

明 細 書

発明の名称：

反射型マスクブランク、反射型マスク、反射型マスクの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体製造の露光プロセスで使用するEUV（E t r e m e U l t r a V i o l e t：極端紫外）露光に用いられる反射型マスクおよびその製造方法、ならびに、反射型マスクの原板である反射型マスクブランクに関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体デバイスの更なる微細化のために、光源として中心波長13.5nm付近のEUV光を使用したEUVリソグラフィが検討されている。

[0003] EUV露光では、EUV光の特性から、反射光学系および反射型マスクが用いられる。反射型マスクは、基板上にEUV光を反射する多層反射膜が形成され、多層反射膜上にEUV光を吸収する吸収体膜がパターンニングされている。

[0004] 露光装置の照明光学系より反射型マスクに入射したEUV光は、吸収体膜の無い部分（開口部）では反射され、吸収体膜の有る部分（非開口部）では吸収される。結果として、マスクパターンが露光装置の縮小投影光学系を通してウエハ上にレジストパターンとして転写され、その後の処理が実施される。

[0005] 一方、反射型マスクおよび吸収体膜をパターンニングする前の反射型マスクブランクは、基材の吸収体膜側とは反対側の表面に、静電チャック用の導電膜が設けられる場合が多い。

例えば、特許文献1に記載の反射型マスクブランクでは、導電膜にタンタルを含む材料を用いた反射型マスクブランク等について記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開 2 0 1 3 － 2 2 5 6 6 2 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記のような導電膜を有する反射型マスクおよび反射型マスクブランクは、その製造工程および使用時において、静電チャックによる吸着および吸着状態の解除が繰り返し行われる。吸着および吸着状態の解除の際、反射型マスクブランクの導電膜が配置されている裏面側の表面と静電チャックを行う部材とが接触し、互いに擦り合わされる場合がある。なお、以降では、反射型マスクブランクの導電膜が配置されている裏面側の表面のことを単に「裏面側の表面」ともいう。なお、裏面側とは、反射型マスクブランクにおいて、基板を基準として導電膜が配置される側をいう。

裏面側の表面の強度が低いと、導電膜に由来するパーティクルが発生し得るため、裏面側の表面の強度は高いことが求められる。

本発明者らが特許文献 1 に記載の導電膜について検討したところ、導電膜の基材とは反対側の表面の強度に改善の余地があることを知見した。

[0008] そこで、本発明は、反射型マスクブランクの導電膜が配置されている裏面側の表面の強度に優れる、反射型マスクブランクの提供を課題とする。

また、本発明は、上記反射型マスクブランクを用いた反射型マスクの製造方法、および、反射型マスクの提供も課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、導電膜上に保護膜を設け、保護膜を X 線光電子分光法によって分析した際に、所定の結合エネルギーのピークが現れると上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0010] 〔 1 〕 基板と、
上記基板の一方の面側に配置される導電膜と、

上記導電膜の上記基板側とは反対側に配置される保護膜と、
上記基板の他方の面側に配置されるEUV光を反射する多層反射膜と、
上記多層反射膜の上記基板側とは反対側に配置される吸収体膜と、を有する反射型マスクブランクであって、

上記導電膜と上記保護膜との組成が異なり、

上記導電膜は、クロムおよびタンタルからなる群から選択される第1元素を含み、

上記保護膜は、クロムと、ホウ素、炭素、窒素、および、酸素からなる群から選択される1種以上の第2元素とを含み、

上記保護膜の厚みが5 nm以上であり、

上記保護膜をX線光電子分光法によって分析した際に、クロムの $2p_{3/2}$ 軌道に対応するピークが576.7 eV以下に現れる、反射型マスクブランク。

〔2〕 基板と、

上記基板の一方の面側に配置される導電膜と、

上記導電膜の上記基板側とは反対側に配置される保護膜と、

上記基板の他方の面側に配置されるEUV光を反射する多層反射膜と、

上記多層反射膜の上記基板側とは反対側に配置される吸収体膜と、を有する反射型マスクブランクであって、

上記導電膜と上記保護膜との組成が異なり、

上記導電膜は、クロムおよびタンタルからなる群から選択される第1元素を含み、

上記保護膜は、クロムおよびタンタルからなる群から選択される第1元素Aと、ホウ素、炭素、窒素、および、酸素からなる群から選択される1種以上の第2元素とを含み、

上記保護膜の厚みが5 nm以上であり、

上記保護膜をX線光電子分光法によって分析した際に、クロムの $2p_{3/2}$ 軌道に対応するピークが576.7 eV以下に現れるか、タンタルの $4f_{5/2}$ 軌

道に対応するピークが、 23.8 eV 以上に現れる、反射型マスクブランク。

〔3〕 上記保護膜がクロムを含み、

X線光電子分光法によって分析した際の上記保護膜の上記第2元素の含有量が、上記保護膜の全原子に対して10原子%以上65原子%未満である、

〔1〕または〔2〕に記載の反射型マスクブランク。

〔4〕 X線光電子分光法によって分析した際の上記保護膜の上記第2元素の含有量が、上記保護膜の全原子に対して63原子%以下である、〔3〕に記載の反射型マスクブランク。

〔5〕 X線光電子分光法によって分析した際の上記保護膜の上記第2元素の含有量が、上記保護膜の全原子に対して40原子%以下である、〔3〕に記載の反射型マスクブランク。

〔6〕 上記保護膜がタンタルを含み、

X線光電子分光法によって分析した際の上記保護膜の上記第2元素の含有量が、上記保護膜の全原子に対して20原子%以上である、〔2〕に記載の反射型マスクブランク。

〔7〕 X線光電子分光法によって分析した際の上記保護膜の上記第2元素の含有量が、上記保護膜の全原子に対して20～90原子%である、〔6〕に記載の反射型マスクブランク。

〔8〕 上記保護膜に含まれる上記第2元素が少なくとも酸素を含む、〔1〕～〔7〕のいずれか1つに記載の反射型マスクブランク。

〔9〕 上記導電膜に含まれる第2元素が少なくとも窒素を含む、〔1〕～〔8〕のいずれか1つに記載の反射型マスクブランク。

〔10〕 上記保護膜の表面粗さ R_q が 0.450 nm 以下である、〔1〕～〔9〕のいずれか1つに記載の反射型マスクブランク。

〔11〕 上記保護膜の厚みが、 $7\sim50\text{ nm}$ である、〔1〕～〔10〕のいずれか1つに記載の反射型マスクブランク。

〔12〕 上記保護膜の厚みが、 $10\sim50\text{ nm}$ である、〔1〕～〔11〕

〕のいずれか1つに記載の反射型マスクブランク。

〔13〕 上記保護膜および上記導電膜からなる積層膜の体積抵抗率が $2.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である、〔1〕～〔12〕のいずれか1つに記載の反射型マスクブランク。

〔14〕 上記保護膜および上記導電膜からなる積層膜の体積抵抗率が $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である、〔1〕～〔13〕のいずれか1つに記載の反射型マスクブランク。

〔15〕 上記保護膜の表面硬度が 10.0 GPa 以上である、〔1〕～〔14〕のいずれか1つに記載の反射型マスクブランク。

〔16〕 〔1〕～〔15〕のいずれか1つに記載の反射型マスクブランクの上記吸収体膜をパターンニングして形成される吸収体膜パターンを有する反射型マスク。

〔17〕 〔1〕～〔15〕のいずれか1つに記載の反射型マスクブランクの上記吸収体膜をパターンニングする工程を含む、反射型マスクの製造方法。

〔18〕 基板上の一方の面側に導電膜を形成し、
形成した前記導電膜の基板側とは反対側の面に保護膜を形成し、
前記保護膜の形成が、酸素ガス及び窒素ガスからなる群から選択される1種以上のガス存在下で実施される、〔1〕または〔2〕に記載の反射型マスクブランクの製造方法。

〔19〕 前記保護膜は、スパッタリングターゲットを用いて形成された膜であり、

前記スパッタリングターゲットは、クロムおよびタンタルからなる群から選択される第1元素Aを含み、

前記スパッタリングターゲットの表面は、主に金属の状態である、〔18〕に記載の反射型マスクブランクの製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、反射型マスクブランクの導電膜が配置されている裏面側

の表面の強度に優れる、反射型マスクブランクを提供できる。

また、本発明は、上記反射型マスクブランクを用いた反射型マスクの製造方法、および、反射型マスクの提供も課題とする。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の反射型マスクブランクの実施態様の一例を示す模式図である。

[図2]本発明の反射型マスクブランクを用いた反射型マスクの製造工程の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされる場合があるが、本発明はそのような実施態様に制限されない。

[0014] 本明細書における各記載の意味を示す。

本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、ホウ素、炭素、窒素、酸素、シリコン、チタン、クロム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、タンタル、および、イリジウム等の元素は、それぞれ対応する元素記号（B、C、N、O、Si、Ti、Cr、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、TaおよびIr等）で表す場合がある。

[0015] <反射型マスクブランク>

本発明の反射型マスクブランクは、基板と、上記基板の一方の面側に配置される導電膜と、上記導電膜の上記基板側とは反対側に配置される保護膜と、上記基板の他方の面側に配置されるEUV光を反射する多層反射膜と、上記多層反射膜の上記基板側とは反対側に配置される吸収体膜とを有する。

ここで、上記導電膜と上記保護膜との組成が異なり、上記導電膜は、CrおよびTaからなる群から選択される第1元素を含む。

また、上記保護膜は、クロムと、B、C、N、および、Oからなる群から選択される1種以上の第2元素とを含み、上記保護膜の厚みが2nm以上で

ある。

さらに、上記保護膜をX線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy：XPS）によって分析した際に、Crの $2p_{3/2}$ 軌道に対応するピークが 576.7 eV 以下に現れる。

また、本発明の反射型マスクブランクの別の態様としては、基板と、上記基板の一方の面側に配置される導電膜と、上記導電膜の上記基板側とは反対側に配置される保護膜と、上記基板の他方の面側に配置されるEUV光を反射する多層反射膜と、上記多層反射膜の上記基板側とは反対側に配置される吸収体膜とを有する。

ここで、上記導電膜と上記保護膜との組成が異なり、上記導電膜は、CrおよびTaからなる群から選択される第1元素を含む。

また、上記保護膜は、CrおよびTaからなる群から選択される第1元素Aと、B、C、N、および、Oからなる群から選択される1種以上の第2元素とを含み、上記保護膜の厚みが 2 nm 以上である。

さらに、上記保護膜をX線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy：XPS）によって分析した際に、クロムの $2p_{3/2}$ 軌道に対応するピークが 576.7 eV 以下に現れるか、タングスタムの $4f_{5/2}$ 軌道に対応するピークが、 23.8 eV 以上に現れる。

本発明の反射型マスクブランクについて、図面を参照しながら説明する。

[0016] 図1は、本発明の反射型マスクブランクを実施態様の一例を示す断面図である。図1に示す反射型マスクブランク10は、保護膜24、導電膜22、基板12、多層反射膜14、および、吸収体膜18をこの順に有する。

また、図1に示すように、反射型マスクブランク10は、多層反射膜14と吸収体膜18との間に、多層反射膜保護膜16を有していてもよい。

なお、保護膜24および導電膜22は、上記要件のいずれかを満たす。

[0017] ここで、本発明の反射型マスクブランクは、上述した所定の要件を満たす保護膜が導電膜の基板側とは反対側に配置される点に特徴を有する。

保護膜は、上述したように、Crと、B、C、N、および、Oからなる群

から選択される1種以上の第2元素を含むため、保護膜の剛性に優れると考えられる。一方、Crの $2p_{3/2}$ 軌道に対応するピークが所定値以下に現れるため、保護膜は一定の靱性を有すると考えられる。また、保護膜の厚みが2nm以上であるため、保護膜自体が折れ曲がりにくくいと考えられる。結果として、本発明の反射型マスクブランクは、裏面側の表面の強度に優れる。

[0018] また、本発明の反射型マスクブランクの別の態様では、上述した所定の要件を満たす保護膜が導電膜の基板側とは反対側に配置される点に特徴を有する。保護膜は、上述したように、CrおよびTaからなる群から選択される第1元素Aと、B、C、N、および、Oからなる群から選択される1種以上の第2元素を含むため、保護膜の剛性に優れると考えられる。一方、Crの $2p_{3/2}$ 軌道に対応するピークが所定値以下に現れる場合、保護膜は一定の靱性を有すると考えられる。また、 $4f_{5/2}$ 軌道に対応するピークが所定の値以上に現れる場合、保護膜の硬度に優れると考えられる。また、保護膜の厚みが2nm以上であるため、保護膜自体が折れ曲がりにくくいと考えられる。結果として、本発明の反射型マスクブランクの別の態様においても、裏面側の表面の強度に優れる。

[0019] なお、図1に示す反射型マスクブランク10は、保護膜24および導電膜22が基板12の全面に設けられているが、基板12の一部に設けられていてもよい。

[0020] 以下、本発明の反射型マスクブランクが有する構成について説明する。

なお、以下、裏面側の表面の強度に優れることを、単に「表面強度に優れる」ともいう。

[0021] (基板)

本発明の反射型マスクブランクが有する基板は、熱膨張係数が小さいことが好ましい。基板の熱膨張係数が小さい方が、EUV光による露光時の熱により、吸収体膜パターンに歪みが生じることを抑制できる。

基板の熱膨張係数は、20℃において、 $0 \pm 1.0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ が好ましく、 $0 \pm 0.3 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ がより好ましい。

熱膨張係数が小さい材料としては、 SiO_2 – TiO_2 系ガラス等が挙げられるが、これに限定されず、 β 石英固溶体を析出した結晶化ガラス、石英ガラス、金属シリコン、および、金属等の基板も使用できる。

SiO_2 – TiO_2 系ガラスは、 SiO_2 を90～95質量%、 TiO_2 を5～10質量%含む石英ガラスを用いることが好ましい。 TiO_2 の含有量が5～10質量%であると、室温付近での線膨張係数が略ゼロであり、室温付近での寸法変化がほとんど生じない。なお、 SiO_2 – TiO_2 系ガラスは、 SiO_2 および TiO_2 以外の微量成分を含んでもよい。

[0022] 基板の多層反射膜が積層される側の面（以下、「第1主面」ともいう。）は、高い表面平滑性を有することが好ましい。第1主面の表面平滑性は、表面粗さで評価できる。第1主面の表面粗さは、二乗平均平方根粗さ R_q で、0.15 nm以下が好ましい。なお、表面粗さは、原子間力顕微鏡で測定でき、表面粗さは、JIS-B0601に基づく二乗平均平方根粗さ R_q として説明する。

第1主面は、反射型マスクブランクを用いて得られる反射型マスクのパターン転写精度および位置精度を高められる点で、所定の平坦度となるように表面加工されることが好ましい。基板は、第1主面の所定の領域（例えば、132 mm×132 mmの領域）において、平坦度は、100 nm以下が好ましく、50 nm以下がより好ましく、30 nm以下がさらに好ましい。平坦度は、フジノン社製平坦度測定器によって測定できる。

基板の大きさおよび厚さ等は、マスクの設計値等により適宜決定される。例えば、外形は6インチ（152 mm）角、および、厚さは0.25インチ（6.3 mm）等が挙げられる。

さらに、基板は、基板上に形成される膜（多層反射膜、吸収体膜等）の膜応力による変形を防止する点で、高い剛性を有することが好ましい。例えば、基板のヤング率は、65 GPa以上が好ましい。

[0023] （多層反射膜）

本発明の反射型マスクブランクが有する多層反射膜は、EUVマスクブラ

シクの反射膜として所望の特性を有する限り特に限定されない。多層反射膜は、EUV光に対して高い反射率を有することが好ましく、具体的には、EUV光が入射角 6° で多層反射膜の表面に入射した際、波長 13.5 nm 付近のEUV光の反射率の最大値は、 60% 以上が好ましく、 65% 以上がより好ましい。また、多層反射膜の上に、保護膜が積層されている場合でも、同様に、波長 13.5 nm 付近のEUV光の反射率の最大値は、 60% 以上が好ましく、 65% 以上がより好ましい。

[0024] 多層反射膜は、高いEUV光の反射率を達成できることから、通常はEUV光に対して高い屈折率を示す高屈折率層と、EUV光に対して低い屈折率を示す低屈折率層とを交互に複数回積層させた多層反射膜が用いられる。

多層反射膜は、高屈折率層と低屈折率層とを基板側からこの順に積層した積層構造を1周期として複数周期積層してもよいし、低屈折率層と高屈折率層とをこの順に積層した積層構造を1周期として複数周期積層してもよい。

高屈折率層としては、Siを含む層を用いることができる。Siを含む材料としては、Si単体の他に、Siに、B、C、N、およびOからなる群から選択される1種以上を含むSi化合物を用いることができる。Siを含む高屈折率層を用いることによって、EUV光の反射率に優れた反射型マスクが得られる。

低屈折率層としては、Mo、Ru、Rh、およびPtからなる群から選択される金属、またはこれらの合金を含む層を用いることができる。

上記高屈折率層には、Siが広く使用され、低屈折率層にはMoが広く使用される。すなわち、Mo/Si多層反射膜が最も一般的である。但し、多層反射膜はこれに限定されず、Ru/Si多層反射膜、Mo/Be多層反射膜、Mo化合物/Si化合物多層反射膜、Si/Mo/Ru多層反射膜、Si/Mo/Ru/Mo多層反射膜、Si/Ru/Mo/Ru多層反射膜、Si/Ru/Mo多層反射膜なども使用できる。

[0025] 多層反射膜を構成する各層の膜厚および層の繰り返し単位の数、使用する膜材料および反射層に要求されるEUV光の反射率に応じて適宜選択でき

る。Mo/Si 多層反射膜を例にとると、EUV 光の反射率の最大値が 60 %以上の多層反射膜とするには、膜厚 2.3 ± 0.1 nm の Mo 膜と、膜厚 4.5 ± 0.1 nm の Si 膜とを繰り返し単位数が 30～60 になるように積層させればよい。

[0026] なお、多層反射膜を構成する各層は、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法等、公知の成膜方法を用いて所望の厚さになるように成膜できる。例えば、イオンビームスパッタリング法を用いて多層反射膜を作製する場合、高屈折率材料のターゲットおよび低屈折率材料のターゲットに対して、イオン源からイオン粒子を供給して行う。多層反射膜が Mo/Si 多層反射膜である場合、イオンビームスパッタリング法により、例えば、まず Si ターゲットを用いて、所定の膜厚の Si 層を基板上に成膜する。その後、Mo ターゲットを用いて、所定の膜厚の Mo 層を成膜する。この Si 層および Mo 層を 1 周期として、30～60 周期積層させることにより、Mo/Si 多層反射膜が成膜される。

[0027] (多層反射膜保護膜)

本発明の反射型マスクブランクが有していてもよい多層反射膜保護膜は、エッチングプロセス（通常はドライエッチングプロセス）により吸収体膜にパターン形成する際に、多層反射膜がエッチングプロセスによるダメージを受けないよう、多層反射膜を保護する目的で設けられる。

上記目的を達成できる材料としては、Ru、Rh および Si からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素を含む材料が挙げられる。また、多層反射膜保護膜は、Ru、および、Rh からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素を含むことが好ましい。

より具体的には、上記材料として、Ru 金属単体、Ru と、Si、Ti、Nb、Rh、および、Zr からなる群から選択される 1 種以上の金属とを含む Ru 合金、ならびに、Rh 金属単体、Rh と、Si、Ti、Nb、Ru、Ta、および、Zr からなる群から選択される 1 種以上の金属とを含む Rh 合金、上記 Rh 合金と窒素とを含む Rh 含有窒化物、および、上記 Rh 合金

と窒素と酸素とを含むR h含有酸窒化物等のR h系材料が挙げられる。

また、上記目的を達成できる材料として、A lおよびこれらの金属と窒素とを含む窒化物、および、 $A l_2 O_3$ 等も例示される。

なかでも、上記目的を達成できる材料としては、R u金属単体、R u合金、R h金属単体、または、R h合金が好ましい。R u合金としては、R u－S i合金が好ましく、R h合金としては、R h－S i合金が好ましい。

[0028] 多層反射膜保護膜の膜厚は、多層反射膜保護膜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。多層反射膜で反射されたE U V光の反射率を保つ点から、多層反射膜保護膜の膜厚は、1～10nmが好ましく、1.5～6nmがより好ましく、2～5nmがさらに好ましい。

多層反射膜保護膜の材料が、R u金属単体、R u合金、R h金属単体、または、R h合金であって、多層反射膜保護膜の膜厚が上記好ましい膜厚であることも好ましい。

[0029] 多層反射膜保護膜は、単一の層からなる膜でもよいし、複数の層からなる多層膜でもよい。多層反射膜保護膜が多層膜である場合、多層膜を構成する各層は、上記好ましい材料からなることが好ましい。また、多層反射膜保護膜が多層膜である場合、多層膜の合計膜厚が、上記好ましい範囲の保護膜の膜厚であることも好ましい。

[0030] 多層反射膜保護膜は、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法等、公知の成膜方法を用いて成膜できる。マグネトロンスパッタリング法によりR u膜を成膜する場合、ターゲットとしてR uターゲットを用い、スパッタガスとしてA rガスを使用して成膜することが好ましい。

[0031] (吸収体膜)

本発明の反射型マスクブランクが有する吸収体膜は、吸収体膜をパターン化した際に、多層反射膜で反射されるE U V光と、吸収体膜でE U V光とのコントラストが高いことが求められる。

パターン化された吸収体膜(吸収体膜パターン)は、E U V光を吸収してバイナリマスクとして機能してもよく、E U V光を反射しつつ多層反射膜か

らのEUV光と干渉してコントラストを生じせしめる位相シフトマスクとして機能してもよい。

[0032] 吸収体膜パターンをバイナリマスクとして用いる場合には、吸収体膜がEUV光を吸収し、EUV光の反射率が低い必要がある。具体的には、EUV光が吸収体膜の表面に照射された際の、波長13.5nm付近のEUV光の反射率の最大値は、2%以下が望ましい。

吸収体膜は、Ta、Ti、SnおよびCrからなる群から選択される1種以上の金属の他に、O、N、B、Hf、および、Hからなる群から選択される1種以上の成分を含んでいてもよい。これらの中でも、NまたはBを含むことが好ましい。NまたはBを含むことで、吸収体膜の結晶状態をアモルファスまたは微結晶の構造にできる。

吸収体膜の結晶状態は、アモルファスが好ましい。これにより、吸収体膜の平滑性および平坦度を高められる。また、吸収体膜の平滑性および平坦度が高くなると、吸収体膜パターンのエッジラフネスが小さくなり、吸収体膜パターンの寸法精度を高くできる。

吸収体膜パターンをバイナリマスクとして用いる場合、吸収体膜の膜厚は、40～70nmが好ましく、50～65nmがより好ましい。

[0033] 吸収体膜パターンを位相シフトマスクとして用いる場合には、吸収体膜のEUV光の反射率は2%以上が好ましい。位相シフト効果を十分に得るためには、吸収体膜の反射率は9～15%が好ましい。位相シフトマスクとして吸収体膜を用いると、ウエハ上の光学像のコントラストが向上し、露光マージンが増加する。

位相シフトマスク形成する材料は、貴金属元素を含むことが好ましい。貴金属元素は、例えばIr、Pt、Pd、Ag、Os又はAuである。

位相シフトマスク形成する材料としては、例えば、Ru金属単体、RuとCr、Au、Pt、Re、Hf、Ta、W、TiおよびSiからなる群から選択される1種以上の金属とを含むRu合金、TaとNbとの合金、Ru合金またはTa Nb合金と酸素とを含む酸化物、Ru合金またはTa Nb合金

と窒素とを含む窒化物、Ru合金またはTa Nb合金と酸素と窒素とを含む酸窒化物等が例示される。

また位相シフトマスク形成する材料としては、例えば、Ir金属単体、IrとTa、Cr、Mo、W、Re及びSiからなる群から選択される1種以上の金属とを含むIr化合物等が例示される。

吸収体膜パターンを位相シフトマスクとして用いる場合、吸収体膜の膜厚は、30～60 nmが好ましく、35～55 nmがより好ましい。

[0034] 吸収体膜は、単層の膜でもよいし、複数の膜からなる多層膜でもよい。吸収体膜が単層膜である場合は、マスクブランク製造時の工程数を削減できて生産効率を向上できる。吸収体膜が多層膜である場合、吸収体膜の多層反射膜保護膜側とは反対側に配置される層は、検査光（例えば、波長193～248 nm）を用いて吸収体膜パターン検査する際の反射防止膜であってもよい。

[0035] 吸収体膜は、マグネトロンスパッタリング法やイオンビームスパッタリング法等の公知の成膜方法を用いて形成できる。例えば、吸収体膜として、マグネトロンスパッタリング法を用いて酸化Ru膜を形成する場合、Ruターゲットを用い、Arガスおよび酸素ガスを含むガスを供給してスパッタリングを行い、吸収体膜を成膜できる。

[0036] （導電膜）

本発明の反射型マスクブランクは、基板の上記第1主面とは反対側の面（第2主面）側に、導電膜を有する。導電膜を備えることにより、反射型マスクブランクは、静電チャックによる取り扱いが可能となる。

導電膜としては、CrおよびTaからなる群から選択される1種以上の第1元素を含む態様が挙げられる。

[0037] 導電膜は、CrおよびTaからなる群から選択される1種以上の第1元素を含む。導電膜は、B、C、N、および、Oからなる群から選択される1種以上の第2元素を含んでいてもよい。ただし、導電膜の組成は、後段で詳述する保護膜の組成とは異なる。なお、組成が異なるとは、導電膜と保護膜と

で異なる元素が含まれる場合だけでなく、導電膜と保護膜とで2種以上の同種の元素が含まれ、導電膜と保護膜とで元素の含有比率が異なる場合も含む。

導電膜は、第1元素としてCrおよびTaのいずれか一方を含むことが好ましく、Crを含むことがより好ましい。導電膜は、第2元素としてNを含むことが好ましい。導電膜は、第1元素としてCrを含み、第2元素として少なくともNを含むことも好ましい。

導電膜を構成する具体的な材料としては、例えば、Cr単体、CrN、CrO、CrON、CrB、CrBN、CrC、CrCN、CrOC、Ta単体、Ta₂N、TaO、TaON、TaB、TaBN、TaC、TaCN、TaOC、CrTaO、および、CrTa₂N等が挙げられ、Cr単体、CrN、Ta₂N、または、TaBNが好ましい。なお、「CrON」のような表記は、CrとOとNとを含む材料を指し、それら元素の含有比率は制限されない。

導電膜のシート抵抗値の観点で、第2元素としてOを含まないことも好ましい。

[0038] 導電膜は、シート抵抗値が低いことが好ましい。導電膜のシート抵抗値は、例えば、 $200\Omega/\square$ 以下が好ましく、 $100\Omega/\square$ 以下がより好ましい。

導電膜の厚みは、 $10\sim1000\text{nm}$ が好ましく、 $100\sim500\text{nm}$ がより好ましい。

導電膜の厚みは、X線反射率法(X-ray Reflectivity: XRR)によって求める。XRRによる導電膜の厚みの測定にはRigaku社のSmart Lab HTPを用いる。X線源としては、CuK α 線を用い、管電圧は40kV、管電流は30mAとする。解析には付属のソフト(GlobalFit)を用いる。

[0039] また、導電膜は、反射型マスクブランクの第2主面側の応力調整の機能を備えていてもよい。すなわち、導電膜は、第1主面側に形成された各種膜が

らの応力とバランスをとって、反射型マスクブランクを平坦にするように調整できる。

導電膜は、公知の成膜方法、例えば、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法といったスパッタリング法、CVD法、真空蒸着法、電解メッキ法を用いて形成できる。

[0040] 導電膜としてTaN膜を用いる場合、TaN膜におけるNの含有率が10at%以上であると、基板11に対するTaN膜の硬度が向上するため好ましく、15at%以上がより好ましく、20at%以上がさらに好ましく、35at%以上が特に好ましい。TaN膜におけるNの含有率が65at%以下であると、TaN膜の表面平滑性が向上し、TaN膜のシート抵抗値が低下するため好ましく、60at%以下がより好ましく、55at%以下がさらに好ましい。

[0041] 導電膜12としてTaB膜を用いる場合、TaB膜におけるBの含有率が10at%以上であると、膜密着性が向上し、表面平滑性が向上するため好ましく、15at%以上がより好ましく、20at%以上がさらに好ましい。TaB膜におけるBの含有率が50at%以下であると、硬度が向上するため好ましく、45at%以下がより好ましく、40at%以下がさらに好ましい。

[0042] 導電膜12としてCrN膜を用いる場合、CrN膜におけるNの含有率が3.0at%以上であると、基板11に対するCrN膜の硬度が向上するため好ましく、3.5at%以上がより好ましく、4.0at%以上がさらに好ましい。CrN膜におけるNの含有率が20.0at%以下であると、CrN膜の表面平滑性が向上し、CrN膜のシート抵抗値が低下するため好ましく、15.0at%以下がより好ましく、10.0at%以下がさらに好ましく、9.0at%以下が特に好ましい。

[0043] (保護膜)

本発明の反射型マスクブランクは、導電膜の基板側とは反対側に配置される保護膜を有する。

保護膜としては、Crを含む態様Xと、CrおよびTaからなる群から選択される1種以上の第1元素Aを含む態様Yとが挙げられる。

[0044] 態様Xにおいては、保護膜は、Crと、B、C、N、および、Oからなる群から選択される1種以上の第2元素とを含む。保護膜は、第2元素としてOを含むことが好ましい。

保護膜を構成する具体的な材料としては、例えば、CrN、CrO、CrON、CrB、CrBN、CrC、CrCN、および、CrOC等が挙げられる。なお、「CrON」のような表記は、CrとOとNとを含む材料を指し、それら元素の含有比率は、後述するXPSによる分析の要件を充足する限り制限されない。

[0045] 態様Yにおいては、保護膜は、CrおよびTaからなる群から選択される1種以上の第1元素Aと、B、C、N、および、Oからなる群から選択される1種以上の第2元素とを含む。保護膜は、第1元素AとしてCrおよびTaのいずれか一方を含むことが好ましく、Crを含むことがより好ましい。保護膜は、第2元素としてOを含むことが好ましい。保護膜は、第1元素AとしてCrを含み、第2元素として少なくともOを含むことも好ましい。

保護膜を構成する具体的な材料としては、例えば、CrN、CrO、CrON、CrB、CrBN、CrC、CrCN、CrOC、TaN、TaO、TaON、TaB、TaBN、TaC、TaCN、および、TaOC等が挙げられる。なお、「CrON」のような表記は、CrとOとNとを含む材料を指し、それら元素の含有比率は、後述するXPSによる分析の要件を充足する限り制限されない。

[0046] 態様Yにおいては、導電膜と保護膜との密着性の点で、導電膜に含まれる第1元素と、保護膜に含まれる第1元素Aとが同じ元素であることも好ましい。例えば、導電膜に含まれる第1元素および保護膜に含まれる第1元素Aが、CrまたはTaであるか、導電膜に含まれる第1元素がCrであって、保護膜に含まれる第1元素AがCrおよびTaである態様が挙げられる。

また、導電膜に含まれる第1元素がTaの場合、導電膜の導電性の点で、

保護膜は第1元素AとしてCrを含むことが好ましい。

なお、導電膜に含まれる第1元素がTaの場合、導電膜と保護膜との密着性の点で、保護膜は、第1元素AとしてTaを含むことが好ましい。

[0047] 本発明の反射型マスクブランクが有する保護膜（上記態様X）においては、保護膜をXPSによって分析した際に、Cr $2p_{3/2}$ 軌道に対応するピークが576.7 eV以下に現れる。Cr $2p_{3/2}$ 軌道に対応するピークは、576.4 eV以下に現れることが好ましく、576.0 eV以下に現れることがより好ましく、575.5 eV以下に現れることがより好まし。なお、Cr $2p_{3/2}$ 軌道に対応するピークは、通常、573.2 eV以上に現れる。

XPSによる分析方法および各軌道に対応するピークの結合エネルギー値の算出方法は後段で説明する。

[0048] 本発明の反射型マスクブランクが有する保護膜（上記態様Y）においては、保護膜をXPSによって分析した際に、Cr $2p_{3/2}$ 軌道に対応するピークが576.7 eV以下に現れるか、Ta $4f_{5/2}$ 軌道に対応するピークが、23.8 eV以上に現れる。つまり、導電膜が第1元素としてCrを含む場合にはCr $2p_{3/2}$ 軌道に対応するピークが576.7 eV以下に現れ、導電膜が第1元素としてTaを含む場合にはTa $4f_{5/2}$ 軌道に対応するピークが、23.8 eV以上に現れる。Cr $2p_{3/2}$ 軌道に対応するピークの好ましい範囲については、態様Xと同様のため、説明を省略する。

態様Yにおいて、Ta $4f_{5/2}$ 軌道に対応するピークが、23.8 eV以上に現れる場合、Ta $4f_{5/2}$ 軌道に対応するピークは、29.0 eV以下に現れることが好ましく、28.9 eV以下に現れることがより好ましく、26.0 eV以下に現れることがさらに好ましく、25.0 eV以下に現れることが特に好ましい。

XPSによる分析方法および各軌道に対応するピークの結合エネルギー値の算出方法は後段で説明する。

[0049] 各軌道に対応するピークの結合エネルギー値は、例えば、第2元素の種類、および、保護膜におけるCr（態様Yの場合は第1元素A）の含有量およ

び第2元素の含有量の合計に対する第2元素の含有量の比によって調整できる。好ましい態様は後段に示す。

[0050] また、本発明の反射型マスクブランクが有する保護膜の厚みは、2 nm以上である。保護膜の厚みは、2～50 nmが好ましく、4～50 nmがより好ましく、5～50 nmがさらに好ましく、7～50 nmがよりさらに好ましく、10～50 nmが特に好ましく、10～30 nmが最も好ましい。

保護膜の厚みは、XRRによって測定される。

[0051] 本発明において、XPSによる保護膜の分析は、以下の手順で行う。

XPSによる分析には、アルバック・ファイ株式会社製の分析装置「PHI 5000 VersaProbe」を用いる。なお、上記装置は、JIS K 0145に則って校正されている。

まず、反射型マスクブランクから約1 cm角の測定用サンプルを切り出して得る。得られた測定用サンプルは、保護膜が測定面となるように測定用ホルダにセットする。

測定用ホルダを上記装置に搬入後、アルゴンイオンビームで保護膜の一部を最表面から3 nm除去する。上記除去時のスパッタリングレートは、別途作製したサンプルで測定できる。

保護膜の最表面を除去した後、除去した部分にX線（単色化Al K_α線）を照射し、光電子取り出し角（測定用サンプルの表面と検出器の方向とのなす角）を45として分析を行う。また、分析中は中和銃を用いて、チャージアップの抑制を行う。

分析は、結合エネルギーが1000～0 eVの範囲でワイドスキャンを行って存在する元素を確認したあと、存在する元素（CrまたはTa、および、C）に応じてナロースキャンを行う。ナロースキャンは、例えばパスエネルギー58.7 eV、エネルギーステップ0.1 eV、タイム／ステップ50 ms、積算回数5回で行う。ワイドスキャンは、パスエネルギー58.7 eV、エネルギーステップ1 eV、タイム／ステップ50 ms、積算回数2回で行う。

ここで、結合エネルギーの校正は、測定サンプル上に存在する炭素に由来するC 1 s軌道のピークを用いる。具体的には、まず、測定サンプルにおけるC 1 s軌道のピークを示す結合エネルギー値をナロースキャンの分析結果から得て、284.8 eVからその結合エネルギー値を減算した値をシフト値とする。ナロースキャンの分析結果から得られる各軌道のピークを示す結合エネルギー値に対して上記シフト値を加算し、上記に定義した各軌道に対応するピークの結合エネルギー値を算出する。

なお、保護膜を構成する成分にCを含む場合、超高真空中で表面を清浄化したAuを用いて結合エネルギーの校正を行う。この際、シフト値は、Au 4f_{7/2}軌道の結合エネルギー値をナロースキャンの分析結果から得て、83.96 eVからその結合エネルギー値を減算した値とする。

上記ナロースキャンの分析結果から各軌道のピークを示す結合エネルギー値を読み取る際には、ピークトップを示す値を結合エネルギー値として読み取る。

[0052] 上記態様Xの場合、または、上記態様Yで保護膜が第1元素AとしてCrを含む場合、XPSによって分析した際の保護膜の第2元素の含有量は、表面強度により優れる点で、保護膜の全原子に対して65原子%未満が好ましく、63原子%以下がより好ましく、60原子%以下がさらに好ましく、45原子%以下が特に好ましく、40原子%以下がより特に好ましく、25原子%以下が最も好ましい。また、保護膜の第2元素の含有量は、保護膜の全原子に対して10原子%以上が好ましく、15原子%以上がより好ましい。

XPSによって分析した際の保護膜のCr（態様Yの場合は第1元素A）の含有量は、保護膜の全原子に対して30原子%以上が好ましく、40原子%以上がより好ましく、75原子%以下が更に好ましい。また、保護膜の第2元素の含有量は、保護膜の全原子に対して90原子%以下が好ましい。

XPSによって分析した際の保護膜のCr（態様Yの場合は第1元素A）の含有量および第2元素の含有量の合計は、保護膜の全原子に対して、80原子%以上が好ましく、90原子%以上がより好ましく、95原子%以上が

さらに好ましい。また、含有量の合計は、保護膜の全原子に対して、100原子%以下が好ましい。

C r（態様Yの場合は第1元素A）および第2元素の含有量は、上記手順でXPSによる分析を行った際に、ワイドスキャンで得られるスペクトルから、各元素および各軌道に固有の相対感度係数を用いて分析する。

[0053] XPSによって分析した際、保護膜におけるC r（態様Yの場合は第1元素A）の含有量および第2元素の含有量の合計に対する第2元素の含有量の比は、5～70原子%が好ましく、10～63原子%がより好ましく、10～60原子%がさらに好ましく、10～40原子%が特に好ましい。

保護膜が第2元素を2種以上含む場合、C r（態様Yの場合は第1元素A）の含有量および第2元素の含有量の合計に対する第2元素の合計含有量が上記範囲であることが好ましい。

第2元素としてBのみを含む場合、上記比は、10～63原子%が好ましく、10～40原子%がより好ましい。

第2元素としてCのみを含む場合、上記比は、10～63原子%が好ましく、10～40原子%がより好ましい。

第2元素としてOのみを含む場合、上記比は、5～70原子%が好ましく、10～63原子%がより好ましく、10～60原子%がさらに好ましく、10～40原子%が特に好ましい。

第2元素としてNのみを含む場合、上記比は、10～63原子%が好ましく、10～40原子%がより好ましい。

[0054] 態様Yにおいて保護膜がTaを含む場合、XPSによって分析した際の保護膜の第2元素の含有量は、表面強度により優れる点で、保護膜の全原子に対して20原子%以上が好ましく、30原子%以上がより好ましく、35原子%以上がさらに好ましく、40原子%以上が特に好ましい。また、保護膜の第2元素の含有量は、保護膜の全原子に対して90原子%以下が好ましく、80原子%以下がより好ましく、70原子%以下がさらに好ましく、60原子%以下が特に好ましい。

Taおよび第2元素の含有量は、上記手順でXPSによる分析を行った際に、ワイドスキャンで得られるスペクトルから、各元素および各軌道に固有の相対感度係数を用いて分析する。

[0055] 態様Yにおいて保護膜がTaを含む場合、XPSによって分析した際の保護膜におけるTaの含有量は、保護膜の全原子に対して10原子%以上が好ましく、20原子%以上がより好ましく、30原子%以上がさらに好ましく、40原子%以上がよりさらに好ましく、50原子%以上が好ましく、60原子%以上が特に好ましい。また、保護膜におけるTaの含有量は、保護膜の全原子に対して80原子%以下が好ましい。

[0056] 態様Yにおいて保護膜がTaを含む場合、XPSによって分析した際、保護膜におけるTaの含有量および第2元素の含有量の合計に対する第2元素の含有量の比は、20～90原子%が好ましく、30～80原子%がより好ましく、40～70原子%が更に好ましい。

態様Yにおいて保護膜がTaを含む場合、保護膜が第2元素を2種以上含む場合、Taの含有量および第2元素の含有量の合計に対する第2元素の合計含有量が上記範囲であることが好ましい。

第2元素としてBのみを含む場合、上記比は、20～90原子%が好ましく、30～80原子%がより好ましい。

[0057] XPSによって分析した際、保護膜におけるTa（態様Yの場合は第1元素A）の含有量および第2元素の含有量の合計に対する第2元素の含有量の比は、20～90原子%が好ましく、30～80原子%がより好ましく、35～70原子%が更に好ましい。

保護膜が第2元素を2種以上含む場合、Ta（態様Yの場合は第1元素A）の含有量および第2元素の含有量の合計に対する第2元素の合計含有量が上記範囲であることが好ましい。

第2元素としてBのみを含む場合、上記比は、20～90原子%が好ましく、30～480原子%がより好ましい。

第2元素としてCのみを含む場合、上記比は、20～90原子%が好まし

く、30～480原子%がより好ましい。

第2元素としてOのみを含む場合、上記比は、20～90原子%が好ましく、30～80原子%がより好ましく、40～70原子%がさらに好ましく、40～60原子%が特に好ましい。

第2元素としてNのみを含む場合、上記比は、20～90原子%が好ましく、25～80原子%がより好ましく、30～70原子%がさらに好ましく、35～60原子%が特に好ましい。

[0058] 保護膜の導電膜側とは反対側の表面粗さ R_q は、0.450nm以下が好ましく、0.350nm以下がより好ましい。下限は特に制限されず、0nmが挙げられる。

表面粗さ R_q とは、二乗平均平方根高さをいい、JIS B 0681-2で定義される二乗平均平方根高さと同義である。

表面粗さ R_q を得るための測定は、走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope)で行う。具体的には、日立ハイテクサイエンス株式会社製の「L-t race」を用い、ダイナミックフォースモードで観察を行う。走査範囲は2 μ m角の範囲とし、接触圧は20%、振動振幅は1.0V、Qカーブは3.00とする。

[0059] 導電膜および保護膜からなる積層膜の体積抵抗率は、 $8.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましく、 $2.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下がより好ましく、 $1.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下がさらに好ましく、 $5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が特に好ましく、 $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ が最も好ましい。下限は特に制限されないが、 $7.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の場合が多い。

体積抵抗率の測定は低抵抗率計で行い、詳細な測定条件は後段の実施例の測定方法に従う。

[0060] 保護膜の導電膜側とは反対側の表面硬度は、10.0GPa以上が好ましく、15.0GPa以上がより好ましい。なお、表面硬度は通常16.0GPa以下である。

保護膜の表面硬度の測定は、基板上に導電膜および保護膜をこの順に形成

した状態で行う。表面硬度の測定には、K L A社製のi M i c r o型ナノインデントを用いる。詳細な測定条件は後段の実施例の測定方法に従う。

[0061] (その他の膜)

本発明の反射型マスクブランクは、その他の膜を有していてもよい。その他の膜としては、ハードマスク膜が挙げられる。ハードマスク膜は、吸収体膜の反射膜保護膜側とは反対側に配置されることが好ましい。

ハードマスク膜としては、C r系膜およびS i系膜等、ドライエッチングに対して耐性の高い材料が用いられることが好ましい。C r系膜としては、例えば、C r、ならびに、C rとO、N、CおよびHからなる群から選択される1種以上の元素とを含む材料等が挙げられる。具体的には、C r O、およびC r N等が挙げられる。S i系膜としては、S i、ならびに、S iとO、N、C、およびHからなる群から選択される1種以上とを含む材料等が挙げられる。具体的には、S i O₂、S i O N、S i N、S i O、S i、S i C、S i C O、S i C N、およびS i C O N等が挙げられる。吸収体膜上にハードマスク膜を形成すると、吸収体膜パターンの最小線幅が小さくなくても、ドライエッチングを実施できる。そのため、吸収体膜パターンの微細化に対して有効である。

[0062] <反射型マスクの製造方法および反射型マスク>

反射型マスクは、反射型マスクブランクが有する吸収体膜をパターンニングして得られる。反射型マスクの製造方法の一例を、図2を参照しながら説明する。

図2の(a)は、保護膜24、導電膜22、基板12、多層反射膜14、多層反射膜保護膜16、および、吸収体膜18をこの順に有する反射型マスクブランク上に、レジストパターン40を形成した状態を示す。レジストパターン40の形成方法は公知の方法を用いることができ、例えば、反射型マスクブランクの吸収体膜18上にレジストを塗布し、露光および現像を行ってレジストパターン40を形成する。なお、レジストパターン40は、反射型マスクを用いてウエハ上に形成するパターンに対応する。

その後、図2の(a)のレジストパターン40をマスクとして、吸収体膜18をエッチングしてパターンニングし、レジストパターン40を除去して、図2の(b)に示す吸収体膜パターン18p tを有する積層体を得る。

次いで、図2の(c)に示すように、図2の(b)の積層体上に露光領域の枠に対応するレジストパターン42を形成し、図2の(c)のレジストパターン42をマスクとしてドライエッチングを行う。ドライエッチングは、基板12に到達するまで実施する。ドライエッチング後、レジストパターン42を除去し、図2の(d)に示す反射型マスクを得る。

[0063] 吸収体膜パターン18p tを形成する際のドライエッチングは、例えば、C l系ガスを用いたドライエッチング、および、F系ガスを用いたドライエッチングが挙げられる。

レジストパターン40または42の除去は、公知の方法で行えばよく、洗浄液による除去が挙げられる。洗浄液としては、硫酸－過酸化水素水溶液（SPM）、硫酸、アンモニア水、アンモニア－過酸化水素水溶液（APM）、OHラジカル洗浄水、および、オゾン水等が挙げられる。

[0064] 本発明の反射型マスクブランクの吸収体膜をパターンニングして得られる反射型マスクは、EUV光による露光に用いられる反射型マスクとして好適に適用できる。本発明の反射型マスクは、裏面側の表面の強度に優れる。

実施例

[0065] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

以下の実施例に示す材料、使用量、および、割合等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきではない。

なお、後述する例1は参考例であり、例2～4、例8、例10及び例11は実施例であり、例5～7および例9は比較例である。

[0066] <サンプルの作製>

基板上に導電膜および保護膜をこの順で成膜して各例に用いたサンプルを作製した。

基板としては、 $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ 系のガラス基板（外形が152mm角、厚さが約6.3mm、面取り面の幅が0.4mm）を使用した。このガラス基板は、熱膨張率が $0.2 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、ヤング率が67GPa、ポアソン比が0.17、比剛性が $3.07 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{s}^2$ である。ガラス基板は、主面の表面粗さ（二乗平均平方根高さSq）が0.15nm以下、平坦度が100nm以下となるように研磨して使用した。

ガラス基板の裏面（加工した面とは反対側の面）上に、マグネトロンスパッタリング法を用いて、厚さが360nmのCrN層を成膜し、導電膜とした。例2～7で成膜された導電膜の組成をXPSで分析したところ、Cr：N＝92：8（原子数比）であった。

導電膜の製膜条件は以下の通りである。

- ・ターゲット：Crターゲット
- ・スパッタガス：ArとN₂との混合ガス（Ar：60体積%、N₂：40体積%）
- ・ガス圧：0.04Pa
- ・投入電力：1800W
- ・成膜速度：0.197nm/s

なお、例1ではスパッタガスをArガスとして製膜して導電膜を形成した。

[0067] 形成した導電膜の基板側とは反対側の面に、マグネトロンスパッタリング法を用いて、厚さが20nmのCrO層を成膜し、保護膜とした。成膜された導電膜の組成をXPSで分析した結果は、後段の表に示す。

後段の表中で成膜モード欄が「メタル」となっているものは、ターゲット表面が主に金属の状態で成膜されたことを示す（いわゆるメタルモード）。一方、表中で「酸化物」となっているものは、ターゲット表面が主に酸化物の状態で成膜されたことを示す（いわゆる酸化物モード）。また表中で「窒化物」となっているものは、ターゲット表面が主に窒化物の状態で成膜されたことを示す（いわゆる窒化物モード）。

保護膜の製膜条件は以下の通りである。

- ・ターゲット：C rターゲット
- ・スパッタガス：A rとO₂との混合ガス（各ガスの流量は後段の表に記載）
- ・ガス圧：後段の表に記載
- ・投入電力：1 5 0 0 W
- ・成膜温度：1 2 0 °C
- ・成膜速度：0. 2 1 7 n m / s

なお、例 1 では保護膜を形成しなかった。

以上の手順で各例に用いたサンプルを得た。

[0068] <X P Sによる分析>

上述した手順で各サンプルをX P Sで分析した。

後段の表に得られた結合エネルギーを示す。

[0069] <抵抗率>

以下の条件でサンプルの保護膜側の表面から抵抗率を評価した。この際、導電膜および保護膜からなる積層膜の体積抵抗率が測定される。

- ・評価装置：日東精工アナリティック社 ロレスター G X
- ・測定点数：9 点
- ・測定範囲：1 4 9 m m × 1 4 9 m m

後段の表に得られた抵抗率を示す。

[0070] <スクラッチ評価>

以下の条件でサンプルの裏面側の表面の強度を評価した。

- ・評価装置：レスカ社 C S R 5 1 0 0
- ・荷重条件：0 ~ 3 0 0 m N
- ・荷重増加：5. 0 m N / s
- ・スクラッチ速度：1 0 μ m / s
- ・振幅：1 0 0 μ m
- ・スタイラス径：5 μ m

後段の表に結果を示す。後段の表では、例1の強度（裏面側の表面の強度）を100%とした場合の各例の強度を示す。

[0071] <欠陥評価>

以下の条件でサンプルの保護膜側の表面の欠陥数を評価した。

- ・評価装置：レーザーテック社 M1350
- ・測定面積：132mm×132mm

後段の表に結果を示す。

[0072] <表面粗さ>

上述した手順でサンプルの保護膜側の表面の表面粗さRqを評価した。

後段の表に得られた表面粗さの値を示す。

[0073] <表面硬度>

以下の条件でサンプルの保護膜の表面硬度を測定した。

- ・評価装置：KLA社製iMicro型ナノインデントー 高分解能In Force50ヘッド
- ・圧子：バーコビッチ圧子
- ・最大荷重：50mN
- ・ひずみ速度：0.2
- ・最大荷重保持時間：2秒

[0074] 例8では、基板の一方の面に導電膜としてTa₂N膜、形成した導電膜の基板側とは反対側の面にTa₂O膜をそれぞれマグネトロンスパッタリング法を用いて成膜した。

Ta₂N膜およびTa₂O膜の成膜条件はそれぞれ以下のとおりである。

(Ta₂N膜)

- ・ターゲット：Taターゲット
- ・スパッタリングガス：ArとN₂とKrの混合ガス（Ar：76vol%、N₂：20vol%、Kr：4vol%、ガス圧：0.23Pa）
- ・投入電力：900W
- ・成膜速度：0.083nm/min

(T a O膜)

- ・ターゲット：T a ターゲット
- ・スパッタガス：A r と O₂ との混合ガス（各ガスの流量は後段の表に記載）
- ・ガス圧：後段の表に記載
- ・投入電力：1 0 0 0 W
- ・成膜温度：1 2 0 °C
- ・成膜速度：0. 1 5 n m / m i n

[0075] <例 3 ～ 7 >

成膜条件を後段の表に示すように変更した以外は、例 2 と同様にして導電膜付き基板を得た。

測定結果は後段の表に示す。

[0076] <例 9 ～ 1 1 >

成膜条件を後段の表に示すように変更した以外は、例 8 と同様にして導電膜付き基板を得た。

測定結果は後段の表に示す。

[0077] <結果>

各サンプルの構成、成膜条件、各測定結果、および、評価結果を表に示す。

表中、「s c c m」とは、標準状態における流量を表し、0 °C および大気圧における m L / 分である。

表中、「a t %」とは、原子%を表す。

[0078]

[表1]

表1		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11
導電膜	組成	含有元素		Cr	CrN	CrN	CrN	CrN	TaN	TaN	TaN	TaN
	膜厚[nm]			—	360	360	360	360	62	62	62	62
保護膜	組成	含有元素		—	CrO	CrO	CrO	CrO	TaO	Ta	TaO	TaN
		O含有量[at%]		0	20	59	62	65	68	0	65	0
		N含有量[at%]		0	0	0	0	0	0	0	0	40
	成膜条件	成膜モード		メタル	メタル	メタル	メタル	メタル	酸化物	メタル	酸化物	窒化物
		O ₂ 流量[sccm]		0	20	45	75	90	25	45	40	0
		N ₂ 流量[sccm]		0	0	0	0	0	0	0	0	50
		Ar流量[sccm]		15	15	15	15	15	15	50	10	40
		ガス圧(Pa)		0.04	0.05	0.06	0.06	0.07	0.09	0.13	0.05	0.25
		Cr 2p _{3/2}		574.3	574.3	576.3	576.6	576.8	577.0	576.9	—	—
		Ta 4f _{5/2}		—	—	—	—	—	—	24.0	23.7	25.0
	抵抗率[Ω・cm]			—	9.3×10 ⁻⁵	1.1×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻⁴	>1.0×10 ⁰	>1.0×10 ⁰	1.2×10 ⁻²	>1.0×10 ⁰	—
	膜厚[nm]			—	20	20	20	20	20	10	10	10
評価	スクラッチ評価[%]			100	114	118	105	89	9.9	183	122	123
	欠陥評価[個]			—	0	16	119	>500	>500	—	—	—
	表面粗さ[nm]			0.26	0.21	0.33	0.44	0.40	0.17	0.49	—	—
	表面硬度[Gpa]			—	19.7	19	11	—	—	10.6	—	—

[0079] 表1の結果から、結合エネルギーに関する要件を充足する保護膜を有する例2～4および例8では、反射型マスクブランクの導電膜が配置されている裏面側の表面（裏面側の表面）の強度に優れることが確認された。一方、結合エネルギーに関する要件を充足しない例5～7、および、保護膜を有さない例1では、裏面側の表面の強度が低くなることが確認された。

また保護膜がTaを含み結合エネルギーに関する要件を充足する保護膜を有する例8および10～11では、結合エネルギーに関する要件を充足しない例9と比較して裏面側の表面（裏面側の表面）の強度に優れることが確認された。

例2と例3との比較から、第2元素（O）の含有量が、保護膜の全原子に対して40原子%以下である場合、表面粗さおよび抵抗率により優れることが確認された。

[0080] なお、例2～4、例8、例10及び例11のサンプルの導電膜とは反対側の表面に、上述した多層反射膜、および、吸収体膜を形成すると、本発明の反射型マスクブランクが得られる。

[0081] なお、2022年10月21日に出願された日本特許出願2022-169168号および2023年5月25日に出願された日本特許出願2023-085943号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の開示として取り入れるものである。

符号の説明

- [0082] 10 反射型マスクブランク
12 基板
14 多層反射膜
16 多層反射膜保護膜
18 吸収体膜
18 p t 吸収体膜パターン
22 導電膜
24 保護膜

4 0, 4 2 レジストパターン

請求の範囲

[請求項1]

基板と、
前記基板の一方の面側に配置される導電膜と、
前記導電膜の前記基板側とは反対側に配置される保護膜と、
前記基板の他方の面側に配置されるEUV光を反射する多層反射膜と、
前記多層反射膜の前記基板側とは反対側に配置される吸収体膜と、
を有する反射型マスクブランクであって、
前記導電膜と前記保護膜との組成が異なり、
前記導電膜は、クロムおよびタンタルからなる群から選択される第1元素を含み、
前記保護膜は、クロムと、ホウ素、炭素、窒素、および、酸素からなる群から選択される1種以上の第2元素とを含み、
前記保護膜の厚みが2 nm以上であり、
前記保護膜をX線光電子分光法によって分析した際に、クロムの $2p_{3/2}$ 軌道に対応するピークが576.7 eV以下に現れる、反射型マスクブランク。

[請求項2]

基板と、
前記基板の一方の面側に配置される導電膜と、
前記導電膜の前記基板側とは反対側に配置される保護膜と、
前記基板の他方の面側に配置されるEUV光を反射する多層反射膜と、
前記多層反射膜の前記基板側とは反対側に配置される吸収体膜と、
を有する反射型マスクブランクであって、
前記導電膜と前記保護膜との組成が異なり、
前記導電膜は、クロムおよびタンタルからなる群から選択される第1元素を含み、
前記保護膜は、クロムおよびタンタルからなる群から選択される第

1 元素 A と、ホウ素、炭素、窒素、および、酸素からなる群から選択される 1 種以上の第 2 元素とを含み、

前記保護膜の厚みが 2 nm 以上であり、

前記保護膜を X 線光電子分光法によって分析した際に、クロムの 2 $p_{3/2}$ 軌道に対応するピークが 5 7 6 . 7 e V 以下に現れるか、タンタルの 4 $f_{5/2}$ 軌道に対応するピークが、2 3 . 8 e V 以上に現れる、反射型マスクブランク。

[請求項 3]

前記保護膜がクロムを含み、

X 線光電子分光法によって分析した際の前記保護膜の前記第 2 元素の含有量が、前記保護膜の全原子に対して 1 0 原子%以上 6 5 原子%未満である、請求項 1 または 2 に記載の反射型マスクブランク。

[請求項 4]

X 線光電子分光法によって分析した際の前記保護膜の前記第 2 元素の含有量が、前記保護膜の全原子に対して 6 3 原子%以下である、請求項 3 に記載の反射型マスクブランク。

[請求項 5]

X 線光電子分光法によって分析した際の前記保護膜の前記第 2 元素の含有量が、前記保護膜の全原子に対して 4 0 原子%以下である、請求項 3 に記載の反射型マスクブランク。

[請求項 6]

前記保護膜がタンタルを含み、

X 線光電子分光法によって分析した際の前記保護膜の前記第 2 元素の含有量が、前記保護膜の全原子に対して 2 0 原子%以上である、請求項 2 に記載の反射型マスクブランク。

[請求項 7]

X 線光電子分光法によって分析した際の前記保護膜の前記第 2 元素の含有量が、前記保護膜の全原子に対して 2 0 ~ 9 0 原子%である、請求項 2 または 6 に記載の反射型マスクブランク。

[請求項 8]

前記保護膜に含まれる前記第 2 元素が少なくとも酸素を含む、請求項 1 または 2 に記載の反射型マスクブランク。

[請求項 9]

前記導電膜に含まれる第 2 元素が少なくとも窒素を含む、請求項 1 または 2 に記載の反射型マスクブランク。

- [請求項10] 前記保護膜の表面粗さ R_q が 0.450 nm 以下である、請求項 1 または 2 に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項11] 前記保護膜の厚みが、 $2\sim50\text{ nm}$ である、請求項 1 または 2 に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項12] 前記保護膜の厚みが、 $10\sim50\text{ nm}$ である、請求項 1 または 2 に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項13] 前記保護膜および前記導電膜からなる積層膜の体積抵抗率が $2.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である、請求項 1 または 2 に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項14] 前記保護膜および前記導電膜からなる積層膜の体積抵抗率が $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である、請求項 1 または 2 に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項15] 前記保護膜の表面硬度が 10.0 GPa 以上である、請求項 1 または 2 に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項16] 請求項 1 または 2 に記載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形成される吸収体膜パターンを有する反射型マスク。
- [請求項17] 請求項 1 または 2 に記載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する工程を含む、反射型マスクの製造方法。
- [請求項18] 基板上の一方の面側に導電膜を形成し、
形成した前記導電膜の基板側とは反対側の面に保護膜を形成し、
前記保護膜の形成が、酸素ガス及び窒素ガスからなる群から選択される 1 種以上のガス存在下で実施される、請求項 1 または 2 に記載の反射型マスクブランクの製造方法。
- [請求項19] 前記保護膜は、スパッタリングターゲットを用いて形成された膜であり、
前記スパッタリングターゲットは、クロムおよびタンタルからなる群から選択される第 1 元素 A を含み、

前記スパッタリングターゲットの表面は、主に金属の状態である、
請求項 18 に記載の反射型マスクブランクの製造方法。