

明 細 書

発明の名称：

マスクブランク用基板、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、マスクブランク用基板の製造方法及び多層反射膜付き基板の製造方法並びに半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高感度の欠陥検査装置を用いた欠陥検査において、基板の表面粗さに起因する疑似欠陥の検出を抑制し、異物や傷などの致命欠陥の発見を容易にすることが可能なマスクブランク用基板、当該基板から得られる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、前記マスクブランク用基板の製造方法及び前記多層反射膜付き基板の製造方法並びに前記反射型マスクを用いた半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体産業において、半導体デバイスの高集積化に伴い、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、該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] 当該反射型マスクは、基板と、当該基板上に形成された多層反射膜と、当該多層反射膜上に形成された吸収体膜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] 以上のように、リソグラフィー工程での微細化に対する要求が高まることにより、そのリソグラフィー工程での課題が顕著になりつつある。その1つが、リソグラフィー工程で用いられるマスクブランク用基板等の欠陥情報に関する問題である。

[0005] マスクブランク用基板は、近年のパターンの微細化に伴う欠陥品質の向上や、転写用マスクに求められる光学的特性の観点から、より高い平滑性を有することが要求されている。従来のマスクブランク用基板の表面加工方法としては、例えば、特許文献1～3に記載されたようなものがある。

[0006] 特許文献1には、平均一次粒子径が50nm以下のコロイダルシリカ、酸および水を含み、pHが0.5～4の範囲になるように調整してなる研磨スラリーを用いて、SiO₂を主成分とするガラス基板の表面を、原子間力顕微鏡で測定した表面粗さRmsが0.15nm以下になるように研磨する、ガラス基板の研磨方法が記載されている。

[0007] 特許文献2には、合成石英ガラス基板表面の高感度欠陥検査装置で検出される欠陥の生成を抑制するための、抑制コロイド溶液及び酸性アミノ酸を含んだ合成石英ガラス基板用の研磨剤が記載されている。

[0008] 特許文献3には、石英ガラス基板を水素ラジカルエッチング装置内に載置し、石英ガラス基板に水素ラジカルを作用させて、表面平坦度をサブナノメートルレベルで制御できるようにした、石英ガラス基板の表面平坦度を制御する方法が記載されている。

[0009] また、特許文献4には、EUVマスクブランクス用ガラス基板の製造方法において、ガラス基板表面の凹凸形状を測定し、凸部位の凸度に応じた加工条件で局所加工を施してガラス基板表面の平坦度を制御し、さらに局所加工が施されたガラス基板表面に対してEEM等の非接触研磨を実施することにより、局所加工により生じた面荒れの改善や表面欠陥の除去を行うことが記載されている。

[0010] 従来は、例えばこれらの方法によって、マスクブランク用基板を表面加工

し、その表面の平坦度を高めている。

[0011] なお、特許文献5及び6には、SiCやサファイア、GaN等の半導体基板の平坦化のために、CARE（触媒基準エッチング）を適用することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開2006-35413号公報

特許文献2：特開2009-297814号公報

特許文献3：特開2008-94649号公報

特許文献4：特許第4219718号公報

特許文献5：特許第4506399号公報

特許文献6：特開2009-117782号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] ArFエキシマレーザー、EUV光を使用したリソグラフィーにおける急速なパターンの微細化に伴い、バイナリー型マスクや位相シフト型マスクのような透過型マスク（オプティカルマスクとも言う。）や、反射型マスクであるEUVマスクの欠陥サイズ（Defect Size）も年々微細になり、このような微細欠陥を発見するために、欠陥検査で使用する検査光源波長は露光光の光源波長に近づきつつある。

[0014] 例えば、オプティカルマスクや、その原版であるマスクブランク及びサブストレートの欠陥検査装置としては、検査光源波長の短波長化が進み、その検査波長が193nmである高感度欠陥検査装置が普及しつつあり、EUVマスクや、その原版であるEUVマスクブランク及びサブストレートの欠陥検査装置としては、検査光源波長が266nm、193nm、13.5nmとする高感度欠陥検査装置が普及、又は提案されている。

[0015] ここで、従来の転写用マスクに用いられる基板の主表面は、例えば〔背景

技術]で述べた方法で表面加工されてその平坦度、表面粗さ（平滑度）が高められている。そして、その平滑度の指標としては、 Rms （二乗平均平方根粗さ）及び $Rmax$ （最大粗さ）に代表される表面粗さが使用されている。しかし、上述した高感度欠陥検査装置の検出感度が高いため、欠陥品質の向上の観点からいくら Rms 及び $Rmax$ に準拠する平滑度を高めても、基板主表面の欠陥検査を行うと疑似欠陥が検出され、欠陥検出数（欠陥検出数＝致命欠陥数＋疑似欠陥数）が多くなるという問題が生じている。

[0016] ここでいう疑似欠陥とは、パターン転写に影響しない基板表面上の許容される凹凸であって、高感度欠陥検査装置で検査した場合に、欠陥と誤判定されてしまうものをいう。欠陥検査において、このような疑似欠陥が多数検出されると、パターン転写に影響のある致命欠陥が多数の疑似欠陥に埋もれてしまい、致命欠陥を発見することができなくなる。例えば、現在普及しつつある検査光源波長が266nm、193nmあるいは13.5nmとする欠陥検査装置では、例えば132mm×132mmの測定領域において、欠陥検出数が100,000個を超えてしまい、致命欠陥の有無を検査することができない。欠陥検査における致命欠陥の看過は、その後の半導体装置の量産過程において不良を引き起こし、無用な労力と経済的な損失をまねくことになる。

[0017] そこで本発明は、種々の波長の光を使用した高感度欠陥検査機においても疑似欠陥を含む欠陥検出数が少ないために致命欠陥を確実に検出することができるマスクブランク用基板、当該基板を使用して得られる多層反射膜付き基板、反射型マスクブランク及び反射型マスク、並びに前記マスクブランク用基板の製造方法、前記多層反射膜付き基板の製造方法及び前記反射型マスクを使用した半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0018] マスクブランク用基板の表面形態は非常に微細であり、その形態を種々の波長の波に分けて把握することができ、低空間周波数、中間空間周波数及び高空間周波数の領域に分けることができる。マスクブランク用基板、特にEUV

マスクブランク用基板表面については、転写性能、欠陥検査性能等の観点から、表面形態に関する細かな仕様が決められている。

[0019] (1) 低空間周波数領域 (Low spatial frequency roughness、LSFR) . . . 形状・平坦度について、転写パターンの位置精度の視点から、 $132\text{ mm} \times 132\text{ mm}$ の測定領域において、 30 nm 以下が要求されている。

(2) 中間空間周波数領域 (Mid spatial frequency roughness、MSFR) . . . この領域におけるうねりは、パターン転写時に発生するフレアーと呼ばれる迷光によるパターンコントラストの低下が生じるため、空間波長 $2\text{ }\mu\text{ m}$ 以上 1 mm 以下において、 $200\text{ }\mu\text{ rad}$ 以下が要求されている。

(3) 高空間周波数領域 (High spatial frequency roughness、HSFR) . . . 基板上に形成される多層反射膜の反射率特性の観点から、表面粗さについてRms (二乗平均平方根粗さ) で 0.15 nm 以下が要求されている。

[0020] 従来、高平坦度、高平滑度を得るためにさまざまな加工方法が提案されてきたが、上記基板表面の表面形態 (LSFR、MSFR、HSFR) を確実に得ることができる加工方法は確立されていなかった。またこれらの表面形態と高感度欠陥検査装置による疑似欠陥を含む欠陥検出数との関連については、全く知られていなかった。

[0021] 今般本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、高感度欠陥検査装置の検査光源波長に対し、所定の空間周波数 (または空間波長) 成分の粗さが疑似欠陥を含む欠陥検出数と関連していることを見出した。そこで、基板主表面の表面上の粗さ (凹凸) 成分のうち、高感度欠陥検査装置が疑似欠陥と誤判定してしまう粗さ成分の空間周波数を特定し、該空間周波数 (MSFR及びHSFRのいずれか) における振幅強度 (パワースペクトル密度) を管理することで、欠陥検査における疑似欠陥を含む欠陥検出数を抑制することができる。

[0022] すなわち本発明は、以下の構成を有する。

(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で

あって、該マスクブランク用基板の転写パターンが形成される側の主表面における $0.14\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ の領域を白色干渉計にて、ピクセル数 640×480 で測定して得られる空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が $4 \times 10^6 \text{ nm}^4$ 以下であり、前記主表面における $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上におけるパワースペクトル密度が 10 nm^4 以下である、マスクブランク用基板である。

[0023] 上記構成1によれば、マスクブランク用基板の主表面における $0.14\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ の領域を白色干渉計にて、ピクセル数 640×480 にて検出される中間空間周波数領域（ $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下）の粗さ成分の振幅強度であるパワースペクトル密度（PSD）を $4 \times 10^6 \text{ nm}^4$ 以下とし、かつ $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域で検出される高空間周波数領域（ $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上）の粗さ成分のパワースペクトル密度を 10 nm^4 以下とすることにより、 $150\text{ nm} \sim 365\text{ nm}$ の波長領域の検査光（たとえば、波長 266 nm のUVレーザー、 193 nm のArFエキシマレーザー）や 13.5 nm のEUV光を用いる高感度欠陥検査装置を使用しての欠陥検査における疑似欠陥の検出を抑制することができ、これにより致命欠陥の顕在化を図ることができる。特に、 13.5 nm のEUV光を用いた高感度欠陥検査装置によって、前記マスクブランク用基板上に多層反射膜を形成して得られる多層反射膜付き基板の表面の欠陥検査を行う際に、とくに多層反射膜の粗さにより生じる散乱（スペックル）を抑制することができるので、高感度検査の条件（たとえば、SEVD（球相当直径：Sphere Equivalent Volume Diameter）換算で 15 nm サイズの欠陥を検出できる検査感度条件）での欠陥検査においてスペックルの影響を低減させ、欠陥検査を確実に行うことができるマスクブランク用基板を得ることができる。

[0024] （構成2）

本発明の構成2は、前記主表面の $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 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 0.13 nm 未満であることを特徴とする構成1に記載のマスクブランク用基板である。

[0025] 上記構成2によれば、二乗平均平方根粗さを所定値以下にすることによって、マスクブランク用基板上に多層反射膜を形成したときに、多層反射膜表面もマスクブランク用基板表面と同等の表面粗さとなるので、 EUV 光に対する多層反射膜の反射率特性を高くすることができる。

[0026] （構成3）

本発明の構成3は、前記主表面の $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $1\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が 1 nm^4 以上 10 nm^4 以下であることを特徴とする構成1又は2に記載のマスクブランク用基板である。

[0027] 上記構成3によれば、このような空間周波数の領域におけるPSDを前記範囲とすることによって、 $150\text{ nm} \sim 365\text{ nm}$ の波長領域（例えば、 266 nm 、 193 nm ）の検査光源波長の高感度欠陥検査装置を使用しての欠陥検査において、疑似欠陥を含む欠陥検出数を低減することができる。

[0028] （構成4）

本発明の構成4は、前記基板が、 EUV リソグラフィーに使用されるマスクブランク用基板であることを特徴とする構成1～3のいずれかに記載のマスクブランク用基板である。

[0029] 上記構成4によれば、 EUV リソグラフィーに使用されるマスクブランク用基板とすると、前記主表面上に形成される多層反射膜表面の表面形態も高平滑となるので、当該多層反射膜の EUV 光に対する反射率特性も良好となり、 EUV リソグラフィーに好適である。

[0030] （構成5）

本発明の構成5は、構成1～4のいずれかに記載のマスクブランク用基板の前記主表面上に、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を有することを特徴とする多層反射膜付き基板である。

[0031] 上記構成5によれば、前記主表面上に形成される多層反射膜表面の表面形

態も高平滑となるので、そのEUV光に対する反射率特性も良好となる。また、多層反射膜付き基板において、例えば、検査光源波長として266nm、193nmあるいは13.5nmの光を用いる高感度欠陥検査装置を使用する多層反射膜表面の欠陥検査における疑似欠陥を含む欠陥検出数を大幅に低減することができ、さらに致命欠陥の顕著化を図ることができる。

[0032] (構成6)

本発明の構成6は、前記多層反射膜上に保護膜を有することを特徴とする構成5に記載の多層反射膜付き基板である。

[0033] 上記構成6によれば、前記多層反射膜上に保護膜を有することにより、転写用マスク(EUVマスク)を製造する際の前記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、EUV光に対する多層反射膜の反射率特性が更に良好となる。また、多層反射膜付き基板において、例えば、検査光源波長として266nm、193nmあるいは13.5nmの光を用いる高感度欠陥検査装置を使用する保護膜表面の欠陥検査における疑似欠陥を含む欠陥検出数を大幅に低減することができ、さらに致命欠陥の顕著化を図ることができる。

[0034] (構成7)

本発明の構成7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を有する多層反射膜付き基板であって、前記多層反射膜が形成されている側の前記多層反射膜付き基板表面における $0.14\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ の領域を白色干渉計にて、ピクセル数 640×480 で測定して得られる空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が $4 \times 10^7 \text{nm}^4$ 以下であり、前記多層反射膜付き基板表面における $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が 20nm^4 以下であることを特徴とする多層反射膜付き基板である。

[0035] 上記構成7によれば、多層反射膜が形成されている側の多層反射膜付き基

板表面における $0.14\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ の領域を白色干渉計にて、ピクセル数 640×480 にて検出される中間空間周波数領域（ $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下）の粗さ成分の振幅強度であるパワースペクトル密度（PSD）を $4 \times 10^7 \text{ nm}^4$ 以下とし、かつ $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域で検出される高空間周波数領域（ $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上）の粗さ成分のパワースペクトル密度を 20 nm^4 以下とすることにより、 $150\text{ nm} \sim 365\text{ nm}$ の波長領域の検査光（たとえば、波長 266 nm のUVレーザー、 193 nm のArFエキシマレーザー）や 13.5 nm のEUV光を用いる高感度欠陥検査装置を使用し、の欠陥検査における疑似欠陥の検出を抑制することができ、これにより致命欠陥の顕在化を図ることができる。特に、 13.5 nm のEUV光を用いた高感度欠陥検査装置によって、多層反射膜付き基板表面の欠陥検査を行う際に、多層反射膜付き基板表面の散乱を抑制することができるので、高感度検査条件（たとえば、SEVD換算で 15 nm サイズの欠陥を検出できる検査感度条件）での欠陥検査を確実に行うことができる多層反射膜付き基板を得ることができる。

[0036] （構成8）

本発明の構成8は、前記多層反射膜付き基板表面の $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 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 0.13 nm 未満であることを特徴とする構成7に記載の多層反射膜付き基板である。

[0037] 上記構成8によれば、二乗平均平方根粗さを所定値以下にすることによって、EUV光に対する多層反射膜の反射率特性を高くすることができる。

[0038] （構成9）

本発明の構成9は、前記多層反射膜上に保護膜を有することを特徴とする構成7又は8に記載の多層反射膜付き基板である。

[0039] 上記構成9によれば、前記多層反射膜上に保護膜を有することにより、転写用マスク（EUV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、EUV光に対する多層反射膜の反射率特性が更

に良好となる。また、多層反射膜付き基板において、例えば、検査光源波長として266nm、193nmあるいは13.5nmの光を用いる高感度欠陥検査装置を使用しての保護膜表面の欠陥検査における疑似欠陥を含む欠陥検出数を大幅に低減することができ、さらに致命欠陥の顕著化を図ることができる。また、13.5nmのEUV光を用いた高感度欠陥検査装置によって、保護膜表面の欠陥検査を行う際に、保護膜表面の散乱を抑制することができるので、高感度欠陥検査条件（たとえば、SEVD換算で15nmサイズの欠陥を検出できる検査感度条件）での欠陥検査を確実に行うことができる。

[0040] （構成10）

本発明の構成10は、構成5～9のいずれかに記載の多層反射膜付き基板の前記多層反射膜又は保護膜上に、転写パターンとなる吸収体膜を有することを特徴とする反射型マスクブランクである。

[0041] 上記構成10によれば、反射型マスクブランクにおいて、検査光源波長として266nm、193nmあるいは13.5nmの光を用いる高感度欠陥検査装置を使用しての欠陥検査における疑似欠陥を含む欠陥検出数を低減することができ、さらに致命欠陥の顕在化を図ることができる。

[0042] （構成11）

本発明の構成11は、構成10に記載の反射型マスクブランクにおける前記吸収体膜がパターンニングされてなる吸収体パターンを、前記多層反射膜又は保護膜上に有することを特徴とする反射型マスクである。

[0043] 上記構成11によれば、反射型マスクにおいて、高感度欠陥検査装置を使用しての欠陥検査における疑似欠陥を含む欠陥検出数を低減することができ、さらに致命欠陥の顕在化を図ることができる。

[0044] （構成12）

本発明の構成12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転写パターンが形成される側の主表面を、所定の表面形態が得られるように表面加工する表面加工工程を有するマスクブランク用基板の製造方法であ

って、前記表面加工工程は、前記主表面における $0.14\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ の領域を、白色干渉計にて、ピクセル数 640×480 で測定して得られる空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が $4 \times 10^6 \text{ nm}^4$ 以下となり、かつ前記主表面における $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上におけるパワースペクトル密度が 10 nm^4 以下となるように表面加工する工程であることを特徴とするマスクブランク用基板の製造方法である。

[0045] 上記構成12によれば、リソグラフィーに使用されるマスクブランク用基板において、その転写パターンが形成される側の主表面における $0.14\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ の領域を、白色干渉計にて、ピクセル数 640×480 で測定される中間空間周波数領域のPSDが $4 \times 10^6 \text{ nm}^4$ 以下となり、かつ $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域で検出される高空間周波数領域のPSDが 10 nm^4 以下となるように所定の表面加工を実施することによって、上記 $150\text{ nm} \sim 365\text{ nm}$ の波長領域の検査光（例えば、波長 266 nm のUVレーザー、 193 nm のArFエキシマレーザー）や 13.5 nm のEUV光を用いる高感度欠陥検査装置を使用しての欠陥検査における疑似欠陥を含む欠陥検出数を低減することができ、さらに致命欠陥の顕在化を図ることができる本発明のマスクブランク用基板を製造することができる。特に、 13.5 nm のEUV光を用いた高感度欠陥検査装置によって、多層反射膜付き基板表面の欠陥検査を行う際に、多層反射膜付き基板表面の散乱を抑制することができるので、高感度検査の条件（たとえば、SEVD換算で 15 nm サイズの欠陥を検出できる検査感度条件）での欠陥検査を確実に行うことができるマスクブランク用基板を得ることができる

[0046] （構成13）

本発明の構成13は、前記表面加工工程は、前記主表面における $0.14\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ の領域を、白色干渉計にて、ピクセル数 640×480 で測定して得られる空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が $4 \times 10^6 \text{ nm}^4$ 以下となるように表面加工する中間空

間周波数領域粗さ低減工程と、前記主表面における $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $1\ \mu\text{m}^{-1}$ 以上におけるパワースペクトル密度が $10\ \text{nm}^4$ 以下となるように表面加工する高空間周波数領域粗さ低減工程とを有することを特徴とする構成 12 に記載のマスクブランク用基板の製造方法である。

[0047] 上記構成 13 によれば、中間空間周波数領域における粗さ低減及び高空間周波数領域における粗さ低減の二つの表面加工工程を実施することにより、好適に上記 PSD の条件を満たすマスクブランク用基板を製造することができる。

[0048] (構成 14)

本発明の構成 14 は、前記中間空間周波数領域粗さ低減工程の後に、前記高空間周波数領域粗さ低減工程を行うことを特徴とする構成 13 に記載のマスクブランク用基板の製造方法である。

[0049] 上記構成 14 によれば、中間空間周波数領域粗さ低減工程、高空間周波数領域粗さ低減工程の順に表面加工を実施することによって、高空間周波数領域粗さ低減工程の表面加工によっては、中間空間周波数領域粗さは変化を受けにくいので、両領域の粗さを有効に低減させ、本発明のマスクブランク用基板を製造することができる。

[0050] (構成 15)

本発明の構成 15 は、前記表面加工工程は、EEM (Elastic Emission Machining) 及び／又は触媒基準エッチング：CARE (Catalyst-Referred Etching) にて実施されることを特徴とする構成 12～14 のいずれかに記載のマスクブランク用基板の製造方法である。

[0051] 上記構成 15 によれば、表面加工工程を EEM 及び／又は CARE により実施することによって、中間空間周波数領域及び高空間周波数領域の粗さを有効に低減させることができる。

[0052] (構成 16)

本発明の構成 16 は、前記中間空間周波数領域粗さ低減工程は、EEM に

て前記主表面を表面加工することにより実施されることを特徴とする構成 13 又は 14 に記載のマスクブランク用基板の製造方法である。

[0053] 上記構成 16 によれば、EEM は中間空間周波数領域の粗さ低減に好適であるので、中間空間周波数領域の粗さを特に好適に低減させたマスクブランク用基板を製造することができる。

[0054] (構成 17)

本発明の構成 17 は、前記高空間周波数領域粗さ低減工程は、触媒基準エッチングにて前記主表面を表面加工することにより実施されることを特徴とする構成 13～16 のいずれかに記載のマスクブランク用基板の製造方法である。

[0055] 上記構成 17 によれば、触媒基準エッチングは高空間周波数領域の粗さ低減に好適であるので、高空間周波数領域の粗さを特に好適に低減させたマスクブランク用基板を製造することができる。

[0056] (構成 18)

本発明の構成 18 は、前記基板が、EUV リソグラフィーに使用されるマスクブランク用基板であることを特徴とする構成 12～17 のいずれかに記載のマスクブランク用基板の製造方法である。

[0057] 上記構成 18 によれば、EUV リソグラフィーに使用されるマスクブランク用基板とすると、前記主表面上に形成される多層反射膜表面の表面形態も高平滑となるので、当該多層反射膜の EUV 光に対する反射率特性も良好となり、EUV リソグラフィーに好適である。

[0058] (構成 19)

本発明の構成 19 は、構成 1～4 のいずれかに記載のマスクブランク用基板又は構成 12～18 のいずれかに記載の製造方法により製造されたマスクブランク用基板の前記主表面上に、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を形成する多層反射膜形成工程を有することを特徴とする多層反射膜付き基板の製造方法である。

[0059] 上記構成 19 によれば、前記主表面上に形成される多層反射膜表面の表面

形態も高平滑となるので、EUV光に対する反射率特性も良好となる。また、多層反射膜付き基板において、例えば、検査光源波長として266nm、193nmあるいは13.5nmの光を用いる高感度欠陥検査装置を使用し、多層反射膜表面の欠陥検査における疑似欠陥を含む欠陥検出数を低減することができる、さらに致命欠陥の顕在化を図ることができる。特に、13.5nmのEUV光を用いた高感度欠陥検査装置によって、多層反射膜付き基板表面の欠陥検査を行う際に、多層反射膜付き基板表面の散乱を抑制することができるので、高感度検査条件（たとえば、SEVD換算で15nmサイズの欠陥を検出できる検査感度条件）での欠陥検査を確実に行うことができる多層反射膜付き基板を得ることができる。

[0060] （構成20）

本発明の構成20は、前記多層反射膜形成工程は、イオンビームスパッタリング法により前記高屈折率層及び低屈折率層を交互に成膜することにより実施されることを特徴とする構成19に記載の多層反射膜付き基板の製造方法である。

[0061] 上記構成20によれば、イオンビームスパッタリング法により高屈折率層及び低屈折率層の交互積層体を形成することにより、平滑性に優れ、それゆえEUV光反射率特性に優れた多層反射膜を有する多層反射膜付き基板を効率的に製造することができる。

[0062] （構成21）

本発明の構成21は、前記多層反射膜形成工程では、高屈折率材料と低屈折率材料のターゲットを用いたイオンビームスパッタリングにより、前記高屈折率材料と前記低屈折率材料のスパッタ粒子を前記主表面の法線に対して0度以上30度以下の入射角度で交互に入射させて前記多層反射膜を形成することを特徴とする構成20に記載の多層反射膜付き基板の製造方法である。

[0063] 上記構成21によれば、高屈折率材料と低屈折率材料のターゲットを用いたイオンビームスパッタリングにより、高屈折率材料と低屈折率材料のスパ

ツタ粒子を基板主表面の法線に対して0度以上30度以下の入射角度で交互に入射させて多層反射膜を形成することにより、さらに平滑性に優れ、EUV光反射率特性に優れた多層反射膜を有する多層反射膜付き基板を効率的に製造することができる。

[0064] (構成22)

本発明の構成22は、前記多層反射膜上に保護膜を形成する工程をさらに有することを特徴とする構成19～21のいずれかに記載の多層反射膜付き基板の製造方法である。

[0065] 上記構成22によれば、前記多層反射膜上に保護膜を形成することにより、転写用マスク(EUVマスク)を製造する際の高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、EUV光に対する多層反射膜の反射率特性が更に良好となる。また、多層反射膜付き基板において、例えば、検査光源波長として266nm、193nmあるいは13.5nmの光を用いる高感度欠陥検査装置を使用しての保護膜表面の欠陥検査における疑似欠陥を含む欠陥検出数を低減することができ、さらに致命欠陥の顕在化を図ることができる。

[0066] (構成23)

本発明の構成23は、構成11に記載の反射型マスクを用いて、露光装置を使用したリソグラフィプロセスを行い、被転写体上に転写パターンを形成する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法である。

[0067] 上記構成23によれば、高感度の欠陥検査装置を用いた欠陥検査において、異物や傷などの致命欠陥を排除した反射型マスクを使用でき、また前記検査において疑似欠陥を含む欠陥検出数は大幅に低減されて、余計なコストが削減されている。それゆえ、半導体基板等の被転写体上に形成されたレジスト膜に、前記マスクを使用して転写する回路パターン等の転写パターンに欠陥がなく、しかも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経済的に製造することができる。

発明の効果

[0068] 本発明によれば、種々の波長の光を使用する高感度欠陥検査機においても疑似欠陥を含む欠陥検出数が少ないために致命欠陥を確実に検出することができるマスクブランク用基板、当該基板を使用して得られる多層反射膜付き基板、反射型マスクブランク及び反射型マスク、並びに前記マスクブランク用基板の製造方法、前記多層反射膜付き基板の製造方法及び前記反射型マスクを使用した半導体装置の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0069] [図1]図1 (a) は、本発明の一実施形態に係るマスクブランク用基板10を示す斜視図である。図1 (b) は、本実施形態のマスクブランク用基板10を示す断面模式図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る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に係る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4]本発明の一実施形態に係る反射型マスクの一例を示す断面模式図である。

[図5]実施例1における、EEM加工したガラス基板及び未加工のガラス基板の主表面における $0.14\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ の領域を、白色干渉計により、ピクセル数 640×480 で、パワースペクトル密度測定した結果を示す図である。

[図6]実施例1における、EEM加工したガラス基板及び未加工のガラス基板の、 $1\text{ }\mu\text{ m} \times 1\text{ }\mu\text{ m}$ の領域について原子間力顕微鏡によりパワースペクトル密度を測定した結果を示す図である。

[図7]代表的なCARE加工装置の模式図である。

[図8]実施例1における、EEM加工及びCARE加工を経たマスクブランク用基板の、 $1\text{ }\mu\text{ m} \times 1\text{ }\mu\text{ m}$ の領域について原子間力顕微鏡によりパワースペクトル密度を測定した結果、並びに、比較例1における、MRF・両面タッチ研磨加工を経たマスクブランク用基板の、 $1\text{ }\mu\text{ m} \times 1\text{ }\mu\text{ m}$ の領域について

原子間力顕微鏡によりパワースペクトル密度を測定した結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0070] [マスクブランク用基板]

まず、本発明の一実施形態に係るマスクブランク用基板について以下に説明する。

[0071] 図1(a)は、本実施形態のマスクブランク用基板10を示す斜視図である。図1(b)は、本実施形態のマスクブランク用基板10を示す断面模式図である。

[0072] マスクブランク用基板10(または、単に基板10とも称す。)は、矩形状の板状体であり、2つの対向主表面2と、端面1とを有する。2つの対向主表面2は、この板状体の上面及び下面であり、互いに対向するように形成されている。また、2つの対向主表面2の少なくとも一方は、転写パターンが形成されるべき主表面である。

[0073] 端面1は、この板状体の側面であり、対向主表面2の外縁に隣接する。端面1は、平面状の端面部分1d、及び曲面状の端面部分1fを有する。平面状の端面部分1dは、一方の対向主表面2の辺と、他方の対向主表面2の辺とを接続する面であり、側面部1a、及び面取斜面部1bを含む。側面部1aは、平面状の端面部分1dにおける、対向主表面2とほぼ垂直な部分(T面)である。面取斜面部1bは、側面部1aと対向主表面2との間における面取りされた部分(C面)であり、側面部1aと対向主表面2との間に形成される。

[0074] 曲面状の端面部分1fは、基板10を平面視したときに、基板10の角部10a近傍に隣接する部分(R部)であり、側面部1c及び面取斜面部1eを含む。ここで、基板10を平面視するとは、例えば、対向主表面2に対して垂直な方向から、基板10を見ることである。また、基板10の角部10aとは、例えば、対向主表面2の外縁における、2辺の交点近傍である。2辺の交点とは、2辺のそれぞれの延長線の交点であってよい。本例において

、曲面状の端面部分 1 f は、基板 1 0 の角部 1 0 a を丸めることにより、曲面状に形成されている。

[0075] 本発明は、上記課題を達成するために、少なくとも転写パターンが形成される側の主表面、即ち、後述するように反射型マスクブランク 3 0 においては、多層反射膜 2 1、保護膜 2 2、吸収体膜 2 4 が形成される側の主表面が、特定の空間周波数領域における特定のパワースペクトル密度（Power Spectrum Density : PSD）を有していることを特徴とする。

[0076] 以下、本発明のマスクブランク用基板 1 0 の主表面の表面形態を示すパラメーターであるパワースペクトル密度（Power Spectrum Density : PSD）及びその他の本発明のマスクブランク用基板 1 0 が満たしていることが好ましいパラメーターである表面粗さ（R m s）及び平坦度について説明する。

[0077] 〈パワースペクトル密度〉

マスクブランク用基板 1 0 の表面を、例えば白色干渉計や、原子間力顕微鏡で測定して得られた前記基板表面の凹凸をフーリエ変換することにより、前記凹凸を所定の空間周波数での振幅強度で表すことができる。これは、前記凹凸（つまり基板表面の微細形態）の測定データを、所定の空間周波数の波の和として表す、つまり基板の表面形態を所定の空間周波数の波に分けていくものである。

[0078] このようなパワースペクトル解析は、前記基板の微細な表面形態を数値化することができる。Z（x，y）を前記表面形態における特定の x、y 座標における高さのデータ（数値）とすると、そのフーリエ変換は下式（2）で与えられる。

[0079] [数1]

$$F(u, v) = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{u=0}^{N_x-1} \sum_{v=0}^{N_y-1} Z(x, y) \exp \left[-i 2\pi \left(\frac{ux}{N_x} + \frac{vy}{N_y} \right) \right] \quad \cdots (2)$$

[0080] ここで、Nx、Nyは、x方向とy方向のデータの数である。u = 0、1、2・・・Nx-1、v = 0、1、2・・・Ny-1であり、このとき空間周波

数 f は、下式 (3) で与えられる。

[0081] [数2]

$$f = \left\{ \left[\frac{u}{(N_x - 1)d_x} \right]^2 + \left[\frac{v}{(N_y - 1)d_y} \right]^2 \right\}^{1/2} \cdots (3)$$

(式 (3) において、 d_x は x 方向の最小分解能であり、 d_y は y 方向の最小分解能である)

[0082] このときのパワースペクトル密度 PSD は下式 (4) で与えられる。

[0083] [数3]

$$P(u, v) = |F(u, v)|^2 \cdots (4)$$

[0084] このパワースペクトル解析は、基板の表面状態の変化を単純な高さの変化としてだけでなく、その空間周波数での変化として把握することができる点で優れており、原子レベルでの微視的な反応などが基板表面に与える影響を解析する手法である。

[0085] そして、本発明のマスクブランク用基板 10 は、上記目的を達成するために、転写パターンが形成される側の主表面における $0.14 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ の領域を、白色干渉計にて、ピクセル数 640×480 で測定して得られる空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下の領域での PSD を $4 \times 10^6 \text{ nm}^4$ 以下とし、かつ $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上の領域での PSD を 10 nm^4 以下とする。

[0086] 本明細書においては、前記 $0.14 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ の領域、及び前記 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域は、マスクブランク用基板 10 の中心の領域とする。例えばマスクブランク用基板 10 の主表面が長方形の形状をしていれば、前記中心とは前記長方形の対角線の交点である。すなわち、前記交点と前記領域における中心（領域の中心も前記基板の中心と同様である）とが一致する。後述する多層反射膜、保護膜や吸収体膜についても同様である。

[0087] また、空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下の領域を観測するに

は、白色干渉計で $0.14\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ の領域を、ピクセル数 640×480 で観測するのがデータの信頼性が高く、 $1\text{ }\mu\text{ m}^{-1}$ 以上 $1 \times 10^2\text{ }\mu\text{ m}^{-1}$ 以下の領域を観測するには、原子間力顕微鏡で $1\text{ }\mu\text{ m} \times 1\text{ }\mu\text{ m}$ の領域を観測するのがデータの信頼性が高い。本発明においては、以上言及した各空間周波数の領域におけるPSDのデータは、それぞれ信頼性が高いと言及した測定条件（測定視野等）で観測して得るものとする。

[0088] 検査光源波長として $150\text{ nm} \sim 365\text{ nm}$ の波長領域から選択される波長（例えば、 266 nm 、 193 nm ）、EUV光（例えば、 13.5 nm といった波長の光）を使用する高感度欠陥検査装置は、上記の $1\text{ }\mu\text{ m}^{-1}$ 以上の高空間周波数領域の粗さを疑似欠陥として誤検出しやすいため、これらの領域における粗さ（振幅強度であるPSD）を一定値以下に抑えることにより、疑似欠陥を含む欠陥検出数を低減しつつ、これにより検出し損なってはならない致命欠陥の検出を確実に行うことができる。

[0089] また、 $150\text{ nm} \sim 365\text{ nm}$ の波長領域の検査光源（例えば、検査光源として 266 nm のUVレーザー又は 193 nm のArFエキシマレーザー）を用いる高感度欠陥検査装置を使用して、上記マスクブランク用基板10の主表面の欠陥検査を行う場合には、上記主表面が、 $1\text{ }\mu\text{ m} \times 1\text{ }\mu\text{ m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる $1\text{ }\mu\text{ m}^{-1}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{ m}^{-1}$ 以下の領域でのPSDが 10 nm^4 以下であることが好ましい。同様の観点から、空間周波数 $1\text{ }\mu\text{ m}^{-1}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{ m}^{-1}$ 以下のPSDが、 1 nm^4 以上 10 nm^4 以下であることがさらに好ましい。また、例えば、検査光源として 13.5 nm のEUV光を用いる高感度欠陥検査装置を使用して、上記マスクブランク用基板10の主表面の欠陥検査を行う場合には、上記主表面が、 $1\text{ }\mu\text{ m} \times 1\text{ }\mu\text{ m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $10\text{ }\mu\text{ m}^{-1}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{ m}^{-1}$ 以下のパワースペクトル密度が 5 nm^4 以下とすることが好ましく、さらに好ましくは、空間周波数 $10\text{ }\mu\text{ m}^{-1}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{ m}^{-1}$ 以下のパワースペクトル密度が 0.5 nm^4 以上 5 nm^4 以下である。

[0090] 上記のようにマスクブランク用基板10の主表面の特定の空間周波数領域

におけるパワースペクトル密度を特定の範囲にすることにより、例えば、レーザーテック社製のEUV露光用のマスク・サブストレート／ブランク欠陥検査装置「MAGICS M7360」や、KLA-Tencor社製のレチクル、オプティカル・マスク／ブランク、UV・マスク／ブランク欠陥検査装置「Teron 600シリーズ」ならびに露光波長と同一の光（EUV光）による欠陥検査装置「Actinic」による欠陥検査において、疑似欠陥を含む欠陥検出数を大幅に低減することができる。これにより致命欠陥の顕著化が可能となり、致命欠陥が検出された場合にはそれを除去したり、あるいは致命欠陥上には後述する反射型マスク40において吸収体パターン27がくるようにマスク設計したりと、種々の手当てを施すことができる。

[0091] なお、上記検査光源波長は、266nm、193nm及び13.5nmに限定されない。検査光源波長として、532nm、488nm、364nm、257nmを使用しても構わない。特に本発明は、150nm～365nmの領域の検査光源波長や、13.5nmの検査光源波長の高感度欠陥検査を使用して欠陥検査をする場合に、最も効果を発揮する。

[0092] <表面粗さ（Rms）>

マスクブランク用基板10における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。すなわちRmsは下式（1）で表される。

[0093] [数4]

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

（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。）

[0094] なお、Rmsは、前記マスクブランク用基板10の主表面の1μm×1μmの領域を原子間力顕微鏡で測定して得ることができる。

[0095] また、上述の二乗平均平方根粗さ（R m s）は、好ましくは、0.13 nm未満、より好ましくは、0.12 nm以下、さらに好ましくは、0.10 nm以下である。

[0096] 後述する、マスクブランク用基板10上に形成される多層反射膜21の反射率等の光学特性向上の観点からは、その二乗平均平方根粗さ（R m s）を管理することが好ましい。例えば、多層反射膜21の表面（すなわち多層反射膜付き基板表面）の好ましい表面粗さは、二乗平均平方根粗さ（R m s）が0.13 nm未満であり、より好ましくは0.12 nm以下、さらに好ましくは0.10 nm以下である。

[0097] <平坦度>

また、本実施形態のマスクブランク用基板10は、転写パターンが形成される側の主表面は、少なくともパターン転写精度、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ことが好ましい。EUVの反射型マスクブランク用基板の場合、基板10の転写パターンが形成される側の主表面142 mm×142 mmの領域において、平坦度が0.1 μm以下であることが好ましく、特に好ましくは0.05 μm以下である。また、転写パターンが形成される側と反対側の主表面は、露光装置にセットする時の静電チャックされる面であって、142 mm×142 mmの領域において、平坦度が1 μm以下、特に好ましくは0.5 μm以下である。

[0098] [マスクブランク用基板の製造方法]

以上説明した本発明のマスクブランク用基板は、その転写パターンが形成される側の主表面を、所定の表面形態、すなわち前記主表面における0.14 mm×0.1 mmの領域を白色干渉計にて、ピクセル数640×480で測定して得られる空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ におけるパワースペクトル密度が $4 \times 10^6 \text{ nm}^4$ 以下となり、かつ主表面の $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上におけるパワースペクトル密度が 10 nm^4 以下となるように表面加工することによって製造することができる。なお、上述の表面粗さ（R m s）を達成するた

めの表面加工も併せて行うことが好ましい。その表面加工方法は公知であり、本発明において特に制限なく採用することができる。

[0099] なお、当該表面加工方法の例を示せば、磁気粘弾性流体研磨（Magneto Rheological Finishing : MRF）、化学機械研磨（Chemical Mechanical Polishing : CMP）、ガスクラスタイオンビームエッチング（Gas Cluster Ion Beam etching : GCIB）、局所プラズマエッチングを用いたドライケミカル平坦化法（Dry Chemical Planarization : DCP）などである。MRFは、磁性流体中に含有させた研磨砥粒を、被加工物（マスクブランク用基板）に高速で接触させるとともに、接触部分の滞留時間をコントロールすることにより、局所的に研磨を行う局所加工方法である。CMPは、小径研磨パッド及び研磨剤（コロイダルシリカなどの研磨砥粒を含有）を用い、小径研磨パッドと被加工物（マスクブランク用基板）との接触部分の滞留時間をコントロールすることにより、主に被加工物表面の凸部分を研磨加工する局所加工方法である。GCIBは、常温常圧で気体の反応性物質（ソースガス）を、真空装置内に断熱膨張させつつ噴出させてガスクラスタイオンを生成し、これにより電子照射してイオン化させることにより生成したガスクラスタイオンを、高電界で加速してガスクラスタイオンビームとし、これを被加工物に照射してエッチング加工する局所加工方法である。DCPは、局所的にプラズマエッチングし、凸度に応じてプラズマエッチング量をコントロールすることにより、局所的にドライエッチングを行う局所加工方法である。

[0100] EUV露光用の反射型マスクブランク用基板の材料としては、低熱膨張の特性を有するものであれば何でもよい。例えば、低熱膨張の特性を有する SiO_2 - TiO_2 系ガラス（2元系（ SiO_2 - TiO_2 ）及び3元系（ SiO_2 - TiO_2 - SnO_2 等））、例えば SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O 系の結晶化ガラスなどの所謂、多成分系ガラスを使用することができる。また、上記ガラス以外にシリコンや金属などの基板を用いることもできる。前記金属基板の例としては、インバー合金（Fe-Ni系合金）などが挙げられる。

[0101] 上述のように、EUV露光用のマスクブランク用基板の場合、基板に低熱

膨張の特性が要求されるため、多成分系ガラス材料を使用するが、透過型マスクブランク用基板に使用される合成石英ガラスと比較して高い平滑性を得にくいという問題がある。この問題を解決すべく、多成分系ガラス材料からなる基板上に、金属、合金からなる又はこれらのいずれかに酸素、窒素、炭素の少なくとも一つを含有した材料からなる薄膜を形成することができる。そして、このような薄膜表面を鏡面研磨、表面処理することにより、上記範囲の表面粗さの表面を比較的容易に形成することができる。

[0102] 上記薄膜の材料としては、例えば、Ta（タンタル）、Taを含有する合金、又はこれらのいずれかに酸素、窒素、炭素の少なくとも一つを含有したTa化合物が好ましい。Ta化合物としては、例えば、TaB、Ta₂N、Ta₂O、TaON、TaCON、TaBN、TaBO、TaBON、TaBCON、TaHf、TaHfO、TaHfN、TaHfON、TaHfCON、TaSi、TaSiO、TaSiN、TaSiON、TaSiCONなどを使用することができる。これらTa化合物のうち、窒素（N）を含有するTa₂N、TaON、TaCON、TaBN、TaBON、TaBCON、TaHfN、TaHfON、TaHfCON、TaSiN、TaSiON、TaSiCONがより好ましい。なお、上記薄膜は、薄膜表面の高平滑性の観点から、好ましくはアモルファス構造とする。薄膜の結晶構造は、X線回折装置（XRD）により測定することができる。

[0103] また、上記の通り本発明のマスクブランク用基板の製造方法は、上記所定の空間周波数領域における所定のPSDを有する表面形態が得られるように表面加工する表面加工工程を有している。

[0104] 当該表面加工工程は上記中間空間周波数領域（空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下の領域）及び高空間周波数領域（空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上の領域）における所定のPSDを達成することができる限りその工程の実施方法は特に限定されるものではないが、中間空間周波数領域におけるPSDを上記範囲に低減する中間空間周波数領域粗さ低減工程と、高空間周波数領域におけるPSDを上記範囲にする高空間周波数領域粗さ低減工程とを実施

することにより行うことが好ましい。

[0105] これら二つの工程は、一般に高空間周波数領域粗さ低減工程の方がより微細な粗さ調整を必要とし、中間空間周波数領域粗さ低減工程の作業により高空間周波数領域の粗さも影響を受ける場合があり、その反対はほとんどないことから、本発明においては、中間空間周波数領域粗さ低減工程の後に、高空間周波数領域粗さ低減工程を行うことが好ましい。

[0106] これらの工程は、E E M (Elastic Emission Machining)、触媒基準エッチング (C A R E (Catalyst-Referred Etching)) の何れかの表面加工方法にて実施することが好適である。

[0107] 特にE E Mは中間空間周波数領域粗さ低減工程において有用であり、C A R Eは高空間周波数領域粗さ低減工程において有用である。

[0108] <E E M>

E E Mは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の微細粉末粒子を被加工物（マスクブランク用基板）に対してほぼ無荷重状態で接触させ、そのとき微細粉末粒子と被加工物の界面で発生する相互作用（一種の化学結合）により、被加工物表面原子を原子単位で除去するという非接触研磨方法である。

[0109] 前記の無荷重状態で接触させるために、例えば被加工物を水中に配し、当該水中に微細粉末粒子を分散させ、さらに前記被加工物の被加工面の近傍にホイールのような回転体を配し、これを回転させることがおこなわれる。この回転運動によって、前記被加工面と回転体との間に高速せん断流と呼ばれる流れが発生し、微細粉末粒子が被加工面に作用する。

[0110] 前記回転体のサイズは、被加工物の大きさに応じて適宜選択される。当該回転体の形状は、被加工物表面において加工液と優先的に接触（反応）させたい領域に応じて適宜選定する。局所的に加工液を優先的に接触させたい場合は、球状、線状とし、面の比較的広い領域で加工液を優先的に接触させたい場合は、円筒状とする。

[0111] 前記回転体の材質は、加工液に対して耐性を有し、かつ、なるべく低弾性のものがよい。高弾性（比較的柔らかい）だと、回転中に形状変形を引き起

こしたり、形状が不安定になり、加工精度を悪化させる可能性があるので好ましくない。前記回転体の材料として例えば、ポリウレタン、ガラス、セラミックスなどを使用することができる。

[0112] 前記回転体の回転数は達成したいPSDによって適宜選択されるが、通常50～1000rpmであり、回転体による研磨時間は通常60～300分である。

[0113] 一般に、EEMの加工は、被加工物を回転体に対し垂直に配し、回転させた回転体に対して所定の荷重をかけることによって、被加工物と回転体とのギャップを調整することができる。回転させた回転体に所定の荷重をかけた状態で、回転体を回転軸に対して平行に走査させる。加工エリア端に到達したら、回転体に平行に一定の距離だけ動かし、逆方向に走査させる。これらの動作を繰り返すことによって、エリア全体を加工することが可能となる。前記荷重範囲は達成したいPSDによって適宜選択されるが、通常0.5kg～5kgの範囲で設定される。

[0114] EEMに使用される上記微細粉末粒子としては、例えば酸化セリウム、シリカ(SiO_2)、コロイダルシリカ、酸化ジルコニウム、二酸化マンガン、酸化アルミニウムなどを挙げることができるが、被加工物がガラス基板の場合、微細粉末粒子としては、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、コロイダルシリカなどを使用することが好ましい。また、前記微細粉末粒子の平均粒径は、100nm以下であることが、好ましい（なお、平均粒径はSEM（走査電子顕微鏡）を用いて $15 \sim 105 \times 10^3$ 倍の画像から計測することにより得られる）。なお、加工速度を向上させるために、被加工物を配する溶媒に微細粉末粒子を懸濁して加工液とし、これを被加工物と接触させてもよい。

[0115] EEMでは、以上の通り微細粉末粒子を分散させた水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液のいずれかの水溶液を加工液としてもよいし、あるいは前記いずれかの水溶液を加工液としてもよい。

[0116] 水を使用する場合は、純水、超純水が好ましい。

前記酸性水溶液としては、硫酸、塩酸、フッ酸、ケイフッ酸などの水溶液が挙げられる。非接触研磨における加工液に酸性水溶液を含有させることにより、研磨速度が向上する。ただし、酸の種類や濃度が高い場合は、ガラス基板を荒らしてしまうことがあるので、ガラス基板が荒れない酸、濃度を適宜選定する。

[0117] 前記アルカリ性水溶液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの水溶液が挙げられる。非接触研磨における加工液にアルカリ性水溶液を含有させると、研磨速度が向上する。また、ガラス基板表面に潜在的な極微細な欠陥（クラック、傷等）が存在する場合、それを顕著化することができるため、あとの検査工程で微小欠陥を確実に検出することが可能になる。アルカリ性水溶液は、加工液に含まれる研磨砥粒が溶解しない範囲で調整され、加工液としてpHが9～12となるように調整することが好ましい。

[0118] <CARE（触媒基準エッチング）>

次に、CAREの加工原理は、被加工物（マスクブランク用基板）と触媒を処理液中に配置するか、被加工物と触媒との間に処理液を供給し、被加工物と触媒を接触させ、そのときに触媒上に吸着している処理液中の分子から生成された活性種によって被加工物を加工するものである。なお、被加工物がガラスなどの固体酸化物からなる場合には、前記加工原理は、処理液を水とし、水の存在下で被加工物と触媒を接触させ、触媒と被加工物表面とを相対運動させる等することにより、加水分解による分解生成物を被加工物表面から除去し加工するものである。

[0119] CARE加工方法は具体的には、被加工物に対して常態では溶解性を示さない処理液中に該被加工物を配し、白金、金、鉄、モリブデンなどの金属やSUSなどの合金又はセラミックス系固体触媒からなる加工基準面を被加工物の加工面に接触若しくは極接近させて配し（又は被加工物と触媒との間に処理液を供給し）、前記処理液中で被加工物と前記加工基準面を相対運動させることにより、前記加工基準面の表面で生成した活性種と被加工物を反応させることによって被加工物を加工するものである。なお、被加工物の材料

が、常態ではハロゲンを含む分子が溶けた処理液によっては溶解しない場合においては、ハロゲンを含む分子が溶けた処理液を使用することもできる。ここで、ハロゲンを含む分子としてはハロゲン化水素が好ましいが、 $C-F$ 、 $S-F$ 、 $N-F$ 、 $C-Cl$ 、 $S-Cl$ 、 $N-Cl$ 等の結合を有する分子も用いることが可能である。

[0120] ここで、ハロゲン化水素の分子が溶けた水溶液をハロゲン化水素酸という。ハロゲンとしては、フッ素 (F)、塩素 (Cl)、臭素 (Br)、ヨウ素 (I) が挙げられるが、化学的な反応性は原子番号が大きくなるにしたがって小さくなるので、処理液として実際の加工レートを考慮すると好ましく使用できるのはフッ化水素酸 (HF 水溶液) である。しかし、 HF 水溶液ではガラス (SiO_2) を溶解させてしまい、 HCl 水溶液では、低膨張ガラスに含まれる Ti を選択的に溶出させてしまう。これらの要因や加工時間を考慮し、適切な濃度に調整したハロゲン化水素酸を用いることが好ましい。

[0121] そして、前記触媒には水素を酸化し、水素イオンと原子を取り出す反応を促進する白金、金、鉄、モリブデンなどの金属や SUS などの合金、又はセラミックス系固体触媒を使用する。活性種は加工基準面でのみ生成し、この活性種は加工基準面を離れると直ちに失活することから、副反応などはほとんど起こらず、また表面加工の原理が機械的な研磨ではなく化学反応なので、被加工物に対するダメージが極めて少なく、優れた平滑性を達成することができ、高空間周波数領域の粗さも有効に低減させることができる。

[0122] さらに、マスクブランク用基板がガラス基板の場合には、固体触媒として白金や金、銀、銅、モリブデン、ニッケル、クロム等の遷移金属を使用すると、その機序は定かではないが（加水分解反応が進行するのではないかと本発明者らは考えている）、水中にて $CARE$ を実施することで基板の表面加工が実施でき、コストや加工特性の観点から、このようにして $CARE$ を実施することが好ましい。

[0123] 以上説明した固体触媒からなる加工基準面は、通常所定のパッド上に固体触媒を成膜することによって形成される。前記パッドに特に制限はなく、例

例えばゴム、光透過性の樹脂、発泡性の樹脂、不織布を使用することができる。

[0124] 上述の通り、CAREでは処理液中で被加工物と前記加工基準面を相対運動させることにより、前記加工基準面の表面で生成した活性種と被加工物を反応させて、被加工物表面を除去することにより表面加工を行う。

[0125] また、CAREの加工条件は、例えば定盤回転数：5～200rpm、被加工物回転数：5～200rpm、加工圧力：10hPa～1000hPa、加工時間：5～120分の範囲で設定することができる。

[0126] 以上説明したCAREを実施する、代表的なCARE加工装置を図7に示す。このCARE加工装置100は、処理槽124と、該処理槽124内に回転自在に配置された触媒定盤126と、表面（被加工面）を下向きにして被加工物128（マスクブランク用基板）を脱着自在に保持する基板ホルダ130を有している。基板ホルダ130は、触媒定盤126の回転軸芯と平行且つ偏心した位置に設けた上下動自在な回転軸132の先端に連結されている。触媒定盤126は、例えば、ステンレスからなる剛性材料の基材140の表面に、固体触媒として所定の厚みを有する、例えば白金142が形成されている。なお、固体触媒はバルクであっても良いが、安価で形状安定性の良い、例えばフッ素系ゴム材などの弾性を有する母材上に白金142を形成した構成としてもよい。

[0127] また、基板ホルダ130の内部には、該ホルダ130で保持した被加工物128の温度を制御するための温度制御機構としてのヒータ170が回転軸132内に延びて埋設されている。処理槽124の上方には、温度制御機構としての熱交換器172によって所定の温度に制御した処理液（純水など）を処理槽124の内部に供給する処理液供給ノズル174が配置されている。更に、触媒定盤126の内部には、触媒定盤126の温度を制御する温度制御機構としての流体流路176が設けられている。

[0128] このCARE加工装置100によるCAREの実施方法は、例えば以下の通りである。処理液供給ノズル174から触媒定盤126に向けて処理液を

供給する。そして、基板ホルダ 130 で保持した被加工物 128 を触媒定盤 126 の白金（触媒）142 の表面に所定の圧力で押付けて、被加工物 128 を触媒定盤 126 の白金（触媒）142 との接触部（加工部）に処理液を介在させながら、触媒定盤 126 及び被加工物 128 を回転させて、被加工物 128 の表面（下面）を平坦に除去加工（エッチング）する。なお、基板ホルダ 130 で保持した被加工物 128 を触媒定盤 126 の白金（触媒）142 に所定の圧力で押付けることなく、被加工物 128 を白金（触媒）142 に極近接させて、被加工物 128 の表面を平坦に除去加工（エッチング）するようにしてもよい。

[0129] 以上説明した各工程を実施することにより、中間空間周波数及び高空間周波数領域の PSD を所定値以下に調整し、本発明のマスクブランク用基板が製造される。本発明においては、通常のマスキング用基板の製造工程において行われるその他の工程を実施してもよい。

[0130] [多層反射膜付き基板]

次に、本発明の一実施形態に係る多層反射膜付き基板 20 について以下に説明する。図 2 は、本実施形態の多層反射膜付き基板 20 を示す断面模式図である。

[0131] 本実施形態の多層反射膜付き基板 20 は、上記説明したマスクブランク用基板 10 の転写パターンが形成される側の主表面上に多層反射膜 21 を有する構造としている。この多層反射膜 21 は、EUV リソグラフィー用反射型マスクにおいて EUV 光を反射する機能を付与するものであり、屈折率の異なる元素が周期的に積層された多層膜の構成を取っている。

[0132] 多層反射膜 21 は EUV 光を反射する限りその材質は特に限定されないが、そ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。このような多層反射膜 21 は、一般的には、高屈折率の材料からなる薄膜（高屈折率層）と、低屈折率の材料からなる薄膜（低屈折率層）とが、交互に 40～60 周期程度積層された構成とすることができる。

[0133] 例えば、波長 13～14 nm の EUV 光に対する多層反射膜 21 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周期積層膜とすることが好ましい。その他、EUV光の領域で使用される多層反射膜として、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周期多層膜などとする事が可能である。

[0134] 多層反射膜21の形成方法は当該技術分野において公知であるが、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り、各層を成膜することにより形成できる。上述したMo/Si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Siターゲットを用いて厚さ数nm程度のSi膜を基板10上に成膜し、その後、Moターゲットを用いて厚さ数nm程度のMo膜を成膜し、これを一周期として、40～60周期積層して、多層反射膜21を形成する。

[0135] 上記で形成された多層反射膜21の上に、EUVリソグラフィー用反射型マスクの製造工程におけるドライエッチングやウェット洗浄からの多層反射膜21の保護のため、保護膜22（図3を参照）を形成することもできる。このように、マスクブランク用基板10上に、多層反射膜21と、保護膜22とを有する形態も本発明における多層反射膜付き基板とすることができる。

[0136] なお、上記保護膜22の材料としては、例えば、Ru、Ru-(Nb, Zr, Y, B, Ti, La, Mo), Si-(Ru, Rh, Cr, B), Si, Zr, Nb, La, B等の材料を使用することができるが、これらのうち、ルテニウム(Ru)を含む材料を適用すると、多層反射膜の反射率特性がより良好となる。具体的には、Ru、Ru-(Nb, Zr, Y, B, Ti, La, Mo)であることが好ましい。このような保護膜は、特に、後述する吸収体膜をTa系材料とし、Cl系ガスのドライエッチングで当該吸収体膜をパターニングする場合に有効である。

[0137] なお、上記の多層反射膜付き基板20において、前記多層反射膜21又は

前記保護膜 22 の表面（すなわち多層反射膜付き基板 20 の表面）は、 $0.14\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ の領域を白色干渉計にて、ピクセル数 640×480 で測定して得られる空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が $4 \times 10^7 \text{ nm}^4$ 以下であり、 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下のパワースペクトル密度が 20 nm^4 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $0.14\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ の領域を、白色干渉計にて、ピクセル数 640×480 で測定して得られる空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が $1 \times 10^2 \text{ nm}^4$ 以上 $3.5 \times 10^7 \text{ nm}^4$ 以下であり、 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下のパワースペクトル密度が 0.5 nm^4 以上 16 nm^4 以下である。さらに好ましくは、 $0.14\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ の領域を、白色干渉計にて、ピクセル数 640×480 で測定して得られる空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が $2 \times 10^2 \text{ nm}^4$ 以上 $3 \times 10^7 \text{ nm}^4$ 以下であり、 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下のパワースペクトル密度が 1 nm^4 以上 15 nm^4 以下である。

[0138] このような構成とすることにより、パターン転写時のフレアによるパターンコントラスト低下を抑制し、かつ上記に挙げた検査光源として $150\text{ nm} \sim 365\text{ nm}$ の波長範囲にある 266 nm の UV レーザー又は 193 nm の ArF エキシマレーザーを用いる高感度欠陥検査装置で多層反射膜付き基板 20 の欠陥検査を行う場合、疑似欠陥を含む欠陥検出数を大幅に低減することができる。また、 13.5 nm の EUV 光を用いた高感度欠陥検査装置によって、多層反射膜付き基板 20 の表面の欠陥検査を行う際に、多層反射膜からの散乱を抑制することができるので、高感度検査条件（たとえば、SEVD 換算で 15 nm サイズの欠陥を検出できる検査感度条件）での欠陥検査を確実に行うことができる。

[0139] 本発明のマスクブランク用基板は上述の通り、中間空間周波数及び高空間

周波数領域における粗さ（PSD）が十分に抑制されており非常に平滑性に優れるので、その上に形成される多層反射膜（又はさらにその上に形成される保護膜）の中間空間周波数及び高空間周波数領域におけるPSDも、前記の通り疑似欠陥を含む欠陥検出数を大幅に低減することができる範囲とすることが容易である。そしてこのように高感度検査条件での欠陥検査を確実にこなせることから、本発明のマスクブランク用基板は、製造段階でそのような高感度検査が必要となるEUVリソグラフィー用のマスクブランク用基板として有用である。

[0140] また、上記の多層反射膜付き基板20において、前記多層反射膜21又は前記保護膜22の表面は、 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100\mu\text{m}^{-1}$ 以下のパワースペクトル密度が 7.5nm^4 以下であることが好ましく、より好ましくは、 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100\mu\text{m}^{-1}$ 以下のパワースペクトル密度が 6.5nm^4 以下である。さらに好ましくは、 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100\mu\text{m}^{-1}$ 以下のパワースペクトル密度が 5nm^4 以下であり、特に好ましくは、 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $10\mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100\mu\text{m}^{-1}$ 以下のパワースペクトル密度が 0.5nm^4 以上 5nm^4 以下である。このような構成とすることにより、検査光源波長として 13.5nm のEUV光を用いる高感度欠陥検査装置で多層反射膜付き基板の欠陥検査を行う場合、疑似欠陥を含む欠陥検出数を大幅に低減することができる。

[0141] 上記範囲の基板10の表面形態を保って、多層反射膜21又は保護膜22の表面が、上記範囲のパワースペクトル密度になるようにするには、多層反射膜21を、基板10の主表面の法線に対して所定の入射角度で高屈折率層と低屈折率層とが堆積するように、スパッタリング法により成膜する。

[0142] 具体的には、高屈折率材料と低屈折率材料のターゲットを用いたイオンビームスパッタリングにより、前記高屈折率材料と前記低屈折率材料のスパッ

タ粒子を、基板 10 の主表面の法線に対して、0 度以上 30 度以下の入射角度で交互に入射させて成膜することで多層反射膜 21 を形成することが好ましい。これにより、高感度欠陥検査装置で多層反射膜付き基板の欠陥検査を行う場合、疑似欠陥を含む欠陥検出数を大幅に低減することができるとともに、多層反射膜 21 又は保護膜 22 の表面が平滑性に優れるので、EUV 光反射率特性に優れた多層反射膜を有する多層反射膜付き基板を効率的に製造することができる。

[0143] さらに、多層反射膜 21 上に形成する保護膜 22 も多層反射膜 21 の成膜後、連続して、マスクブランク用基板 10 の主表面の法線に対して斜めに保護膜 22 が堆積するようにイオンビームスパッタリング法により形成することが好ましい。

[0144] また、多層反射膜付き基板 20 において、マスクブランク用基板 10 の多層反射膜 21 と接する面と反対側の面には、静電チャックの目的のために裏面導電膜 23（図 3 を参照）を形成することもできる。このように、マスクブランク用基板 10 上の転写パターンが形成される側に多層反射膜 21 と、保護膜 22 とを有し、多層反射膜 21 と接する面と反対側の面に裏面導電膜 23 を有する形態も本発明における多層反射膜付き基板とすることができる。なお、裏面導電膜 23 に求められる電気的特性（シート抵抗）は、通常 $100\ \Omega/\square$ 以下である。裏面導電膜 23 の形成方法は公知であり、例えば、マグネトロンスパッタリング法やイオンビームスパッタリング法により、Cr、Ta 等の金属や合金のターゲットを使用して形成することができる。

[0145] なお、以上の説明では、マスクブランク用基板 10 の転写パターンが形成される側の主表面に、多層反射膜 21 及び保護膜 22 を成膜した後、上記主表面とは反対側の裏面に裏面導電膜 23 を形成することを説明したが、本発明はこのような順序に限られない。マスクブランク用基板 10 の転写パターンが形成される側の主表面とは反対側の主表面に裏面導電膜 23 を形成した後、転写パターンが形成される側の主表面に、多層反射膜 21 や、さらに保護膜 22 を成膜して多層反射膜付き基板 20 を製造しても構わない。

[0146] また、本実施形態の多層反射膜付き基板 20 としては、マスクブランク用基板 10 と多層反射膜 21 との間に下地層を形成してもよい。下地層は、基板 10 の主表面の平滑性向上の目的、欠陥低減の目的、多層反射膜 21 の反射率増強効果の目的、並びに多層反射膜 21 の応力補正の目的で形成することができる。

[0147] [反射型マスクブランク]

次に、本発明の一実施形態に係る反射型マスクブランク 30 について以下に説明する。図 3 は、本実施形態の反射型マスクブランク 30 を示す断面模式図である。

[0148] 本実施形態の反射型マスクブランク 30 は、上記で説明した多層反射膜付き基板 20 の保護膜 22 上に（又は保護膜 22 がない場合には多層反射膜 21 上に）、転写パターンとなる吸収体膜 24 を形成した構成としてある。

[0149] 上記吸収体膜 24 の材料は、特に限定されるものではない。例えば、E U V 光を吸収する機能を有するもので、Ta（タンタル）単体、又は Ta を主成分とする材料を用いることが好ましい。Ta を主成分とする材料は、通常、Ta の合金である。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しているものが好ましい。Ta を主成分とする材料としては、例えば、Ta と B を含む材料、Ta と N を含む材料、Ta と B を含む、更に O と N の少なくともいずれかを含む材料、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 を含む材料などを用いることができる。また例えば、Ta に B、Si、Ge 等を加えることにより、アモルファス構造が容易に得られ、吸収体膜 24 の平滑性を向上させることができる。さらに、Ta に N、O を加えれば、酸化に対する耐性が向上するため、経時的な安定性を向上させることができる。

[0150] なお、上記の多層反射膜付き基板 20 と同様の欠陥検査を、吸収体膜 24 が形成された反射型マスクブランク 30 で行う場合には、吸収体膜 24 の表面は、上記範囲（すなわち中間空間周波数領域において $4 \times 10^7 \text{ nm}^{-4}$ 以下

、高空間周波数領域において 20 nm^{-4} 以下)のパワースペクトル密度を有していることが、疑似欠陥を含む欠陥検出数を低減する観点から好ましい。上記PSD範囲のマスクブランク用基板10や、多層反射膜付き基板20の表面形態を保って、吸収体膜24の表面が、前記範囲のパワースペクトル密度になるようにするには、吸収体膜24をアモルファス構造にすることが好ましい。結晶構造については、X線回折装置(XRD)により確認することができる。

[0151] なお、上記吸収体膜24の表面は、 $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $1\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ 以下のパワースペクトル密度が 20 nm^{-4} 以下であることが好ましく、さらに好ましくは、 $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $1\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ 以下のパワースペクトル密度が 1 nm^{-4} 以上 15 nm^{-4} 以下である。このような構成とすることにより、上記に挙げた検査光源として、 $150\text{ nm} \sim 365\text{ nm}$ の波長範囲にある、 266 nm のUVレーザー又は 193 nm のArFエキシマレーザーを用いる高感度欠陥検査装置で反射型マスクブランク30の欠陥検査を行う場合、疑似欠陥を含む欠陥検出数を大幅に低減することができる。

[0152] 本発明のマスクブランク用基板10は上述の通り、中間空間周波数及び高空間周波数領域における粗さ(PSD)が十分に抑制されており非常に平滑性に優れるので、その上に形成される多層反射膜21(又はさらにその上に形成される保護膜22)の中間空間周波数及び高空間周波数領域におけるPSDも、前記の通り疑似欠陥を含む欠陥検出数を大幅に低減することができる範囲とすることが容易である。さらにその結果、前記多層反射膜21(又は保護膜22)の上に形成される吸収体膜24の中間空間周波数及び高空間周波数領域におけるPSDも、前記の通り疑似欠陥を含む欠陥検出数を大幅に低減することができる範囲とすることが容易である。

[0153] また、上記吸収体膜24の表面は、 $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $10\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ 以下のパワー

スペクトル密度が 5 nm^4 以下であることが好ましく、さらに好ましくは、 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下のパワースペクトル密度が 0.5 nm^4 以上 5 nm^4 以下である。このような構成とすることにより、検査光源波長として 13.5 nm のEUV光を用いる高感度欠陥検査装置で反射型マスクブランク30の欠陥検査を行う場合、疑似欠陥を含む欠陥検出数を大幅に低減することができる。

[0154] なお、本発明の反射型マスクブランクは、図3に示す構成に限定されるものではない。例えば、上記吸収体膜24の上に、吸収体膜24をパターンニングするためのマスクとなるレジスト膜を形成することもでき、レジスト膜付き反射型マスクブランクも、本発明の反射型マスクブランクである。なお、吸収体膜24の上に形成するレジスト膜は、ポジ型でもネガ型でも構わない。また、電子線描画用でもレーザー描画用でも構わない。さらに、吸収体膜24と前記レジスト膜との間に、いわゆるハードマスク（エッチングマスク）膜を形成することもでき、この態様も本発明における反射型マスクブランクである。

[0155] [反射型マスク]

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4は、本実施形態の反射型マスク40を示す模式図である。

[0156] 本実施形態の反射型マスク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、上記保護膜22又は多層反射膜21上に吸収体パターン27を形成した構成である。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、マスク表面で吸収体膜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。

[0157] [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に、前記反射型マスク40の吸収体パターン27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、半導体基板上に配線など種々の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。

- [0158] なお、上述のマスクブランク用基板10、多層反射膜付き基板20、反射型マスクブランク30に基準マークを形成し、この基準マークと、上述の高感度欠陥検査装置で検出された致命欠陥の位置を座標管理することができる。得られた致命欠陥の位置情報（欠陥データ）に基づいて、反射型マスク40を作製するときに、上述の欠陥データと被転写パターン（回路パターン）データとを元に、致命欠陥が存在している箇所に吸収体パターン27が形成されるように描画データを補正して、欠陥を低減させることができる。

実施例

- [0159] [実施例1]

<マスクブランク用基板の作製>

（研磨及びMRFによる表面加工）

マスクブランク用基板として、大きさが152.4mm×152.4mm、厚さが6.35mmのSiO₂-TiO₂系のガラス基板を準備し、両面研磨装置を用いて、当該ガラス基板の表裏面を、酸化セリウム砥粒及びコロイダルシリカ砥粒により段階的に研磨した後、低濃度のケイフッ酸で表面処理した。これにより得られたガラス基板表面の表面粗さを原子間力顕微鏡で測定したところ、二乗平均平方根粗さ（Rms）は0.15nmであった。

- [0160] 当該ガラス基板の表裏面における148mm×148mmの領域の表面形状（表面形態、平坦度）、TTV（板厚ばらつき）を、波長変調レーザーを用いた波長シフト干渉計で測定した。その結果、ガラス基板の表裏面の平坦度は290nm（凸形状）であった。ガラス基板表面の表面形状（平坦度）の測定結果は、測定点ごとにある基準面に対する高さの情報としてコンピュータに保存するとともに、ガラス基板に必要な表面平坦度の基準値50nm（凸形状）、裏面平坦度の基準値50nmと比較し、その差分（必要除去

量)をコンピュータで計算した。

[0161] 次いで、ガラス基板面内を加工スポット形状領域ごとに、必要除去量に応じた局所表面加工の加工条件を設定した。事前にダミー基板を用いて、実際の加工と同じようにダミー基板を、一定時間基板を移動させずにスポットで加工し、その形状を上記表裏面の表面形状を測定する装置と同じ測定機にて測定し、単位時間当たりにおけるスポットの加工体積を算出した。そして、スポットの情報とガラス基板の表面形状の情報より得られた必要除去量に従い、ガラス基板をラスタ走査する際の走査スピードを決定した。

[0162] 設定した加工条件に従い、磁気流体による基板仕上げ装置を用いて、磁気粘弾性流体研磨 (Magneto Rheological Finishing : MRF) 加工法により、ガラス基板の表裏面平坦度が上記の基準値以下となるように局所的表面加工処理をして表面形状を調整した。なお、このとき使用した磁性粘弾性流体は、鉄成分を含んでおり、研磨スラリーは、アルカリ水溶液+研磨剤 (約 2 w t %)、研磨剤 : 酸化セリウムとした。その後、ガラス基板について、濃度約 10 % の塩酸水溶液 (温度約 25 °C) が入った洗浄槽に約 10 分間浸漬した後、純水によるリンス、イソプロピルアルコール (I P A) による乾燥を行った。

[0163] 得られたガラス基板表面の表面形状 (表面形態、平坦度) を測定したところ、表裏面の平坦度は約 40 ~ 50 nm であった。また、ガラス基板表面の表面粗さを、転写パターンが形成される側の主表面 (142 mm × 142 mm) の中央の 1 μm × 1 μm の領域を、原子間力顕微鏡を用いて測定したところ、二乗平均平方根粗さ (Rms) は 0.37 nm となっており、MRF による局所表面加工前の表面粗さより荒れた状態になっていた。

[0164] このガラス基板の表面状態を Z y g o 社製、白色干渉計の非接触表面形状測定機 New V i e w 6300 にて測定し (測定領域 : 0.14 mm × 0.1 mm、ピクセル数 : 640 × 480)、パワースペクトル解析を行った。結果を図 5 に示す (未加工)。

[0165] 図 5 において、「未加工」とは、0.14 mm × 0.1 mm の領域を、ピ

クセル数 640×480 で観測して得られたデータである。「EEM加工」については後述する。

[0166] パワースペクトル解析の結果、空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が最大で $4.5 \times 10^6 \text{nm}^4$ (空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$) であった (図5 灰色線参照)。

[0167] また、原子間力顕微鏡にて上記ガラス基板の表面粗さを測定し (測定領域: $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$)、パワースペクトル解析を行った結果を図6に「EEM未加工」として示す。解析の結果、空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が最大で 14nm^4 (空間周波数 $2 \mu\text{m}^{-1}$) となった。より詳しくは、空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が最大で 14nm^4 (空間周波数 $2 \mu\text{m}^{-1}$)、空間周波数 $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワー密度が最大で 8.32nm^4 (空間周波数 $11 \mu\text{m}^{-1}$) であった (図6 点線参照)。

[0168] (EEMによる表面加工)

次に、以上のパワースペクトル解析を行ったガラス基板の表裏面について、ガラス基板表面の表面形状を維持又は改善する目的と、中間空間周波数領域粗さを低減することを目的として、ガラス基板の表裏面にEEMを実施した。このEEMは、以下の加工条件で行った。

[0169] 加工液：微細粉末粒子 (濃度：3 wt %) 含有中性水溶液 (pH：7)

微細粉末粒子：コロイダルシリカ、平均粒径；約 80nm

回転体：ポリウレタン回転球

回転体回転数：280 rpm

研磨時間：120分

荷重：1.5 kg

[0170] その後、ガラス基板の端面をスクラブ洗浄した後、表裏面に対して、低濃度フッ酸水溶液によるメガソニック洗浄 (周波数 3MHz 、60秒)、純水によるリンス、乾燥を行った。

[0171] EEMにより表面加工したガラス基板の表面状態を、上述と同様にZyg

○社製、白色干渉計の非接触表面形状測定機 New View 6300 にて測定し（測定領域：0.14 mm×0.1 mm、ピクセル数 640×480）、パワースペクトル解析を行った。結果を図 5 に「EEM 加工」として示す。

[0172] 解析の結果、空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が最大で 10^6 nm^4 （空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ ）となった。以上より、EEM による表面加工により、中間空間周波数領域（ $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下）の粗さを低減することができたことがわかる。

[0173] また、EEM 表面加工により得られたガラス基板の表面状態を、原子間力顕微鏡にて測定し（測定領域： $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ）、パワースペクトル解析を行った結果を図 6 に「EEM 加工」として示す。

[0174] 解析の結果、空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が最大で 25 nm^4 （空間周波数 $3 \mu\text{m}^{-1}$ ）となった（図 6 実線参照）。より詳しくは、空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が最大で 25 nm^4 （空間周波数 $3 \mu\text{m}^{-1}$ ）、空間周波数 $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が最大で 9.0 nm^4 （空間周波数 $10 \mu\text{m}^{-1}$ ）であった。以上、図 6 の結果より、EEM による表面加工によっては、高空間周波数における PSD は大きな変化を受けなかったことがわかる。

[0175] （CARE による表面加工）

次に、以上の EEM 表面加工を経たガラス基板の表裏面について、高空間周波数領域粗さを低減することを目的として、ガラス基板の表裏面に対して、触媒基準エッチング（CARE）による表面加工を行った。使用した CARE 加工装置の模式図を図 7 に示す。なお、加工条件は以下の通りとした。

[0176] 加工液：純水

触媒：Pt

基板回転数：10.3 回転／分

触媒定盤回転数：10回転／分

加工時間：50分

加工圧：250hPa

[0177] その後、ガラス基板の端面をスクラブ洗浄した後、当該基板を王水（温度約65℃）が入った洗浄槽に約10分浸漬させ、その後、純水によるリンス、乾燥を行った。なお、王水による洗浄は、ガラス基板の表裏面に触媒であるPtの残留物がなくなるまで、複数回行った。

[0178] CAREにより表面加工したガラス基板の表面状態を、Zygo社製、白色干渉計の非接触表面形状測定機NewView6300にて測定し（測定領域：0.14mm×0.1mm、ピクセル数：640×480）、パワースペクトル解析を行った。

[0179] パワースペクトル解析の結果、空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が最大で $5 \times 10^5 \text{nm}^4$ （空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ ）であった。すなわち、CAREによる表面加工では、中間空間周波数領域の粗さは、ほとんど変化がなかった。

[0180] また、原子間力顕微鏡にてガラス基板の表面状態を測定し（測定領域： $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ）、パワースペクトル解析を行った結果を図8に示す（「CARE加工」と表示された実線）。解析の結果、空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が最大で 5.0nm^4 （空間周波数 $2 \mu\text{m}^{-1}$ ）であった。より詳しくは、空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が最大で 5.0nm^4 （空間周波数 $2 \mu\text{m}^{-1}$ ）、空間周波数 $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が最大で 1.9nm^4 （空間周波数 $11 \mu\text{m}^{-1}$ ）であった。

[0181] この結果のとおり、CAREによる表面加工により、高空間周波数領域の粗さを低減することができた。また、二乗平均平方根粗さRmsは0.08nmと良好であった。

[0182] <欠陥検査>

検査光源波長193nmの高感度欠陥検査装置（KLA-Tencor社

製「Teron 600シリーズ」)を使用して、以上のEEM及びCAREによる表面加工処理を経て製造されたマスクブランク用ガラス基板主表面における132mm×132mmの領域を欠陥検査した。検査感度条件は、球相当直径SEVD (Sphere Equivalent Volume Diameter) で20nmサイズの欠陥を検出できる検査感度条件とした。尚、球相当直径SEVDは、欠陥の平面視面積を(S)、欠陥の高さを(h)としたときに、 $SEVD = 2(3S/4\pi h)^{1/3}$ の式により算出することができる(以下の実施例、比較例も同様。)。欠陥の面積(S)、欠陥の高さ(h)は原子間力顕微鏡(AFM)により測定することができる。この結果、疑似欠陥を含む欠陥検出数は、合計10,520個であり、従来の欠陥検出数100,000個超と比較して欠陥検出数が大幅に低減された。この程度の欠陥検出数であれば、異物や傷などの致命欠陥の有無を容易に検査することができる。

[0183] また、検査光源波長266nmの高感度欠陥検査装置(レーザーテック社製「MAGICS M7360」)を使用して、上述と同様にマスクブランク用ガラス基板主表面における132mm×132mmの領域を欠陥検査した。検査感度条件は、最高の検査感度条件とした。この結果、疑似欠陥を含む欠陥検出数は、合計15個であり、従来の欠陥検出数100,000個と比較して欠陥検出数が大幅に低減された。

[0184] <多層反射膜付き基板の作製>

以上の通りにして得られたマスクブランク用基板の主表面に、イオンビームスパッタリング法により、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を形成し、さらにこの多層反射膜上に保護膜を形成して、多層反射膜付き基板を製造した。

[0185] 前記多層反射膜は、膜厚4.2nmのSi膜(高屈折率層)と、膜厚2.8nmのMo膜(低屈折率層)を1ペアとし、40ペア成膜した(膜厚の合計280nm)。さらに、前記保護膜は膜厚2.5nmのRuからなる。なお、多層反射膜は、基板主表面の法線に対して、Si膜のスパッタ粒子、M

○膜のスパッタ粒子の入射角度は30度になるようにイオンビームスパッタリング法により成膜した。

[0186] 保護膜の表面状態を、Zygo社製、白色干渉計の非接触表面形状測定機NewView6300にて測定し（測定領域：0.14mm×0.1mm、ピクセル数：640×480）、パワースペクトル解析を行った。

[0187] パワースペクトル解析の結果、空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が最大で $1.28 \times 10^7 \text{nm}^4$ （空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ ）であった。

[0188] また、原子間力顕微鏡にて測定し（測定領域： $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ）、パワースペクトル解析を行った結果、空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が最大で 15.8nm^4 （空間周波数 $5 \mu\text{m}^{-1}$ ）であった。より詳しくは、空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が最大で 15.8nm^4 （空間周波数 $5 \mu\text{m}^{-1}$ ）、空間周波数 $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が最大で 6.73nm^4 （空間周波数 $10 \mu\text{m}^{-1}$ ）であった。また、保護膜表面のRmsは、 0.126nm であった。また、この保護膜表面の反射率をEUV Technology社製LPR1016により測定したところ、65.1%と高い反射率であった。

[0189] 以上の結果より、マスクブランク用基板主表面のPSDを本発明で規定する範囲にすることにより、その上に形成される保護膜の空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度も、マスクブランク用基板主表面の表面状態と同様の低い値に低減できることが確認された。

[0190] 検査光源波長 193nm の高感度欠陥検査装置（KLA-TenCor社製「Teron600シリーズ」）を使用して、本実施例1の多層反射膜付き基板の保護膜表面における $132 \text{mm} \times 132 \text{mm}$ の領域を欠陥検査した。この結果、疑似欠陥を含む欠陥検出数は、合計21,705個であり、従来の欠陥検出数100,000個超と比較して疑似欠陥が大幅に低減された。

[0191] また、検査光源波長 266 nm の高感度欠陥検査装置（レーザーテック社製「MAGICS M7360」）を使用して、上述と同様に多層反射膜付き基板の保護膜表面における 132 mm × 132 mm の領域を欠陥検査した。検査感度条件は、最高の検査感度条件とした。この結果、疑似欠陥を含む欠陥検出数は、合計 24 個であった。

[0192] さらに、検査光源波長 13.5 nm の高感度欠陥検査装置を使用して、本実施例 1 の多層反射膜付き基板の保護膜表面における 132 mm × 132 mm の領域を欠陥検査した結果、疑似欠陥を含む欠陥検出個数が少なく、欠陥検査が容易であった。

[0193] また、多層反射膜付き基板表面に EUV 光（波長 13.5 nm）を照射したところ、SEVD で 15 nm サイズの欠陥を検出できる欠陥検査装置で障害となる EUV 光の散乱（スペックル）は観察されなかった。従って、SEVD で 15 nm サイズの欠陥を検出できる検査光源波長 13.5 nm の高感度欠陥検査装置においては、多層反射膜および保護膜からの EUV 光の散乱が抑制され、スペックルによるノイズを低減できるので、多層反射膜付き基板の欠陥検査を確実に行うことができる。

[0194] なお、上述のとおり、保護膜表面の空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下における PSD が、 $1.28 \times 10^7 \text{nm}^4$ と、 $4 \times 10^7 \text{nm}^4$ 以下となっており、また、空間波長が $2 \mu\text{m}$ 以上 1mm 以下のうねり（ローカルスロープ）も $70 \mu\text{rad}$ と、 $200 \mu\text{rad}$ 以下であるので、パターン転写時のフレアによるパターンコントラスト低下も防ぐことができる。

[0195] なお、本実施例 1 の多層反射膜付き基板の保護膜及び多層反射膜に対して、転写パターン形成領域（ $142 \text{mm} \times 142 \text{mm}$ ）の外側 4 箇所、上記欠陥の位置を座標管理するための基準マークを集束イオンビームにより形成した。

[0196] <EUV 露光用反射型マスクブランクの作製>

上述した多層反射膜付き基板の多層反射膜を形成していない裏面に、DC マグネトロンスパッタリング法により、裏面導電膜を形成した。当該裏面導

電膜は、Crターゲットを多層反射膜付き基板の裏面に対向させ、Ar+N₂ガス（Ar：N₂=90%：10%）雰囲気中で反応性スパッタリングを行うことで形成した。ラザフォード後方散乱分析法により裏面導電膜の元素組成を測定したところ、Cr：90原子%、N：10原子%であった。また、裏面導電膜の膜厚は20nmであった。

[0197] さらに、上述した多層反射膜付き基板の保護膜の表面に、DCマグネトロンスパッタリング法により、TaBN膜からなる吸収体膜を成膜し、反射型マスクブランクを作製した。当該吸収体膜は、TaBターゲット（Ta：B=80：20）に多層反射膜付き基板の吸収体膜に対向させ、Xe+N₂ガス（Xe：N₂=90%：10%）雰囲気中で反応性スパッタリングを行うことにより形成した。

[0198] ラザフォード後方散乱分析法により吸収体膜の元素組成を測定したところ、Ta：80原子%、B：10原子%、N：10原子%であった。また、吸収体膜の膜厚は65nmであった。なお、吸収体膜の結晶構造をX線回折装置（XRD）により測定したところ、アモルファス構造であった。

[0199] <反射型マスクの作製>

上述した吸収体膜の表面に、スピンコート法によりレジストを塗布し、加熱及び冷却工程を経て、膜厚150nmのレジスト膜を成膜した。次いで、所望のパターンの描画及び現像工程を経て、レジストパターンを形成した。

[0200] 当該レジストパターンをマスクにして、Cl₂+Heガスのドライエッチングにより、吸収体膜であるTaBN膜のパターニングを行い、保護膜上に吸収体パターンを形成した。その後、レジスト膜を除去し、上記と同様の薬液洗浄を行い、反射型マスクを作製した。

[0201] なお、上述の描画工程においては、上記転写パターン形成領域の外側4か所に形成された基準マークを元に作成された欠陥データに基づいて、欠陥データと被転写パターン（回路パターン）データとを元に、致命欠陥が存在している箇所に吸収体パターンが配置されるように描画データを補正して、反射型マスクを作製した。得られた反射型マスクについて、高感度欠陥検査装

置（K L A－T e n c o r社製「T e r o n 6 0 0シリーズ」）を使用して欠陥検査を行ったところ、欠陥は確認されなかった。

[0202] 以上のマスクブランク用基板及び多層反射膜付き基板の製造の各過程において実施したパワースペクトル解析の結果をまとめると、以下の表 1 の通りである。

[0203] [表1]

表 1

		PSD (nm ⁴)			
		MRF後 EEM前	EEM後 CARE前	CARE後 ML成膜前	ML※3/Ru 成膜後
MSFR※1	Max	4.5×10^6	1×10^6	5×10^5	1.28×10^7
HSFR※2	Max	14 14/8.32	25 25/9	5 5/1.9	15.8 15.8/6.73

※1：空間周波数： $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下

※2：空間周波数： $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下

左／右： $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以下のPSD／ $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下のPSD

※3：ML：多層反射膜

[0204] 上述のとおり、反射型マスクにおいて、高感度欠陥検査装置での欠陥は確認されなかったので、この反射型マスクを使用して、露光波長を使用したりソグラフィープロセスを用いた場合、反射型マスク起因の転写パターン欠陥が発生せずに半導体装置を作製することができる。

[0205] （比較例 1）

上述の実施例 1 において、MRF による表面加工後、EEM 及び CARE の表面加工は行わず、両面タッチ研磨を行った以外は、実施例 1 と同様にしてマスクブランク用基板及び多層反射膜付き基板を作製した。

[0206] 以上のマスクブランク用基板及び多層反射膜付き基板の製造の各過程において実施したパワースペクトル解析の結果、並びに高感度欠陥検査装置を使用しての欠陥検査結果をまとめると、以下の表 2 の通りである。尚、MRF・両面タッチ研磨後のマスクブランク用基板のパワースペクトル密度の測定

結果を図8（未加工）に示す。

[0207] [表2]

表 2

		PSD (nm ⁴)	
		MRF・両面タッチ研磨後ML成膜前	ML※3/Ru成膜後
MSFR※1	Max	3.7×10^7	6.1×10^7
HSFR※2	Max	15.8/5	16.6/7.5
Teron600シリーズ [*]	欠陥検出数（個）	>100,000	22,803
MAGICS M7360	欠陥検出数（個）	46	58

※1：空間周波数： $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下

※2：空間周波数： $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下

左／右： $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以下のPSD／ $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下のPSD

※3：ML：多層反射膜

[0208] 上記表2の通り、マスクブランク用基板について検査光源波長193nmの高感度欠陥検査装置（KLA-Tencor社製「Teron600シリーズ」）を使用して欠陥検査を行った結果、欠陥検査途中で、疑似欠陥を含む欠陥検出数は、100,000個超となり、132mm×132mmの領域の欠陥検査を行うことができなかった。通常の反射型マスクの製造工程においては、この時点で不合格となり研磨工程に戻されるなどしてしまい、製造コストがかさむことになる。また、検査光源波長266nmの高感度欠陥検査装置（レーザーテック社製MAGICS M7360）を使用し、欠陥検査の結果、欠陥検出数は46個となった。

[0209] また、多層反射膜付き基板について検査光源波長193nmの高感度欠陥検査装置（KLA-Tencor社製「Teron600シリーズ」）を使用して欠陥検査を行った結果、疑似欠陥を含む欠陥検出数は、22,803個と実施例1と比べて増加した。また、検査光源波長266nmの高感度欠陥検査装置（レーザーテック社製MAGICS M7360）を使用し、欠陥検査の結果、欠陥検出数は58個となった。

[0210] さらに、検査光源波長13.5nmの高感度欠陥検査装置を使用して、本

比較例 1 の多層反射膜付き基板の保護膜表面における $132\text{ mm} \times 132\text{ mm}$ の領域を欠陥検査した結果、疑似欠陥を含む欠陥検出数は、 $100,000$ 個超となり、 $132\text{ mm} \times 132\text{ mm}$ の領域の欠陥検査を行うことができなかった。

[0211] また、多層反射膜付き基板表面に EUV 光（波長 13.5 nm ）を照射したところ、SEVD で 15 nm サイズの欠陥を検出できる欠陥検査装置で障害となる EUV 光の散乱（スペックル）が強く観察された。従って、SEVD で 15 nm サイズの欠陥を検出できる検査光源波長 13.5 nm の高感度欠陥検査装置においては、多層反射膜および保護膜からの EUV 光の散乱によるスペックルが無視できず、多層反射膜付き基板の欠陥検査を行うことができない。

[0212] （実施例 2）

上述の実施例 1 において、磁気粘弾性流体研磨の加工と、洗浄工程の後、EEM による表面加工を実施する前にアルカリ性のコロイダルシリカの研磨砥粒（平均粒径：約 80 nm ）を含む研磨液を使用して両面タッチ研磨を行った以外は実施例 1 と同様にしてマスクブランク用基板及び多層反射膜付き基板を作製した。

[0213] 以上のマスクブランク用基板及び多層反射膜付き基板の製造の各過程において実施したパワースペクトル解析の結果、並びに高感度欠陥検査装置を用いての欠陥検査結果をまとめると、以下の表 3 の通りである。

[0214] [表3]

表 3

		CARE 後 ML 成膜前	ML※3/Ru 成膜後
表面粗さ Rms	nm	0.04	0.122
MSFR※1	Max	1.6×10^5	4.7×10^6
HSFR※2	Max	4.6 4.6/1.21	14.8 14.8/6.48
Teron600 シリーズ*	欠陥検出数（個）	6428	11754
MAGICS M7360	欠陥検出数（個）	13	20

※1：空間周波数： $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下

※2：空間周波数： $1\ \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100\ \mu\text{m}^{-1}$ 以下

左／右： $1\ \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $10\ \mu\text{m}^{-1}$ 以下のPSD／ $10\ \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100\ \mu\text{m}^{-1}$ 以下のPSD

※3：ML：多層反射膜

[0215] 尚、前記多層反射膜付き基板の保護膜表面の反射率をEUV Technology社製LPR1016により測定したところ、65.2%と高い反射率であった。

[0216] 上記表3の通り、マスクブランク用基板について検査光源波長193nmの高感度欠陥検査装置（KLA-Tencor社製「Teron600シリーズ」）を使用して欠陥検査を行った結果、疑似欠陥を含む欠陥検出数は6,428個となり、実施例1と比べて欠陥検出個数は大幅に減少した。また、検査光源波長266nmの高感度欠陥検査装置（レーザーテック社製MAGICS M7360）を使用しての欠陥検査の結果、欠陥検出数は13個となり、実施例1の欠陥検出個数と比べて若干減少した。

[0217] また、多層反射膜付き基板について検査光源波長193nmの高感度欠陥検査装置（KLA-Tencor社製「Teron600シリーズ」）を使用して欠陥検査を行った結果、疑似欠陥を含む欠陥検出数は、11,754個となり、実施例1と比べて欠陥検出個数は大幅に減少した。また、検査光源波長266nmの高感度欠陥検査装置（レーザーテック社製MAGICS M7360）を使用しての欠陥検査の結果、欠陥検出数は20個となり実施例1と比べて若干減少した。

[0218] さらに、検査光源波長13.5nmの高感度欠陥検査装置を使用して、本実施例2の多層反射膜付き基板の保護膜表面における132mm×132mmの領域を欠陥検査した結果、疑似欠陥を含む欠陥検出個数が少なく、欠陥検査が容易であった。

[0219] また、多層反射膜付き基板表面にEUV光（波長13.5nm）を照射したところ、SEVDで15nmサイズの欠陥を検出できる欠陥検査装置で障害となるEUV光の散乱（スペックル）は観察されなかった。従って、SE

VDで15nmサイズの欠陥を検出できる検査光源波長13.5nmの高感度欠陥検査装置においては、保護膜表面からのEUV光の散乱が抑制されるので、多層反射膜付き基板の欠陥検査を確実に行うことができる。

[0220] (実施例3)

[0221] 上述の実施例1において、CAREの触媒をSUSに変更し、王水による洗浄を硫酸洗浄（温度約65℃）とした以外は実施例1と同様にしてマスクブランク用基板及び多層反射膜付き基板を作製した。

[0222] 以上のマスクブランク用基板及び多層反射膜付き基板の製造の各過程において実施したパワースペクトル解析の結果、並びに高感度欠陥検査装置を使用しての欠陥検査結果をまとめると、以下の表4の通りである。

[0223] [表4]

表4

		CARE 後 ML 成膜前	ML※3/Ru 成膜後
表面粗さ Rms	nm	0.08	0.129
MSFR※1	Max	1.3×10^6	2.8×10^7
HSFR※2	Max	7.6 7.6/3.43	16.2 16.2/7.31
Teron600 シリーズ*	欠陥検出数 (個)	20755	22010
MAGICS M7360	欠陥検出数 (個)	18	27

※1：空間周波数： $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下

※2：空間周波数： $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下

左／右： $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以下のPSD／ $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下のPSD

※3：ML：多層反射膜

[0224] 尚、この保護膜表面の反射率をEUV Technology社製LPR1016により測定したところ、65.0%と高い反射率であった。

[0225] 上記表4の通り、マスクブランク用基板について検査光源波長193nmの高感度欠陥検査装置（KLA-Tencor社製「Teron600シリーズ」）を使用して欠陥検査を行った結果、疑似欠陥を含む欠陥検出数は20,755個となり、実施例1と比べて欠陥検出個数は増加したが、100

， 000個を超えることがなく、132mm×132mmの領域の欠陥検査を行うことができた。検査光源波長266nmの高感度欠陥検査装置（レーザーテック社製MAGICS M7360）を使用しての欠陥検査の結果、欠陥検出数は18個となり、実施例1の欠陥検出個数と比べて若干増加した。

[0226] また、多層反射膜付き基板について検査光源波長193nmの高感度欠陥検査装置（KLA-Tencor社製「Teron600シリーズ」）を使用して欠陥検査を行った結果、疑似欠陥を含む欠陥検出数は、22,010個となり、実施例1と比べて欠陥検出個数は増加したが、100,000個を超えることがなく、132mm×132mmの領域の欠陥検査を行うことができた。検査光源波長266nmの高感度欠陥検査装置（レーザーテック社製MAGICS M7360）を使用しての欠陥検査の結果、欠陥検出数は27個となり、こちらも実施例1と比べて若干増加した。

[0227] さらに、検査光源波長13.5nmの高感度欠陥検査装置を使用して、本実施例1の多層反射膜付き基板の保護膜表面における132mm×132mmの領域を欠陥検査した結果、疑似欠陥を含む欠陥検出個数が少なく、欠陥検査が容易であった。

[0228] また、多層反射膜付き基板表面にEUV光（波長13.5nm）を照射したところ、SEVDで15nmサイズの欠陥を検出できる欠陥検査装置で障害となるEUV光の散乱（スペックル）は観察されなかった。従って、SEVDで15nmサイズの欠陥を検出できる検査光源波長13.5nmの高感度欠陥検査装置においては、保護膜表面からのEUV光の散乱が抑制されるので、多層反射膜付き基板の欠陥検査を確実に行うことができる。

符号の説明

- [0229] 10 マスクブランク用基板
 20 多層反射膜付き基板
 21 多層反射膜
 22 保護膜

- 2 3 裏面導電膜
- 2 4 吸収体膜
- 2 7 吸収体パターン
- 3 0 反射型マスクブランク
- 4 0 反射型マスク
- 1 0 0 C A R E（触媒基準エッチング）加工装置
- 1 2 4 処理槽
- 1 2 6 触媒定盤
- 1 2 8 ガラス基板（被加工物）
- 1 3 0 基板ホルダ
- 1 3 2 回転軸
- 1 4 0 基材
- 1 4 2 白金（触媒）
- 1 7 0 ヒータ
- 1 7 2 熱交換器
- 1 7 4 処理液供給ノズル
- 1 7 6 流体流路

請求の範囲

- [請求項1] リソグラフィーに使用されるマスクブランク用基板であって、
 該マスクブランク用基板の転写パターンが形成される側の主表面に
 おける $0.14\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ の領域を白色干渉計にて、ピクセル
 数 640×480 で測定して得られる空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$
 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が $4 \times 10^6 \text{ nm}^4$
 以下であり、前記主表面における $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域を原子間力顕
 微鏡で測定して得られる空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上におけるパワース
 ペクトル密度が 10 nm^4 以下である、マスクブランク用基板。
- [請求項2] 前記主表面の $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 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 0.13 nm 未満であることを
 を特徴とする請求項1に記載のマスクブランク用基板。
- [請求項3] 前記主表面の $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得
 られる空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $10 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペ
 クトル密度が 1 nm^4 以上 10 nm^4 以下であることを特徴とする請
 求項1又は2に記載のマスクブランク用基板。
- [請求項4] 前記基板が、EUVリソグラフィーに使用されるマスクブランク用
 基板であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のマ
 スクブランク用基板。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載のマスクブランク用基板の前記
 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
 を有することを特徴とする多層反射膜付き基板。
- [請求項6] 前記多層反射膜上に保護膜を有することを特徴とする請求項5に記
 載の多層反射膜付き基板。
- [請求項7] 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を有する多層
 反射膜付き基板であって、
 前記多層反射膜が形成されている側の前記多層反射膜付き基板表面

における $0.14\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ の領域を白色干渉計にて、ピクセル数 640×480 で測定して得られる空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が $4 \times 10^7 \text{ nm}^4$ 以下であり、前記多層反射膜付き基板表面における $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $100 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が 20 nm^4 以下であることを特徴とする多層反射膜付き基板。

[請求項8] 前記多層反射膜付き基板表面の $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 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 0.13 nm 未満であることを特徴とする請求項7に記載の多層反射膜付き基板。

[請求項9] 前記多層反射膜上に保護膜を有することを特徴とする請求項7又は8に記載の多層反射膜付き基板。

[請求項10] 請求項5～9のいずれか1項に記載の多層反射膜付き基板の前記多層反射膜又は保護膜上に、転写パターンとなる吸収体膜を有することを特徴とする反射型マスクブランク。

[請求項11] 請求項10に記載の反射型マスクブランクにおける前記吸収体膜がパターンニングされてなる吸収体パターンを、前記多層反射膜又は保護膜上に有することを特徴とする反射型マスク。

[請求項12] リソグラフィーに使用されるマスクブランク用基板の転写パターンが形成される側の主表面を、所定の表面形態が得られるように表面加工する表面加工工程を有するマスクブランク用基板の製造方法であって、

前記表面加工工程は、前記主表面における $0.14\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ の領域を、白色干渉計にて、ピクセル数 640×480 で測定して得られる空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が $4 \times 10^6 \text{ nm}^4$ 以下となり、かつ前記主表面における $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる

空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上におけるパワースペクトル密度が 10nm^4 以下となるように表面加工する工程であることを特徴とするマスクブランク用基板の製造方法。

[請求項13] 前記表面加工工程は、前記主表面における $0.14 \text{mm} \times 0.1 \text{m}$ の領域を、白色干渉計にて、ピクセル数 640×480 で測定して得られる空間周波数 $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ 以上 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以下におけるパワースペクトル密度が $4 \times 10^6 \text{nm}^4$ 以下となるように表面加工する中間空間周波数領域粗さ低減工程と、前記主表面における $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる空間周波数 $1 \mu\text{m}^{-1}$ 以上におけるパワースペクトル密度が 10nm^4 以下となるように表面加工する高空間周波数領域粗さ低減工程とを有することを特徴とする請求項12に記載のマスクブランク用基板の製造方法。

[請求項14] 前記中間空間周波数領域粗さ低減工程の後に、前記高空間周波数領域粗さ低減工程を行うことを特徴とする請求項13に記載のマスクブランク用基板の製造方法。

[請求項15] 前記表面加工工程は、EEM (Elastic Emission Machining) 及び／又は触媒基準エッチング：CARE (CAlyst-Referred Etching) にて実施されることを特徴とする請求項12～14のいずれか1項に記載のマスクブランク用基板の製造方法。

[請求項16] 前記中間空間周波数領域粗さ低減工程は、EEMにて前記主表面を表面加工することにより実施されることを特徴とする請求項13又は14に記載のマスクブランク用基板の製造方法。

[請求項17] 前記高空間周波数領域粗さ低減工程は、触媒基準エッチングにて前記主表面を表面加工することにより実施されることを特徴とする請求項13～16のいずれか1項に記載のマスクブランク用基板の製造方法。

[請求項18] 前記基板が、EUVリソグラフィーに使用されるマスクブランク用基板であることを特徴とする請求項12～17のいずれか1項に記載

のマスクブランク用基板の製造方法。

[請求項19] 請求項1～4のいずれか1項に記載のマスクブランク用基板又は請求項12～18のいずれか1項に記載の製造方法により製造されたマスクブランク用基板の前記主表面上に、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を形成する多層反射膜形成工程を有することを特徴とする多層反射膜付き基板の製造方法。

[請求項20] 前記多層反射膜形成工程は、イオンビームスパッタリング法により前記高屈折率層及び低屈折率層を交互に成膜することにより実施されることを特徴とする請求項19に記載の多層反射膜付き基板の製造方法。

[請求項21] 前記多層反射膜形成工程では、高屈折率材料と低屈折率材料のターゲットを用いたイオンビームスパッタリングにより、前記高屈折率材料と前記低屈折率材料のスパッタ粒子を前記主表面の法線に対して0度以上30度以下の入射角度で交互に入射させて前記多層反射膜を形成することを特徴とする請求項20に記載の多層反射膜付き基板の製造方法。

[請求項22] 前記多層反射膜上に保護膜を形成する工程をさらに有することを特徴とする請求項19～21のいずれか1項に記載の多層反射膜付き基板の製造方法。

[請求項23] 請求項11に記載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。