

明 細 書

発明の名称：

反射型マスクブランク、反射型マスクブランクの製造方法、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されるEUV（Extreme Ultra Violet：極端紫外）露光に用いられる（すなわち、EUVリソグラフィ用）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およびその製造方法に関する。

なお、本明細書において、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランクのことを、単に、「反射型マスクブランク」ともいう。また、EUVリソグラフィ用反射型マスクのことを、単に、「反射型マスク」ともいう。

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、導電膜として、タンタルおよびクロムからなる群から選択される少なくとも1種の元素と、窒素とを含むものが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2021-015295号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 反射型マスクでは、マスクパターンの転写において、所望のパターンを形成するため、反射型マスクブランクにおいては平面度が高いことが求められる。ここで、反射型マスクブランクの平面度が高い状態とは、反射型マスクブランク自体に反りなどが無く、平らであることを意味する。

また、多層反射膜または吸収層での内部応力による基板の変形を改善するためには、波長632nmのレーザー光、および、波長1064nmのレーザー光を、反射型マスクブランクおよび反射型マスクの導電膜側から照射することも行われる。

上記のようなレーザー光の照射を行って基板の変形を改善する場合、レーザー光の照射量を面内方向において調整することは非常に煩雑であるため、上記波長のレーザー光の透過率が、導電膜の面内方向において均一であることが求められる。

[0008] 本発明者らが特許文献1に記載の反射型マスクブランクについて検討したところ、上述した平面度、および、レーザー光の透過率の均一性を同時に昨今求められるレベルで達成できない場合があり、その改善が求められていた。

[0009] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、632nmおよび1064nmの光の透過率の分布が小さい導電膜を有し、かつ、平面度に優れる、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の製造方法の提供、ならびに、反射型マスクの提供および反射型マスクの製造方法の提供も課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、導電膜に含まれる元素の含有量、および、面内方向における導電膜の膜厚の調整が重要であることを知見し、本発明に至った。

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。

〔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、

上記導電膜が、タンタルおよびクロムからなる群から選択される１種以上の元素を含み、

上記導電膜に含まれる窒素およびホウ素の合計含有量が、上記導電膜の全原子に対して、３３原子％超であり、

上記導電膜の膜厚が２０～１５０ｎｍであり、

上記基板の中心における上記導電膜の膜厚が、上記基板の端部における上記導電膜の膜厚よりも大きく、

上記導電膜の面内方向における最大膜厚差が、０．３０～１．００ｎｍである、ＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランク。

〔２〕 上記導電膜の窒素の含有量が、上記導電膜の全原子に対して、３５～６５原子％である、〔１〕に記載のＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランク。

〔３〕 上記導電膜のホウ素の含有量が、上記導電膜の全原子に対して、０原子％超３５原子％以下である、〔１〕または〔２〕に記載のＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランク。

〔４〕 上記導電膜の電気抵抗率が、 $0.05 \sim 0.35 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である、〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載のＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランク。

〔５〕 上記導電膜の上記基板側とは反対側の表面の表面粗さが、 0.60 nm 以下である、〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載のＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランク。

〔６〕 上記導電膜が、２層以上の層からなる多層構造であり、
上記層のうち、上記基板と最も離れた位置にある最外層が、タンタルと、窒素および酸素からなる群から選択される１種以上の元素とを含む層である、〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載のＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランク。

〔７〕 上記最外層の酸素の含有量が、最外層の全原子に対して、 $20 \sim 60$ 原子％である、〔６〕に記載のＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランク。

〔８〕 上記最外層の酸素の含有量が、最外層の全原子に対して、 $40 \sim 50$ 原子％である、〔６〕または〔７〕に記載のＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランク。

〔９〕 上記導電膜の 632 nm の光の透過率の測定を異なる３点で行い、上記３点での上記透過率の算術平均値を 632 nm の光の平均透過率とし、上記３点での上記透過率のうち、最大透過率と最小透過率との差を 632 nm の光の最大透過率差とした際に、

上記導電膜の 632 nm の光の上記平均透過率に対する、上記導電膜の 632 nm の光の上記最大透過率差の比が 2.0% 未満である、〔１〕～〔８〕のいずれか１つに記載のＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランク。

〔１０〕 上記導電膜の 1064 nm の光の透過率の測定を異なる３点で行い、上記３点での上記透過率の算術平均値を 1064 nm の光の平均透過率とし、上記３点での上記透過率のうち、最大透過率と最小透過率との差を 1064 nm の光の最大透過率差とした際に、

上記導電膜の1064nmの光の上記平均透過率に対する、上記導電膜の1064nmの光の上記最大透過率差の比が2.0%未満である、〔1〕～〔9〕のいずれか1つに記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。

〔11〕 〔1〕～〔10〕のいずれか1つに記載のEUVリソグラフィ用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、EUVリソグラフィ用反射型マスク。

〔12〕 〔1〕～〔10〕のいずれか1つに記載のEUVリソグラフィ用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、EUVリソグラフィ用反射型マスクの製造方法。

〔13〕 基板上の一方の面側に導電膜を形成し、
上記基板の他方の面側にEUV光を反射する多層反射膜を形成し、
上記多層反射膜の上記基板側とは反対側に吸収体膜を形成する、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの製造方法であって、
上記導電膜の形成が、窒素ガスの存在下で実施され、
上記導電膜の形成時の圧力が0.1～0.4Paである、〔1〕～〔10〕のいずれか1つに記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの製造方法。

〔14〕
基板と、
上記基板の一方の面側に配置される導電膜とを有する導電膜付き基板であって、
上記導電膜が、タンタルおよびクロムからなる群から選択される1種以上の元素を含み、
上記導電膜に含まれる窒素およびホウ素の合計含有量が、上記導電膜の全原子に対して、33原子%超であり、
上記導電膜の膜厚が20～150nmであり、
上記基板の中心における上記導電膜の膜厚が、上記基板の端部における上

記導電膜の膜厚よりも大きく、

上記導電膜の面内方向における最大膜厚差が、 $0.30 \sim 1.00 \text{ nm}$ である、導電膜付き基板。

〔15〕 上記導電膜の窒素の含有量が、上記導電膜の全原子に対して、 $35 \sim 65$ 原子%である、〔14〕に記載の導電膜付き基板。

〔16〕 上記導電膜のホウ素の含有量が、上記導電膜の全原子に対して、 0 原子%超 35 原子%以下である、〔14〕または〔15〕に記載の導電膜付き基板。

〔17〕

上記導電膜の電気抵抗率が、 $0.05 \sim 0.35 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である、〔14〕～〔16〕のいずれか1つに記載の導電膜付き基板。

〔18〕

上記導電膜が、2層以上の層からなる多層構造であり、

上記層のうち、上記基板と最も離れた位置にある最外層が、タンタルと、窒素および酸素からなる群から選択される1種以上の元素とを含む層である、〔14〕～〔17〕のいずれか1つに記載の導電膜付き基板。

〔19〕 上記最外層の酸素の含有量が、最外層の全原子に対して、 $20 \sim 60$ 原子%である、〔18〕に記載の導電膜付き基板。

〔20〕 上記最外層の酸素の含有量が、最外層の全原子に対して、 $40 \sim 50$ 原子%である、〔18〕に記載の導電膜付き基板。

〔21〕 上記導電膜の 632 nm の光の透過率の測定を異なる3点で行い、上記3点での上記透過率の算術平均値を 632 nm の光の平均透過率とし、上記3点での上記透過率のうち、最大透過率と最小透過率との差を 632 nm の光の最大透過率差とした際に、

上記導電膜の 632 nm の光の上記平均透過率に対する、上記導電膜の 632 nm の光の上記最大透過率差の比が 2.0% 未満である、〔14〕～〔20〕のいずれか1つに記載の導電膜付き基板。

〔22〕 上記導電膜の 1064 nm の光の透過率の測定を異なる3点で

行い、上記3点での上記透過率の算術平均値を1064nmの光の平均透過率とし、上記3点での上記透過率のうち、最大透過率と最小透過率との差を1064nmの光の最大透過率差とした際に、

上記導電膜の1064nmの光の上記平均透過率に対する、上記導電膜の1064nmの光の上記最大透過率差の比が2.0%未満である、〔14〕～〔21〕のいずれか1つに記載の導電膜付き基板。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、632nmおよび1064nmの光の透過率の分布が小さい導電膜を有し、かつ、平面度に優れる反射型マスクブランクを提供できる。

また、本発明によれば、反射型マスクブランクの製造方法、ならびに、反射型マスクおよび反射型マスクの製造方法を提供できる。

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]図1に示す本発明の反射型マスクブランクを導電膜側からみた際の平面図である。

[図3]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、レニウム、イリジウムおよび白金等の元素は、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、Re、IrおよびPt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、基板の一方の面側に配置される導電膜と、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、多層反射膜の基板側とは反対側に配置される吸収体膜と、を有する。本発明の反射型マスクブランクにおいて、導電膜は、タンタルおよびクロムからなる群から選択される1種以上の元素を含み、導電膜に含まれる窒素（N）およびボウ素（B）の合計含有量は、導電膜の全原子に対して、33原子%超である。さらに、本発明の反射型マスクブランクにおいて、導電膜の膜厚は、20～150nmであり、基板の中心における導電膜の膜厚は、基板の端部における導電膜の膜厚よりも大きく、導電膜の面内方向における最大膜厚差が、0.30～0.80nmである。

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、導電膜22、基板12、多層反射膜14、保護膜16、および、吸収体膜18をこの順に有する。

導電膜22は、上述した所定の元素を含み、含有量も上述した条件を満たす。また、導電膜22は、膜厚に関して、上述した所定の条件を満たす。

なお、図1に図示した保護膜16は、省略してもよい。

また、反射型マスクブランク10は、吸収体膜18の基板12側とは反対側に、後述するハードマスク膜を有していてもよい。

[0017] 本発明の反射型マスクブランクが、632nmおよび1064nmの光の透過率の分布が小さい導電膜を有し、かつ、平面度に優れる機序は必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。

本発明の反射型マスクブランクの導電膜は、NおよびBの合計含有量が、導電膜の全原子に対して33原子%超であり、膜厚が所定の厚みであるため、632nmおよび1064nmの光を透過し得る。ここで、本発明者らは

、基板の中心における導電膜の膜厚が、基板の端部における導電膜の膜厚よりも大きくなるようにしつつ、上記最大膜厚差が上記範囲となるようにすると、導電膜の632nmおよび1064nmの光の透過率の分布が小さくなることを知見した。

また、NおよびBの合計含有量が、導電膜の全原子に対して33原子%超であると、導電膜によって生じる応力が大きくなりやすいと考えられる。そうすると、基板の他方の面側に配置される多層反射膜、および、吸収体膜によって生じる応力とのバランスがとりやすく、平面度に優れる反射型マスクブランクが得られると考えられる。

[0018] 以下、本発明の反射型マスクブランクの構成について説明する。

[0019] [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、 $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ 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。

$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ 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、 $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ 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。

[0020] 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、0.15nm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、J I S - B 0 6 0 1 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、所定の平面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、 $132\text{ mm} \times 132\text{ mm}$ の領域）において、平面度は、 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。平面度は、フジノン社製平面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。

基板は、矩形（長方形）または正方形である場合が多い。

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。

[0021] [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マスクブラン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。

[0022] 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。ただし、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多層反射膜、Si/Ru/Mo/Ru多層反射膜も使用できる。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] [保護膜]

本発明の反射型マスクブランクは、多層反射膜と、吸収体膜との間に、保護膜を有していてもよい。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、および、Rhからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む材料が挙げられる。すなわち、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Rh含有酸窒化物等のRh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、Alおよびこれらの金属と窒素とを含む窒化物、および、 Al_2O_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、Ru金属単体、Ru合金、Rh金属単体、または、Rh合金が好ましい。Ru合金としては、Ru-Si合金が好ましく、Rh合金としては、Rh-Si合金が好ましい。

[0026] 保護膜の膜厚は、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EUV光の反射率を保つ点から、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。

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、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。

[0027] 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。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、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。

保護膜が多層膜である場合、多層膜のうち、最も吸収体膜側に配置される層がR hを含むことが好ましい。また、多層膜を構成する層のうち、最も吸収体膜側に配置される層がR hを含む場合、他の層のうちの少なくとも1層は、R uを含むことが好ましい。

[0028] 保護膜は、DCスパッタリング法、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。また、マグネトロンスパッタリング法によりR h膜を成膜する場合、ターゲットとしてR h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。

[0029] [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E U V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。

[0030] 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E U V光を吸収し、E U V光の反射率が低い必要がある。具体的には、E U V光が吸収体膜の表面に照射された際の、波長13.5nm付近のE U V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、吸収体膜は、Taを含み、かつ、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面度を高められる。また、吸収体膜の平滑性および平面度が高くなると、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。

[0031] 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、Pd、Ir、Pt、Ag、NiおよびCoからなる群から選択される少なくとも1種の金属元素を含む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、30～60nmが好ましく、35～55nmがより好ましい。

[0032] 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193～248nm）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。

反射防止膜を形成する材料としては、例えば、TaとOとを含む材料が挙げられる。

[0033] 吸収体膜は、マグネトロンスパッタリング法および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窒化Ta膜を形成する場合、Taターゲットを用い、Arガスおよび窒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。

[0034] [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。

以下、本発明の反射型マスクブランクが有する導電膜について詳細に説明する。

[0035] 本発明の反射型マスクブランクが有する導電膜は、TaおよびCrからなる群から選択される1種以上の元素を含む。導電膜は、より優れた反射型マスクブランクの平面度を得る点から、Taを含むことが好ましい。

[0036] 導電膜に含まれるNおよびBの合計含有量は、導電膜の全原子に対して、33原子%超である。

導電膜は、NおよびBを含む場合、Nの含有量は、導電膜の全原子に対して、35～65原子%が好ましく、40～55原子%がより好ましい。

また、導電膜は、NおよびBを含む場合、Bの含有量は、導電膜の全原子に対して、0原子%超45原子%以下が好ましく、10～40原子%がより好ましい。また、Bの含有量は、導電膜の全原子に対して0原子%超35原子%以下であってもよい。

導電膜における各元素の含有量は、X線光電子分光法（X-ray Ph

otoelectron Spectroscopy: XPS) によって分析して得られる値を採用する。詳細な含有量の分析方法は、後段の実施例に記載の方法に従う。

また、導電膜が多層構造の場合、例えばアルゴン等のイオンスパッタリングを利用して導電膜の基板側とは反対側から表面エッチングを行いながら分析を行い、導電膜の各層における各元素の含有量を分析する。

[0037] なお、導電膜がNを含み、Bを含まない場合、Nの含有量は、導電膜の全原子に対して、35～65原子%が好ましく、40～60原子%がより好ましく、45～55原子%がさらに好ましい。

[0038] なお、導電膜がNを含まず、Bを含む場合、Bの含有量は、導電膜の全原子に対して、33原子%超45原子%以下が好ましく、35～40原子%がより好ましい。また、Bの含有量は、導電膜の全原子に対して35原子%以下であってもよい。

[0039] 導電膜は、Cr、Ta、NおよびB以外の元素を含んでいてもよい。導電膜が含まなくてもよい元素としては、例えば、C、O、フッ素(F)、水素(H)、ケイ素(Si)およびArが挙げられる。

[0040] 導電膜を構成する具体的な材料としては、例えば、CrN、CrON、CrB、CrBN、CrCN、TaN、TaON、TaB、TaBN、TaCN、および、CrTaCN等が挙げられ、CrN、TaCN、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、上記の要件を満たす限り制限されない。

[0041] 導電膜は、単層構造であってもよいし、多層構造であってもよい。

導電膜が多層構造の場合、導電膜を構成する層の数は特に制限されないが、4層以下が好ましく、3層以下がより好ましく、2層がさらに好ましい。

導電膜が多層構造の場合、導電膜を構成するいずれかの層にTaおよびCrからなる群から選択される1種以上の元素が含まれる。また、導電膜を構成する全ての層にTaおよびCrからなる群から選択される1種以上の元素

が含まれることがより好ましい。

なお、導電膜が多層構造である場合、導電膜全体として、上記NおよびBの含有量の要件を満たす。

[0042] 導電膜が多層構造であり、導電膜がNを含み、Bを含まない場合、Nの含有量は、導電膜の全原子に対して、35～55原子%が好ましく、40～50原子%がより好ましい。

[0043] ここで、導電膜を構成する層のうち、基板と最も離れた位置にある層を最外層としたとき、最外層は、Taを含むことが好ましい。さらに、最外層は、Taと、NおよびOからなる群から選択される1種以上の元素とを含む層であることも好ましい。

最外層がTaと、NおよびOからなる群から選択される1種以上の元素とを含む層である場合、Oの含有量は、最外層の全原子に対して、20～60原子%が好ましく、30～50原子%がより好ましく、40～50原子%が特に好ましい。

最外層は、Nを含まなくてもよい。

[0044] 導電膜の膜厚は、20～150nmである。導電膜が多層構造の場合、導電膜を構成する各層の合計膜厚が、20～150nmである。

導電膜の膜厚は、平面度がより優れる点で、25～120nmが好ましく、30～100nmがより好ましい。

導電膜の膜厚は、X線反射率法(X-ray Reflectivity: XRR)によって求める。導電膜の膜厚の算出方法は、後段で説明する。

[0045] 導電膜が多層構造の場合、導電膜の合計膜厚に対する、TaおよびCrからなる群から選択される1種以上の元素を含み、かつ、導電膜に含まれるNおよびBの合計含有量が33原子%超である層の膜厚の比は、0.50以上が好ましく、0.70以上がより好ましく、0.80以上がさらに好ましい。上記比の上限は、1.00未満であり、0.95以下の場合が多い。

[0046] 本発明の反射型マスクブランクにおいては、基板の中心(以下、単に「中心」ともいう。)における導電膜の膜厚は、基板の端部(以下、単に「端部

」ともいう。)における導電膜の膜厚よりも大きい。

基板の中心とは、例えば、基板が長方形または正方形の場合は、2本の対角線の交点をいう。

本明細書において基板の端部とは、以下のようにして定める。

基板が長方形または正方形の場合、まず、基板の面内方向において、上記基板の中心を原点として、基板の一方の辺に平行なX軸と、X軸と直交するY軸とを定める。次に、原点から、X軸と基板の一方の辺との交点までの距離を L_x 、Y軸と基板の一方の辺との交点までの距離を L_y とする。ここで、基板の端部とは、上記基板の中心を原点とした際に、上記X軸とY軸とで記述される座標系において、 $(0.868L_x, 0.868L_y)$ となる点をいう。なお、上記端部における膜厚は、上記端部を中心とした半径0.5mmの真円領域内のいずれかの位置での膜厚であればよい。また、上記基板の中心における膜厚は、上記基板の中心を中心とした半径0.5mmの真円領域内のいずれかの位置での膜厚であればよい。

例えば、基板が一辺152mmの正方形の場合、基板の中心を対角線の交点とし、一方の辺に平行なX軸と、X軸と直交するY軸とを定めた際、基板の端部は、原点からX軸方向に66mm、Y軸方向に66mm移動した点をいう。

[0047] すなわち、「中心における導電膜の膜厚は、基板の端部における導電膜の膜厚よりも大きい」とは、上記中心における導電膜の膜厚が、上記端部（上記座標の点）における導電膜の膜厚よりも厚いことをいう。

XRRによる上記中心、および、上記端部における導電膜の膜厚の測定には、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。また、XRRによる測定においては、上記中心、または、上記基板の端部の点に対して、X線のビームの中心が一致するようにX線を導電膜に照射して測定する。

[0048] 上記では、基板が長方形または正方形の場合における基板の中心および基

板の端部について説明したが、基板が円形の場合、基板の中心は、円の中心である。また、基板の端部は、基板の面内方向において、基板の中心から基板の半径の0.868倍となる点である。

[0049] なお、上述した導電膜の膜厚は、以下の方法で求める。

まず、上述した方法で、上記中心と、上記端部とを定める。ここで、中心と、端部とを通る線（基板の対角線）上において、中心と端部との距離を L_d とする。ここで、中心からの距離が、端部に向かって対角線上で $33L_d/66$ となる点を定める。上記点と、中心と、端部との合わせて3点において、上記方法にしたがって導電膜の膜厚を測定し、その算術平均値を導電膜の膜厚とする。なお、上記3点での膜厚は、それぞれ、上記それぞれ点を中心とした半径0.5mmの真円領域内のいずれかの位置での膜厚であればよい。

例えば、基板が一辺152mmの正方形の場合、基板の中心を対角線の交点とし、一方の辺に平行なX軸と、X軸と直交するY軸とを定めた際、(0, 0)、(33, 33)および(66, 66)の各点においてXRの測定を行い、その算術平均値を導電膜の膜厚とする。なお、上記座標中の各数値の単位はmmである。基板が一辺152mmの正方形の場合、上記の3点は図2に記載されるように配置される。図2は、図1に示す反射型マスクブランク10を、導電膜22側からみた際の平面図であり、点A～点Cは、それぞれ順に、(0, 0)（中心）、(33, 33)および(66, 66)（端部）の各点に対応する。

[0050] また、本発明の反射型マスクブランクにおいては、導電膜の面内方向における最大膜厚差が、0.30～0.80nmである。

本明細書において、最大膜厚差とは、上述した導電膜の膜厚を求める際に測定した各点における導電膜の最大膜厚から、最小膜厚を減じた値をいう。

最大膜厚差は、632nmの光の透過率の分布がより小さくなりやすい点で、0.40～0.65nmが好ましく、0.50～0.60nmがより好ましい。

また、上記と同様にして、 $(0, 0)$ 、 $(-33, 33)$ および $(-66, 66)$ から求めた最大膜厚差が、 $0.30 \sim 0.80 \text{ nm}$ であることが好ましく、上記好ましい範囲であることがより好ましい。

さらに、上記と同様にして、 $(0, 0)$ 、 $(-33, -33)$ および $(-66, -66)$ から求めた最大膜厚差が、 $0.30 \sim 0.80 \text{ nm}$ であることが好ましく、上記好ましい範囲であることがより好ましい。

さらに、上記と同様にして、 $(0, 0)$ 、 $(33, -33)$ および $(66, -66)$ から求めた最大膜厚差が、 $0.30 \sim 0.80 \text{ nm}$ であることが好ましく、上記好ましい範囲であることがより好ましい。

[0051] 導電膜の電気抵抗率は、静電チャックを行う際に十分な保持力が得られる点から、 $0.35 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましい。電気抵抗率の下限は、 $0.05 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上である場合が多い。

導電膜の電気抵抗率は、後段の実施例に示す方法で測定される。

[0052] 導電膜の基板側とは反対側の表面の表面粗さは、 0.60 nm 以下が好ましく、 0.50 nm 以下がより好ましい。上記表面粗さは、 0.01 nm 以上である場合が多い。

導電膜の基板側とは反対側の表面の表面粗さは、二乗平均平方根粗さ R_q であり、上記基板の表面粗さと同様の方法で測定できる。なお、表面粗さの詳細な測定方法は、後段の実施例の方法に従う。

[0053] 導電膜の 632 nm の光の透過率に関して、以下の関係を満たすことが好ましい。まず、上記の3点で 632 nm の光の透過率の測定を行い、その3点の透過率の算術平均値である 632 nm の光の平均透過率と、最大透過率から最小透過率を減じた値である 632 nm の光の最大透過率差とを求める。ここで、 632 nm の光の平均透過率に対する 632 nm の光の最大透過率差の比は、 2.0% 未満が好ましく、 1.5% 未満がより好ましく、 1.2% 未満がさらに好ましい。

導電膜の 632 nm の光の透過率の測定は、以下の方法で行う。

まず、基板に導電膜が形成された導電膜付き基板を準備する。基板に対し

て多層反射膜、および、吸収体膜等が形成されている場合には、それらを除去する。次に、上記３点において、導電膜が形成されている側から、導電膜の表面の法線方向から光を入射し、分光光度計で632nmにおける透過率を算出する。

上記の分光光度計は、日本分光社製の「V-780」を用い、波長範囲は175～2000nmとする。

[0054] また、導電膜の1064nmの光の透過率に関して、以下の関係を満たすことが好ましい。まず、上記の３点で1064nmの光の透過率の測定を行い、その３点の透過率の算術平均値である1064nmの光の平均透過率と、最大透過率から最小透過率を減じた値である1064nmの光の最大透過率差とを求める。ここで、1064nmの光の平均透過率に対する1064nmの光の最大透過率差の比は、2.0%未満が好ましく、1.5%未満がより好ましく、1.2%未満がさらに好ましい。

導電膜の1064nmの光の透過率の測定は、上記632nmの光の透過率の測定と同様の方法で実施できる。

[0055] 導電膜は、上述した要件を充足する導電膜を形成できるのであれば、その形成方法は特に制限されず、公知の成膜方法を適用できる。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、および、真空蒸着法等によって導電膜を形成できる。なお、後段で説明する反射型マスクブランクの製造方法を好ましく適用できる。

[0056] [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、吸収体膜の基板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、Cr系膜およびSi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。Cr系膜としては、例えば、Cr、ならびに、Cr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、CrO、およびCrN等が挙げられる。Si系膜としては、Si、ならびに、Si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、SiO₂、SiON、SiN、SiO、Si、SiC、SiCO、SiCN、およびSiCON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。

[0057] <反射型マスクブランクの製造方法>

本発明の反射型マスクブランクの製造方法の一実施態様としては、基板上の一方の面側に導電膜を形成し、基板の他方の面側にEUV光を反射する多層反射膜を形成し、多層反射膜の前記基板側とは反対側に吸収体膜を形成する、反射型マスクブランクの製造方法が挙げられる。ここで、導電膜の形成は、窒素ガスおよび酸素ガスからなる群から選択される1種以上のガスの存在下で実施され、導電膜の形成時の圧力が0.1～0.4Paである。

なお、窒素ガスの存在下で導電膜を形成するとは、導電膜を形成する雰囲気中において、窒素ガス(N₂ガス)が含まれることをいう。

なお、酸素ガスの存在下で導電膜を形成するとは、導電膜を形成する雰囲気中において、酸素ガス(O₂ガス)が含まれることをいう。

なお、窒素ガスおよび酸素ガスの存在下で導電膜を形成するとは、導電膜を形成する雰囲気中において、窒素ガス(N₂ガス)および酸素ガス(O₂ガス)が含まれることをいう。

また、導電膜の形成時の圧力が、上記圧力範囲であるとは、導電膜の形成を行う空間(例えばチャンバー)における圧力が、上記圧力範囲であることをいう。

[0058] 導電膜の形成は、スパッタリング法によって実施されることが好ましく、マグネトロンスパッタリング法によって実施されることが好ましい。

導電膜の形成は、導電膜の形成を行う空間の圧力を、0.1～0.4Pa

に制御して行う。スパッタリング法（好ましくはマグネトロンスパッタリング法）で導電膜の形成を実施する場合、スパッタリングを実施するチャンバー内の圧力を、上記範囲に制御して導電膜の形成を行う。

圧力の制御は、例えば、上記チャンバーに接続された真空ポンプでチャンバー内を排気しつつ、上記チャンバーに接続されたガス供給手段から流量を制御しながらガスを供給して行う。この際、上記チャンバーには、真空計を配置し、真空計でチャンバー内の圧力を監視しながら、ガスの流量を調整すればよい。

上記方法において、供給するガスは、希ガスと、窒素ガスおよび酸素ガスからなる群から選択される１種以上のガスを含む混合ガスが好ましい。希ガスとしては、Neガス、Arガス、KrガスおよびXeガスが挙げられ、Arガスが好ましい。混合ガスにおける窒素ガスの含有量は、混合ガスの全体積に対して、５～５０体積％が好ましく、１０～３０体積％がより好ましい。

[0059] 導電膜をスパッタリング法（好ましくはマグネトロンスパッタリング法）で形成する場合の成膜速度は、０．５～２０nm／分が好ましく、１～２０nm／分がより好ましく、２～１０nm／分がさらに好ましく、２～４．７nm／分が特に好ましい。

導電膜をマグネトロンスパッタリング法によって形成する場合、投入電力は、５００～１５００Wが好ましく、７００～１２００Wがより好ましい。

[0060] なお導電膜が、２層以上の層からなる多層構造の場合、基板側の１層目を形成した後、続いて、２層目以降を１層目と同様の成膜条件で形成した。

[0061] なお、多層反射膜および吸収体膜の形成方法は、上述した通りであり、公知の方法を適用できる。

[0062] ＜反射型マスクの製造方法および反射型マスク＞

本発明の反射型マスクは、本発明の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３を参照しながら説明する。

[0063] 図3の(a)は、導電膜22、基板12、多層反射膜14、保護膜16、吸収体膜18、および、ハードマスク膜20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ハードマスク膜20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3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3の(b)に示す吸収体膜パターン18ptを有する積層体を得る。

次いで、図3の(c)に示すように、図3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3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3の(d)に示す反射型マスクを得る。

[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。

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、割合、処理内容、および、処理手順等は、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、2および5は実施例であり、例3、4、6及び7は比較例である。

[0066] <例1>

まず、代表的に例1の導電膜付き基板を得た手順について説明する。

[0067] [基板]

まず、基板として、 $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ 系のガラス基板（外形6インチ（152mm）角、厚さ6.3mm）を準備した。このガラス基板は、20℃における熱膨張係数が $0.02 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、ヤング率が67GPaであり、ポアソン比が0.17であり、比剛性は $3.07 \times 10^7 \text{m}^2/\text{s}^2$ であった。基板の第1主面の品質保証領域は、研磨によって0.15nm以下の二乗平均平方根粗さ（Rq）と、100nm以下の平面度とを有していた。

[0068] [導電膜]

上記基板の一方の面に対して、Ta₂N₅膜（導電膜）をマグネトロンスパッタリング法によって形成した。Ta₂N₅の製膜条件は以下の通りである。

ターゲット：Ta金属ターゲット

スパッタリングガス：ArガスとN₂ガスとの混合ガス（Arガス：81体積%、N₂ガス：19体積%）

成膜圧力：0.23Pa

投入電力：1000W

成膜速度：4.62nm/分

[0069] 以上の手順で、例1の導電膜付き基板を得た。得られた導電膜付き基板について、以下の手順で測定を行った。

[0070] [測定]

（導電膜組成）

形成した導電膜の組成を、XPSにより分析した。

XPSとしては、アルバック・ファイ株式会社製の「PHI 5000 VersaProbe」を用いた。

分析によって求められた組成は後段の表に示す。なお、後段の表中に示した以外の元素は、上記ターゲットに用いた元素であった。

[0071] （膜厚）

導電膜の膜厚を上述した方法で測定した。

すなわち、基板の対角線の交点を中心として、（0，0）、（33，33）、および、（66，66）の各点においてXRRの測定を行い、導電膜の

膜厚（算術平均値）、基板の中心における導電膜の膜厚、基板の端部における導電膜の膜厚、および、導電膜の面内方向における最大膜厚差を算出した。

[0072] <例 2 ～ 7>

成膜条件を後段の表に示すように変更した以外は、例 1 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。

なお、例 2 および 5 では、まず導電膜 1 を形成した後、続いて、導電膜 2 を形成した。導電膜 1 の組成は、X P S による測定を行う領域について、導電膜 2 をアルゴンイオンによるスパッタリングで除去してから測定を行った。

[0073] <評価方法および評価基準>

得られた各導電膜付き基板について、導電膜の 6 3 2 n m の光の透過率の分布、平面度、導電膜の電気抵抗率、および、表面粗さを評価した。以下、各評価方法と各評価基準を示す。

[0074] [透過率分布]

上述した方法で、6 3 2 n m における透過率分布、1 0 6 4 n m における透過率分布を測定した。

すなわち、膜厚を測定した上記の 3 点について、分光光度計（日立ハイテクノロジー社製、U-4 1 0 0）で各波長における透過率を測定し、各波長における平均透過率、および、最大透過率から最小透過率を減じた値である最大透過率差を求めた。

求めた平均透過率に対する最大透過率差の比から、各波長における透過率分布を以下の基準で評価した。結果を後段の表に示す。

A：6 3 2 n m における平均透過率に対する最大透過率差の比が 2. 0 % 未満であり、かつ、1 0 6 4 n m における平均透過率に対する最大透過率差の比が 2. 0 % 未満である。

B：上記 A の要件を満たさない。

[0075] [平面度]

以下の手順で、導電膜付き基板の平面度を評価した。

導電膜付き基板の平面度をフジノン社製の平面度測定機を用いて測定した。得られた平面度の値から、下記基準で平面度を評価した。結果を後段の表に示す。

A : 平面度が $0.4 \mu\text{m}$ 以上

B : 平面度が $0.4 \mu\text{m}$ 未満

なお、導電膜付き基板の平面度が上記基準で A となっていることは、導電膜付き基板が反っていることに対応する。導電膜付き基板が反っていると、導電膜付き基板を用いて、基板の導電膜側とは反対側に多層反射膜および吸収体膜等の膜を形成した際に、これらの膜の形成によって発生する応力とのバランスが取れて、得られる反射型マスクブランクの平面度が高くなる。

[0076] [電気抵抗率]

導電膜付き基板における導電膜の電気抵抗率を以下の手順で評価した。なお、電気抵抗率の算出には、上記手順で求めた導電膜の膜厚を用いた。結果を後段の表に示す。

・評価装置：日東精工アナリテック社 ロレスター GX

・測定点数：3 点

・測定範囲： $149\text{mm} \times 149\text{mm}$

[0077] [表面粗さ]

導電膜の基板側とは反対側の表面の表面粗さ（二乗平均平方根粗さ R_q ）を測定した。表面粗さは、SII 社製の原子間力顕微鏡を用いて測定した結果を解析して算出した。なお、測定範囲は、 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ の範囲とした。結果を後段の表に示す。

[0078] <結果>

各導電膜付き基板の構成、各測定結果、および、評価結果を表に示す。

なお、表中、「中心膜厚>端部膜厚」欄については、中心における導電膜の膜厚の方が、端部における導電膜の膜厚よりも厚い場合を「A」、そうで

ない場合を「B」として記載する。

[0079] [表1]

表1												
導電膜の構成												
成膜条件	ターゲット		例1		例2		例3		例4		例5	
	導人ガス	単層	Ta	導電膜1	Ta	導電膜2	単層	Ta	単層	Ta	導電膜1	導電膜2
		Ar(体積%)	81	81	40	90	83	81	48	80	80	80
		N ₂ (体積%)	19	19	-	10	17	19	-	20	20	20
		O ₂ (体積%)	-	-	60	-	-	-	52	-	-	-
組成	成膜圧力(Pa)		0.23	0.23	0.05	0.12	0.23	0.23	0.04	0.22	0.27	
	成膜速度(nm/sec)		0.077	0.077	0.140	0.100	0.083	0.077	0.119	0.091	0.081	
	N(原子%)	48	48	-	21	33	48	-	49	49	49	
	O(原子%)	-	-	42	-	-	-	20	-	-	-	
	B(原子%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
膜厚	導電膜全原子 に対する N含有量(原子%)		48	41	21	33	41	49	49	49	49	
	膜厚		61	62	10	56	61	62	10	63	56	
	中心膜厚>端部膜厚	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	
	最大膜厚差(nm)	0.58	0.58	0.93	0.71	0.71	0.4	0.2	0.2	1.2	1.2	
	透過率分布	632 nm(%)	1.0	1.1	4.3	1.2	1.2	1.8	4.7	2.8	2.8	
評価	1064 nm(%)		1.1	0.9	2.7	1.7	1.7	1.6	7.4	2.5	2.5	
	評価		A	A	B	A	A	B	B	B	B	
	平面度評価		A	A	A	B	B	A	A	A	A	
	電気抵抗率(mΩ・cm)	0.271	0.336	0.23	0.290	0.281	0.265	0.409	0.265	0.409	0.409	
	表面粗さ(nm)	0.41	0.41	0.08	0.43	-	-	-	-	-	-	

[0080] 表 1 に示すように、上述した導電膜に関する所定の条件を満たす場合、導電膜の透過率分布が小さくなることが確認された。また、上述した導電膜に関する所定の条件を満たす場合、導電膜付き基板の平面度が低くなるため、得られる反射型マスクブランクの平面度が高くなる。

一方、例 3 の結果から、基板の中心における上記導電膜の膜厚が、上記基板の端部における上記導電膜の膜厚よりも大きくない場合、導電膜の透過率分布が小さくならないことが確認された。

例 4 の結果から、導電膜に含まれる窒素およびホウ素の合計含有量が、導電膜の全原子に対して 33% 以下の場合、導電膜付き基板における平面度が高くなることが確認されたため、得られる反射型マスクブランクの平面度が高くなる。

[0081] なお、上記手順で得られた導電膜付き基板の導電膜側とは反対側に、上述した方法で、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。

[0082] なお、2023 年 9 月 29 日に出願された日本特許出願 2023-169979 号及び 2024 年 1 月 25 日に出願された日本特許出願 2024-009653 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

- [0083]
- 10 反射型マスクブランク
 - 12 基板
 - 14 多層反射膜
 - 16 保護膜
 - 18 吸収体膜
 - 18 p t 吸収体膜パターン
 - 22 導電膜
 - 40, 42 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、
 前記導電膜が、タンタルおよびクロムからなる群から選択される1種以上の元素を含み、
 前記導電膜に含まれる窒素およびホウ素の合計含有量が、前記導電膜の全原子に対して、33原子%超であり、
 前記導電膜の膜厚が20～150nmであり、
 前記基板の中心における前記導電膜の膜厚が、前記基板の端部における前記導電膜の膜厚よりも大きく、
 前記導電膜の面内方向における最大膜厚差が、0.30～1.00nmである、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。
- [請求項2] 前記導電膜の窒素の含有量が、前記導電膜の全原子に対して、35～65原子%である、請求項1に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。
- [請求項3] 前記導電膜のホウ素の含有量が、前記導電膜の全原子に対して、0原子%超35原子%以下である、請求項1または2に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。
- [請求項4] 前記導電膜の電気抵抗率が、0.05～0.35mΩ・cmである、請求項1または2に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。
- [請求項5] 前記導電膜の前記基板側とは反対側の表面の表面粗さが、0.60nm以下である、請求項1または2に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。

- [請求項6] 前記導電膜が、2層以上の層からなる多層構造であり、
前記層のうち、前記基板と最も離れた位置にある最外層が、タンタルと、窒素および酸素からなる群から選択される1種以上の元素とを含む層である、請求項1または2に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。
- [請求項7] 前記最外層の酸素の含有量が、最外層の全原子に対して、20～60原子%である、請求項6に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。
- [請求項8] 前記最外層の酸素の含有量が、最外層の全原子に対して、40～50原子%である、請求項6に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。
- [請求項9] 前記導電膜の632nmの光の透過率の測定を異なる3点で行い、前記3点での前記透過率の算術平均値を632nmの光の平均透過率とし、前記3点での前記透過率のうち、最大透過率と最小透過率との差を632nmの光の最大透過率差とした際に、
前記導電膜の632nmの光の前記平均透過率に対する、前記導電膜の632nmの光の前記最大透過率差の比が2.0%未満である、請求項1または2に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。
- [請求項10] 前記導電膜の1064nmの光の透過率の測定を異なる3点で行い、前記3点での前記透過率の算術平均値を1064nmの光の平均透過率とし、前記3点での前記透過率のうち、最大透過率と最小透過率との差を1064nmの光の最大透過率差とした際に、
前記導電膜の1064nmの光の前記平均透過率に対する、前記導電膜の1064nmの光の前記最大透過率差の比が2.0%未満である、請求項1または2に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。
- [請求項11] 請求項1または2に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブラ

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、EUVリソグラフィ用反射型マスク。

[請求項12] 請求項1または2に記載のEUVリソグラフィ用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、EUVリソグラフィ用反射型マスクの製造方法。

[請求項13] 基板上の一方の面側に導電膜を形成し、
前記基板の他方の面側にEUV光を反射する多層反射膜を形成し、
前記多層反射膜の前記基板側とは反対側に吸収体膜を形成する、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの製造方法であって、
前記導電膜の形成が、窒素ガスの存在下で実施され、
前記導電膜の形成時の圧力が0.1～0.4Paである、請求項1または2に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの製造方法。

[請求項14] 基板と、
前記基板の一方の面側に配置される導電膜とを有する導電膜付き基板であって、
前記導電膜が、タンタルおよびクロムからなる群から選択される1種以上の元素を含み、
前記導電膜に含まれる窒素およびホウ素の合計含有量が、前記導電膜の全原子に対して、33原子%超であり、
前記導電膜の膜厚が20～150nmであり、
前記基板の中心における前記導電膜の膜厚が、前記基板の端部における前記導電膜の膜厚よりも大きく、
前記導電膜の面内方向における最大膜厚差が、0.30～1.00nmである、導電膜付き基板。

[請求項15] 前記導電膜の窒素の含有量が、前記導電膜の全原子に対して、35～65原子%である、請求項14に記載の導電膜付き基板。

[請求項16] 前記導電膜のホウ素の含有量が、前記導電膜の全原子に対して、0

原子%超35原子%以下である、請求項14または15に記載の導電膜付き基板。

[請求項17] 前記導電膜の電気抵抗率が、 $0.05 \sim 0.35 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ である、請求項14または15に記載の導電膜付き基板。

[請求項18] 前記導電膜が、2層以上の層からなる多層構造であり、
前記層のうち、前記基板と最も離れた位置にある最外層が、タンタルと、窒素および酸素からなる群から選択される1種以上の元素とを含む層である、請求項14または15に記載の導電膜付き基板。

[請求項19] 前記最外層の酸素の含有量が、最外層の全原子に対して、20～60原子%である、請求項18に記載の導電膜付き基板。

[請求項20] 前記最外層の酸素の含有量が、最外層の全原子に対して、40～50原子%である、請求項18に記載の導電膜付き基板。

[請求項21] 前記導電膜の632nmの光の透過率の測定を異なる3点で行い、
前記3点での前記透過率の算術平均値を632nmの光の平均透過率とし、前記3点での前記透過率のうち、最大透過率と最小透過率との差を632nmの光の最大透過率差とした際に、
前記導電膜の632nmの光の前記平均透過率に対する、前記導電膜の632nmの光の前記最大透過率差の比が2.0%未満である、請求項14または15に記載の導電膜付き基板。

[請求項22] 前記導電膜の1064nmの光の透過率の測定を異なる3点で行い、
前記3点での前記透過率の算術平均値を1064nmの光の平均透過率とし、前記3点での前記透過率のうち、最大透過率と最小透過率との差を1064nmの光の最大透過率差とした際に、
前記導電膜の1064nmの光の前記平均透過率に対する、前記導電膜の1064nmの光の前記最大透過率差の比が2.0%未満である、請求項14または15に記載の導電膜付き基板。