面導電膜 23 の機械強度が高い導電膜付き基板 50 を得ることができることが明らかになった。また、試料 5、6、8～12、14～18 は、機械強度の要求を満たし、かつシート抵抗が 150 $\Omega/\square$ 以下であった。また、試料 11～18 は、機械強度の要求を満たし、かつ CTR が 350 nm $\pm$ 300 nm を満たすものであった。試料 2～6、8～10 は、機械強度の要求を満たし、かつ CTR が 350 nm $\pm$ 150 nm を満たすものであった。

[0135] 次に、実施例及び比較例の多層反射膜付き基板 20、反射型マスクブランク 30 及び反射型マスク 40 について説明する。

[0136] 上述のようにして製造された導電膜付き基板 50 の裏面導電膜 23 が形成された側と反対側の基板 10 の主表面（第 1 主表面）の上に、多層反射膜 2

1 及び保護膜 22 を形成することにより多層反射膜付き基板 20 を製造した。多層反射膜付き基板 20 の保護膜 22 の上に吸収体膜 24 を形成することにより、反射型マスクブランク 30 を製造した。具体的には、下記のようにして、多層反射膜付き基板 20 及び反射型マスクブランク 30 を製造した。

[0137] 裏面導電膜 23 が形成された側と反対側の基板 10 の主表面（第 1 主表面）の上に、多層反射膜 21 を形成した。基板 10 の上に形成される多層反射膜 21 は、波長 13.5 nm の EUV 光に適した多層反射膜 21 とするために、Mo と Si からなる周期多層反射膜 21 とした。多層反射膜 21 は、Mo ターゲットと Si ターゲットを使用し、Ar ガス雰囲気中でイオンビームスパッタリング法により基板 10 の上に Mo 層及び Si 層を交互に積層して形成した。まず、Si 膜を 4.2 nm の厚さで成膜し、続いて、Mo 膜を 2.8 nm の厚さで成膜した。これを 1 周期とし、同様に 40 周期積層し、最後に Si 膜を 4.0 nm の厚さで成膜し、多層反射膜 21 を形成した。ここでは 40 周期としたが、これに限るものではなく、例えば 60 周期でも良い。60 周期とした場合、40 周期よりも工程数は増えるが、EUV 光に対する反射率を高めることができる。

[0138] 引き続き、Ar ガス雰囲気中で、Ru ターゲットを使用したイオンビームスパッタリング法により Ru 膜からなる保護膜 22 を 2.5 nm の厚さで成膜した。

[0139] 以上のようにして、本発明の実施例及び比較例の反射型マスクブランク 30 を製造した。

[0140] 次に、DC マグネトロンスパッタリング法により、多層反射膜付き基板 20 の保護膜 22 の上に、吸収体膜 24 を形成した。吸収体膜 24 は、吸収層である TaBN 膜及び低反射層である TaBO 膜の二層からなる積層膜の吸収体膜 24 とした。上述した多層反射膜付き基板 20 の保護膜 22 表面に、DC マグネトロンスパッタリング法により、吸収層として TaBN 膜を成膜した。この TaBN 膜は、TaB 混合焼結ターゲット（Ta : B = 80 : 20、原子比）に多層反射膜付き基板 20 を対向させ、Ar ガス及び N₂ ガスの

混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリングを行った。次に、TaBN膜の上に更に、Ta、B及びOを含むTaBO膜（低反射層）を、DCマグネトロンスパッタリング法によって形成した。このTaBO膜は、TaBN膜と同様に、TaB混合焼結ターゲット（Ta：B＝80：20、原子比）に多層反射膜付き基板20を対向させ、Ar及びO₂の混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリングを行った。

[0141] TaBN膜の組成は、Ta：B：N＝74.7：12.1：13.2であり、膜厚は56nmであった。また、TaBO膜の組成はTa：B：O＝40.7：6.3：53.0であり、膜厚は14nmであった。

[0142] 以上のようにして、実施例及び比較例の反射型マスクブランク30を製造した。

[0143] 次に、上述の反射型マスクブランク30を用いて、反射型マスク40を製造した。図8は、反射型マスクブランク30から反射型マスク40を作製する工程を示す要部断面模式図である。

[0144] 上述の実施例及び比較例の反射型マスクブランク30の吸収体膜24の上に、レジスト膜32を150nmの厚さで形成したものを反射型マスクブランク30とした（図8（a））。このレジスト膜32に所望のパターンを描画（露光）し、更に現像、リンスすることによって所定のレジストパターン32aを形成した（図8（b））。次に、レジストパターン32aをマスクにして、吸収体膜24のドライエッチングを行うことで、吸収体パターン24aを形成した（図8（c））。なお、吸収体膜24がTaBN膜である場合には、Cl₂及びHeの混合ガスによりドライエッチングすることができる。また、吸収体膜24がTaBN膜及びTaBO膜の二層からなる積層膜である場合には、塩素（Cl₂）及び酸素（O₂）の混合ガス（塩素（Cl₂）及び酸素（O₂）の混合比（流量比）は8：2）によりドライエッチングすることができる。

[0145] その後、レジストパターン32aをアッシング、又はレジスト剥離液などで除去した。最後に純水（DIW）を用いたウェット洗浄を行って、反射型

マスク４０を製造した（図８（ｄ））。なお、必要に応じてウェット洗浄後マスク欠陥検査を行い、マスク欠陥修正を適宜行うことができる。

[0146] 上述の実施例及び比較例の導電膜付き基板５０の評価で述べたように、本発明の実施例の導電膜２３は、波長５３２ｎｍの光の透過率が１０％以上なので、特許文献３（特許第５８８３２４９号公報）に記載のように、レーザビーム等により反射型マスク４０の位置ずれを補正することができる。そのため、本発明の反射型マスク４０を、半導体装置の製造のために用いる場合には、微細でかつ高精度の転写パターンを有する半導体装置を製造することができるといえる。

[0147] 上述の実施例及び比較例の導電膜付き基板５０の評価で述べたように、本発明の実施例の導電膜２３は、機械強度に優れている。したがって、本発明の反射型マスク４０の導電膜２３も、機械強度に優れている。また、裏面導電膜２３の機械強度が高く、かつ反射型マスク４０の位置ずれをレーザビーム等により裏面側から補正することのできる反射型マスク４０を、半導体装置の製造のために用いることができるので、微細でかつ高精度の転写パターンを有する半導体装置を製造することができる。

[0148] 本実施例で作製した反射型マスク４０をＥＵＶ露光装置にセットし、半導体基板上に被加工膜とレジスト膜３２が形成されたウエハに対してＥＵＶ露光を行った。そして、この露光済レジスト膜３２を現像することによって、被加工膜が形成された半導体基板上にレジストパターン３２ａを形成した。

[0149] このレジストパターン３２ａをエッチングにより被加工膜に転写し、また、絶縁膜、導電膜の形成、ドーパントの導入、あるいはアニールなど種々の工程を経ることで、所望の特性を有する半導体装置を製造することができた。

[0150] [表１]

		TaB 膜厚					
		0nm	1nm	2nm	3.5nm	4.5nm	5.5nm
TiN 膜厚	8nm	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	試料 6
	12nm	試料 7	試料 8	試料 9	試料 10	試料 11	試料 12
	16nm	試料 13	試料 14	試料 15	試料 16	試料 17	試料 18

[0151] [表2]

試料 番号	シート 抵抗 ($\Omega/\square$)	532nm の 透過率 (%)	632nm の 透過率 (%)	クラック 発生荷重 (mN)	表面粗さ (Rms) (nm)	CTIR (nm)	備考
試料 1	225.8	62.4	62.6	428	0.284	340	比較例
試料 2	206.8	55.4	55.6	1260	<0.6	357	実施例
試料 3	189.4	49.0	49.2	2006	<0.6	374	実施例
試料 4	159.3	38	38.2	2192	0.213	400	実施例
試料 5	145.1	32.7	32.6	2356	0.259	418	実施例
試料 6	131.5	27.9	28.2	2553	0.253	435	実施例
試料 7	144.6	52.8	52.3	468	0.286	427	比較例
試料 8	136.9	47.3	46.9	899	<0.6	444	実施例
試料 9	130.0	42.2	41.8	1431	<0.6	462	実施例
試料 10	114	33.8	33.4	1564	0.228	488	実施例
試料 11	119.5	28.7	28.4	1681	<0.6	505	実施例
試料 12	103.7	25.3	25.2	1822	<0.6	522	実施例
試料 13	94	43.6	42.4	427	0.315	530	比較例
試料 14	90.0	39.2	38.2	705	<0.6	547	実施例
試料 15	86.3	35.2	34.3	1122	<0.6	565	実施例
試料 16	79.7	28.5	28	1226	0.306	591	実施例
試料 17	77.8	24.6	24.2	1352	<0.6	608	実施例
試料 18	73.1	21.7	21.4	1428	<0.6	625	実施例

符号の説明

- [0152] 1 0 マスクブランク用基板
- 2 0 多層反射膜付き基板
- 2 1 多層反射膜
- 2 2 保護膜
- 2 3 導電膜（裏面導電膜）
- 2 3 a 透明導電層
- 2 3 b 上層
- 2 4 吸収体膜
- 2 4 a 吸収体パターン
- 2 5 エッチングマスク膜
- 2 6 マスクブランク用多層膜
- 3 0 反射型マスクブランク
- 3 2 レジスト膜

- 3 2 a レジストパターン
- 4 0 反射型マスク
- 5 0 導電膜付き基板
- 1 0 0 クラック発生荷重測定装置
- 1 0 2 圧子
- 1 0 4 ステージ