明　細　書

発明の名称 ： ＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランク

技術分野

[0001] 本発明は、半導体製造等に使用されるＥＵＶ（Ｅｘｔｒｅｍｅ　Ｕｌｔｒａ　Ｖｉｏｌｅｔ：極端紫外）リソグラフィ用反射型マスクブランク（以下、本明細書において、「ＥＵＶマスクブランク」ということがある。）に関する。

背景技術

[0002] 従来、半導体産業において、Ｓｉ基板等に微細なパターンからなる集積回路を形成する上で必要な微細パターンの転写技術として、可視光や紫外光を用いたフォトリソグラフィ法が使用されてきた。しかし、半導体デバイスの微細化が加速する一方で、従来のフォトリソグラフィ法の限界に近づいてきた。フォトリソグラフィ法の場合、パターンの解像限界は露光波長の１／２程度である。液浸法を用いても露光波長の１／４程度と言われており、露光に波長１９３ｎｍのＡｒＦレーザを用いた液浸法を採用しても、解像限界は２０～３０ｎｍ程度と予想される。そこで２０～３０ｎｍ以降の微細化を目的とした露光技術として、ＡｒＦレーザよりさらに短波長のＥＵＶ光を用いた露光技術のＥＵＶリソグラフィが有望視されている。本明細書において、ＥＵＶ光とは、軟Ｘ線領域または真空紫外線領域の波長の光線を指す。具体的には波長１０～２０ｎｍ程度、特に１３．５ｎｍ±０．３ｎｍ程度の光線を指す。

[0003] ＥＵＶ光は、あらゆる物質に対して吸収されやすく、かつこの波長での物質の屈折率が１に近い。そのため、従来の可視光または紫外光を用いたフォトリソグラフィのような屈折光学系を使用できない。このため、ＥＵＶ光リソグラフィでは、反射光学系、すなわち反射型フォトマスクとミラーとが使用される。

[0004] マスクブランクは、フォトマスク製造用に用いられるパターニング前の積

層体である。

ＥＵＶマスクブランクの場合、ガラス等の基板上にＥＵＶ光を反射する反射層と、ＥＵＶ光を吸収する吸収層と、がこの順で形成された構造を有する。吸収層上には、必要に応じて、マスクパターンの検査光に対する低反射層が形成される。検査光の波長域は１９０～２６０ｎｍである。

吸収層には、ＥＵＶ光に対する吸収係数の高い材料、具体的には、タンタル（Ｔａ）を含有する材料が使用される。低反射層には、パターン検査波長に対して低反射特性を有する材料、具体的には、Ｔａと酸素（Ｏ）を含有する材料が使用される。

以下、本明細書において、吸収層上に低反射層が形成されている場合、吸収層を低反射層、もしくは、低反射層および吸収層と読み替える。

[0005] 上記の構造のマスクブランクから、以下の手順でフォトマスクを製造する。

マスクブランクの最上層である吸収層に、レジスト膜を塗布する。該レジスト膜に対して、電子線描画機を用いてパターンを形成する。次に、パターンが形成されたレジスト膜をマスクとして、エッチング工程を実施する。これにより、パターンが吸収層へ転写される。ここで、上記のエッチング工程で、レジスト膜も消耗するため、レジスト膜の膜厚は、十分厚くする。レジストの種類およびエッチング条件にも依存するが、通常、レジストの厚さは１００ｎｍ程度である。

[0006] 近年、パターンの微細化・高密度化が進む中で、より高解像度のパターンが求められる。高解像度のパターンを得るためには、レジストの膜厚を薄くすることが必要とされる。

しかし、レジストの膜厚を薄くすると、エッチング工程実施中のレジスト膜の消耗により、吸収層へ転写されるパターン精度が低下するおそれがある。

[0007] 上述した問題点を解決するために、一般的に、吸収層のエッチング条件に対して耐性を有する材料の層、すなわちハードマスク層（エッチングマスク

膜）を吸収層上に設けることでレジストを薄膜化できることが知られている（特許文献１参照）。すなわち、このようなハードマスク層を形成して、吸収層のエッチング条件における吸収層とハードマスク層とのエッチング選択比、具体的には、吸収層のエッチング条件での吸収層のエッチング速度と、ハードマスク層のエッチング速度と、の比を高めることで、レジストを薄膜化できる。

以下、本明細書において、「吸収層のエッチング条件におけるエッチング選択比」と言った場合、吸収層のエッチング条件における吸収層とハードマスク層とのエッチング選択比を意味し、該エッチング選択比は下記式により求められる。

エッチング選択比＝吸収層のエッチング速度／ハードマスク層のエッチング速度

[0008] 特許文献１に記載の反射型マスクブランクは、吸収層（吸収体膜）がタンタルを含有する材料からなり、エッチングマスク膜がクロムを含有する材料からなり、酸素の含有量が４０ａｔ％以上である。特許文献１におけるエッチングマスク膜は、本明細書におけるハードマスク層に相当する。以下、本明細書において、特許文献１におけるエッチングマスク膜をハードマスク層と記載する。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：日本国特許第６３４３６９０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 上述したように、吸収層のエッチング条件におけるエッチング選択比が高い材料のハードマスク層を吸収層上に設けることで、レジストを薄膜化できる。

しかし、ハードマスク層を設ける場合、以下の留意点がある。

特許文献１において、図２を参照して説明するように、ハードマスク層が形成されたマスクブランクにパターン形成する場合、以下の手順で実施する。

（１）マスクブランクのハードマスク層上にレジスト膜を成膜する。

（２）レジスト膜に転写パターン（レジストパターン）を形成する。

（３）レジストパターンをマスクとして、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いるドライエッチングを行い、ハードマスク層に転写パターン（ハードマスクパターン）を形成する。

（４）レジストパターンを除去し、ハードマスクパターンをマスクとして、フッ素系ガスを用いるドライエッチング、および酸素ガスを含まない塩素系ガスを用いたドライエッチングの順に行い、吸収層に転写パターン（吸収体パターン）を形成する。

（５）吸収体パターンの形成後、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いるドライエッチングを行い、ハードマスクパターンを除去する。

[0011] 一方、上記（４）のドライエッチングプロセスにより、吸収層に転写パターンを形成する際に、反射層を保護する目的で、反射層と吸収層との間に保護層を設ける場合がある。保護層の材料としては、酸素ガスを含まない塩素系ガスを用いたドライエッチングのエッチング速度が吸収層よりも遅く、かつこのドライエッチングによりダメージを受けにくい材料として、ルテニウム（Ｒｕ）を含有する材料が広く用いられている。

[0012] Ｒｕを含有する材料からなる保護層は、酸素ガスを含まない塩素系ガスを用いたドライエッチングによりダメージを受けにくい。しかし、日本国特開平１１－３５４４０７号公報の段落００３２に記載されているように、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングだと保護層がエッチングされる。そのため、上記（５）で用いられる塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングによりダメージを受けやすい。

したがって、上記（５）に要する時間が長いと、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、Ｒｕを含有する材料からなる

保護層がダメージを受けるおそれがある。

[0013] 本発明は、上記した従来技術の問題点を解決するため、吸収層のエッチング条件におけるエッチング選択比が十分高く、かつ塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングプロセスにおいて、十分なエッチング速度を有するハードマスク層を備えたＥＵＶマスクブランクの提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0014] 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、ハードマスク層に用いる材料に加えて、ハードマスク層の膜密度が、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングプロセスにおけるエッチング速度に影響することを見出した。

[0015] 本発明は、上記の知見に基づき、基板上に、ＥＵＶ光を反射する反射層と、反射層の保護層と、ＥＵＶ光を吸収する吸収層と、ハードマスク層と、が、この順に形成されたＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランクであって、

保護層が、ルテニウム（Ｒｕ）を含有し、

吸収層が、タンタル（Ｔａ）を含有し、

ハードマスク層が、クロム（Ｃｒ）と、窒素（Ｎ）および酸素（Ｏ）の少なくとも一方とを含有し、

ハードマスク層の膜密度が３．００～５．４０ｇ／ｃｍ^{3}であるＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランクを提供する。

[0016] また、本発明は、基板上に、ＥＵＶ光を反射する反射層と、反射層の保護層と、ＥＵＶ光を吸収する吸収層と、マスクパターンの検査光である波長１９０～２６０ｎｍの光に対する低反射層と、ハードマスク層と、が、この順に形成されたＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランクであって、

保護層が、ルテニウム（Ｒｕ）を含有し、

吸収層が、タンタル（Ｔａ）を含有し、

低反射層が、タンタル（Ｔａ）および酸素（Ｏ）を含有し、

ハードマスク層が、クロム（Ｃｒ）と、窒素（Ｎ）および酸素（Ｏ）の少なくとも一方とを含有し、

ハードマスク層の膜密度が３．００～５．４０ｇ／ｃｍ^{3}であるＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランクを提供する。

[0017] ハードマスク層は、さらに炭素（Ｃ）およびホウ素（Ｂ）の少なくとも一方を含有してもよい。

[0018] ハードマスク層の膜厚が、２～３０ｎｍであることが好ましい。

発明の効果

[0019] 本発明のＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランクにおけるハードマスク層は、吸収層のエッチング条件におけるエッチング選択比が十分高い。そのため、高解像度のパターンを得る際に求められるレジストの薄膜化を達成できる。

本発明のＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランクにおけるハードマスク層は、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングプロセスにおいて、十分なエッチング速度を有する。そのため、吸収層のパターン形成後、ハードマスク層を除去する際に、Ｒｕを含有する保護層がダメージを受けるおそれが少ない。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図１は、本発明のＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランクの一実施形態を示す概略断面図である。

[図2]図２は、図１に示すＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランクにパターン形成する手順を示した概略断面図であり、ハードマスク層上にレジスト膜が形成された図である。

[図3]図３は、図２に続く手順を示した概略断面図であり、レジスト膜にパターン形成された図である。

[図4]図４は、図３に続く手順を示した概略断面図であり、ハードマスク層にパターン形成された図である。

[図5]図５は、図４に続く手順を示した概略断面図であり、吸収層および低反

射層にパターン形成された図である。

[図6]図６は、図５に続く手順を示した概略断面図であり、ハードマスク層が除去された図である。

[図7]図７は、ＣｒＯ膜中の酸素含有率と、相対エッチング速度との関係を示したグラフである。

[図8]図８は、実施例及び比較例におけるハードマスク層中の酸素含有率と、相対エッチング速度との関係を示したグラフである。

[図9]図９は、実施例及び比較例におけるハードマスク層の膜密度と、相対エッチング速度との関係を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、図面を参照して本実施形態に係るＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランクを説明する。

図１は、本実施形態に係るＥＵＶマスクブランクの一実施形態を示す概略断面図である。図１に示すＥＵＶマスクブランク１は、基板１１上にＥＵＶ光を反射する反射層１２と、反射層１２の保護層１３と、ＥＵＶ光を吸収する吸収層１４と、マスクパターンの検査に使用する検査光に対する低反射層１５と、ハードマスク層１６と、が、この順に形成されている。但し、本実施形態に係るＥＵＶマスクブランクにおいて、図１に示す構成中、基板１１、反射層１２、保護層１３、吸収層１４およびハードマスク層１６のみが必須であり、低反射層１５は任意の構成要素である。

なお、反射層１２の保護層１３とは、吸収層１４へのパターン形成時に反射層１２を保護する目的で設けられる層である。

以下、ＥＵＶマスクブランク１の個々の構成要素を説明する。

[0022] （基板）

基板１１は、ＥＵＶマスクブランク用の基板としての特性を満たす。そのため、基板１１は、低熱膨張係数を有し、平滑性、平坦度、およびマスクブランクまたはパターン形成後のフォトマスクの洗浄等に用いる洗浄液への耐性に優れる。基板１１の２０℃における熱膨張係数は、０±０．０５×１０$^{-}$

^{7}／℃が好ましく、特に好ましくは０±０．０３×１０$^{-7}$／℃である。基板１１としては、具体的には低熱膨張係数を有するガラス、例えばＳｉＯ$_2$－ＴｉＯ$_2$系ガラス等を用いるが、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や石英ガラス、シリコン、金属等の基板も使用できる。

基板１１は、表面粗さ（ｒｍｓ）が０．１５ｎｍ以下の平滑な表面と１００ｎｍ以下の平坦度を有すると、パターン形成後のフォトマスクにおいて高反射率および転写精度が得られるため好ましい。

基板１１の大きさや厚さ等はマスクの設計値等により適宜決定される。後で示す実施例では外形６インチ（１５２ｍｍ）角で、厚さ０．２５インチ（６．３ｍｍ）のＳｉＯ$_2$－ＴｉＯ$_2$系ガラスを使用した。

基板１１の反射層１２が形成される側の表面には欠点が存在しないことが好ましい。しかし、欠点が存在していても、凹状欠点および／または凸状欠点によって位相欠点が生じなければよい。具体的には、凹状欠点の深さおよび凸状欠点の高さが２ｎｍ以下、かつこれら凹状欠点および凸状欠点の半値幅が６０ｎｍ以下が好ましい。

[0023]（反射層）

反射層１２は、ＥＵＶマスクブランクの反射層として所望の特性を有する限り特に限定されない。反射層１２に特に要求される特性は、高ＥＵＶ光線反射率である。具体的には、ＥＵＶ光の波長領域の光線を入射角６度で反射層１２表面に照射した際に、波長１３．５ｎｍ付近の光線反射率の最大値が６０％以上が好ましく、６５％以上がより好ましい。反射率の最大値は高いほど好ましく、上限は特に限定されないが、通常７５％以下となる。また、反射層１２の上に保護層１３を設けた場合でも、波長１３．５ｎｍ付近の光線反射率の最大値が６０％以上が好ましく、６５％以上がより好ましい。反射率の最大値は高いほど好ましく、上限は特に限定されないが、通常７５％以下となる。

[0024] 反射層１２としては、高ＥＵＶ光線反射率を達成するため、通常は高屈折率層と低屈折率層を交互に複数回積層させた多層反射膜が使用される。反射

層１２をなす多層反射膜において、高屈折率層には、Ｍｏが広く使用され、低屈折率層にはＳｉ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、例えば、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多層反射膜も使用できる。

[0025] 反射層１２をなす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は、使用する膜材料および反射層に要求されるＥＵＶ光線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光線反射率の最大値が６０％以上の反射層１２とするには、多層反射膜は膜厚２．３±０．１ｎｍのＭｏ層と、膜厚４．５±０．１ｎｍのＳｉ層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、反射層１２をなす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、周知の成膜方法を用いて所望の厚さに成膜すればよい。好ましい成膜方法としては例えば、イオンビームスパッタリング法を用いてＳｉ／Ｍｏ多層反射膜を形成する場合、はじめにターゲットとしてＳｉターゲットを用い、スパッタガスとしてＡｒガスを、ガス圧１．３×１０$^{-2}$～２．７×１０$^{-2}$Ｐａの範囲で使用して、イオン加速電圧３００～１５００Ｖ、成膜速度０．０３０～０．３００ｎｍ／ｓｅｃで厚さ４．５ｎｍになるようにＳｉ層を成膜する。次に、ターゲットとしてＭｏターゲットを用い、スパッタガスとしてＡｒガスを、ガス圧１．３×１０$^{-2}$～２．７×１０$^{-2}$Ｐａの範囲で使用して、イオン加速電圧３００～１５００Ｖ、成膜速度０．０３０～０．３００ｎｍ／ｓｅｃで厚さ２．３ｎｍになるようにＭｏ層を成膜する。これを１周期として、Ｓｉ層およびＭｏ層を４０～５０周期積層することにより好適なＳｉ／Ｍｏ多層反射膜が成膜される。

[0027] 反射層１２表面の酸化を防止するため、反射層１２をなす多層反射膜の最上層は酸化されにくい材料の層とすることが好ましい。酸化されにくい材料

の層は反射層１２のキャップ層として機能する。キャップ層として機能する酸化されにくい材料の層の具体例としては、Ｓｉ層がある。反射層１２をなす多層反射膜がＳｉ／Ｍｏ多層反射膜である場合、最上層をＳｉ層とすることにより、該最上層がキャップ層として機能する。その場合キャップ層の膜厚は、１１±２ｎｍが好ましい。

[0028]（保護層）

保護層１３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層１４にパターン形成する際に、反射層１２がかかるエッチングプロセスでダメージを受けないよう、反射層１２の保護を目的として設けられる。したがって保護層の材質としては、吸収層１４のエッチングプロセスによる影響を受けにくいものが選択される。具体的には、上記エッチングプロセスにおけるエッチング速度が吸収層１４よりも遅く、しかもこのエッチングプロセスによるダメージを受けにくい物質が選択される。

本実施形態に係るＥＵＶマスクブランク１では、保護層１３が、ルテニウム（Ｒｕ）を含有する材料からなる。具体的には、ＲｕおよびＲｕ化合物が挙げられ、Ｒｕ化合物としては、ＲｕＢ、ＲｕＳｉ、ＲｕＮｂ、ＲｕＴｉ、ＲｕＹ、ＲｕＺｒ、ＲｕＬａ等が例示される。Ｒｕを含有する材料としては、当該材料中にＲｕを４０．０ａｔ％以上含有する材料がドライエッチング耐久性の観点から好ましく、より好ましくは５０．０ａｔ％以上、さらに好ましくは５５．０ａｔ％以上含有する材料である。材料中のＲｕの含有量は９５ａｔ％以下が好ましく、９０ａｔ％以下がより好ましい。

保護層１３の厚さは１～２０ｎｍが好ましく、１～５ｎｍがより好ましい。

[0029] 保護層１３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の周知の成膜方法を用いて成膜する。マグネトロンスパッタリング法によりＲｕ膜を成膜する場合、ターゲットとしてＲｕターゲットを用い、スパッタガスとしてＡｒガスをガス圧１．０×１０$^{-2}$～１．０×１０^{0}Ｐａの範囲で使用し、投入電圧３０～１５００Ｖ、成膜速度０．０２０～１．００

０ｎｍ／ｓｅｃの条件で厚さ２～５ｎｍとなるように成膜することが好ましい。

[0030]（吸収層）

吸収層１４に特に要求される特性は、ＥＵＶ光線反射率が極めて低いことである。具体的には、ＥＵＶ光の波長領域の光線を吸収層１４表面に照射した際に、波長１３．５ｎｍ付近の最大光線反射率は２％以下が好ましく、１％以下がより好ましい。最大光線反射率は小さいほど好ましい。

本実施形態に係るＥＵＶマスクブランク１においては、ＥＵＶ光の波長領域の光線を低反射層１５表面に照射した際にも、波長１３．５ｎｍ付近の最大光線反射率は２％以下が好ましく、１％以下がより好ましい。最大光線反射率は小さいほど好ましい。

[0031] 上記の特性を達成するため、吸収層１４は、ＥＵＶ光の吸収係数が高い材料で構成される。本実施形態に係るＥＵＶマスクブランク１では、吸収層１４を構成するＥＵＶ光の吸収係数が高い材料として、タンタル（Ｔａ）を含有する材料を用いる。

[0032] Ｔａを含有する材料は、当該材料中にＴａを４０．０ａｔ％以上含有することがドライエッチング特性や洗浄耐性の点から好ましく、より好ましくは５０．０ａｔ％以上、さらに好ましくは５５．０ａｔ％以上含有する。材料中のＴａの含有量は１００ａｔ％以下が好ましく、９５ａｔ％以下がより好ましく、９０ａｔ％以下がさらに好ましい。

吸収層１４に用いるＴａを含有する材料は、Ｔａ以外にハフニウム（Ｈｆ）、ケイ素（Ｓｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、ホウ素（Ｂ）、パラジウム（Ｐｄ）、錫（Ｓｎ）、クロム（Ｃｒ）、マンガン（Ｍｎ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、銀（Ａｇ）、カドミウム（Ｃｄ）、インジウム（Ｉｎ）、アンチモン（Ｓｂ）、タングステン（Ｗ）、レニウム（Ｒｅ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、白金（Ｐｔ）、金（Ａｕ）、タリウム（ＴＩ）、鉛（Ｐｂ）、ビスマス（Ｂｉ）、炭素（Ｃ）、チタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、Ｎｂ、Ｍｏ、ルテニウム（Ｒｕ

）、ロジウム（Ｒｈ）、パラジウム（Ｐｄ）、カルシウム（Ｃａ）、マグネシウム（Ｍｇ）、アルミニウム（Ａｌ）、ニッケル（Ｎｉ）、銅（Ｃｕ）、亜鉛（Ｚｎ）、ガリウム（Ｇａ）、ヒ素（Ａｓ）、セレン（Ｓｅ）、テルル（Ｔｅ）、水素（Ｈ）および窒素（Ｎ）からなる群から選ばれる少なくとも１種類の元素（以下、他の元素と記載する。）を含んでもよい。Ｔａと他の元素とを含有する材料の具体例としては、例えば、ＴａＮ、ＴａＮＨ、ＴａＨｆ、ＴａＨｆＮ、ＴａＢＳｉ、ＴａＢＳｉＮ、ＴａＢ、ＴａＢＮ、ＴａＳｉ、ＴａＳｉＮ、ＴａＧｅ、ＴａＧｅＮ、ＴａＺｒ、ＴａＺｒＮ、ＴａＮｂ、ＴａＮｂＮ、ＴａＭｏ、ＴａＭｏＮ、ＴａＰｄ、ＴａＳｎ、ＴａＰｄＮ、ＴａＳｎ、ＴａＣｒ、ＴａＭｎ、ＴａＦｅ、ＴａＣｏ、ＴａＡｇ、ＴａＣｄ、ＴａＩｎ、ＴａＳｂ、ＴａＷが挙げられる。なお、吸収層にはさらに酸素を含有してもよいが、ドライエッチング速度、すなわちパターニングの観点から、酸素は少ない方が好ましく、含有しない方が好ましい。

[0033] 上記した構成の吸収層１４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またはイオンビームスパッタリング法により形成できる。

例えば、吸収層１４として、マグネトロンスパッタリング法を用いてＴａＮＨ膜を形成する場合、ターゲットとしてＴａターゲットを用い、スパッタガスとして、ＡｒとＮ$_2$とＨ$_2$の混合ガスを使用する。混合ガスは例えば、Ｈ$_2$ガス濃度１～５０ｖｏｌ％、Ｎ$_2$ガス濃度１～８０ｖｏｌ％、Ａｒガス濃度５～９５ｖｏｌ％とし、ガス圧１．０×１０$^{-1}$～５．０×１０$^{-1}$Ｐａの範囲で、投入電力３０～３０００Ｗ、成膜速度０．５～６０．０ｎｍ／ｍｉｎの条件にて、厚さ１０～８０ｎｍとなるようにＴａＮＨ膜を成膜することが好ましい。

なお、Ａｒ以外の不活性ガスを使用する場合、その不活性ガスの濃度が上記したＡｒガス濃度と同じ濃度範囲にする。また、複数種類の不活性ガスを使用する場合、不活性ガスの合計濃度を上記したＡｒガス濃度と同じ濃度範囲にする。

[0034] 吸収層１４は、低反射層１５との合計膜厚が１０～９０ｎｍとなるように

膜厚を設定することが好ましく、両者の合計膜厚は１５ｎｍ以上がより好ましく、また、８７ｎｍ以下がより好ましく、８５ｎｍ以下がさらに好ましい。

[0035]（低反射層）

低反射層１５はマスクパターンの検査に使用する検査光に対して低反射となる膜で構成される。ＥＵＶマスクを作製する際、吸収層にパターンを形成した後、このパターンが設計通りに形成されているか検査する。このマスクパターンの検査では、検査光として通常波長１９０～２６０ｎｍ程度の光を使用する。つまり、この波長１９０～２６０ｎｍの光の反射率の差、具体的には、吸収層１４がパターン形成により除去されて露出した面と、パターン形成により除去されずに残った吸収層１４表面と、の反射率の差によって検査される。ここで、前者の面とは保護層１３表面である。したがって、検査光の波長に対する保護層１３表面と、吸収層１４表面と、の反射率の差が小さいと検査時のコントラストが悪くなり、正確な検査ができない。

[0036] 上記した構成の吸収層１４は、検査光の波長について見た場合、光線反射率が必ずしも十分低いとは言えない。この結果、検査光の波長での吸収層１４表面の反射率と、保護層１３表面の反射率と、の差が小さくなり、検査時のコントラストが十分得られない可能性がある。検査時のコントラストが十分得られないと、マスク検査においてパターンの欠陥を十分判別できず、正確な欠陥検査を行えない。ただし、これは欠陥検査の観点から改善の余地があるものであって、ＥＵＶマスクブランクとして欠陥があるということではない。

[0037] 本実施形態に係るＥＵＶマスクブランク１では、吸収層１４上に検査光に対する低反射層１５を形成すれば、検査光の波長での光線反射率が極めて低くなり、検査時のコントラストが良好となることから好ましい。

[0038] 低反射層１５は、上記の特性を達成するため、検査光の波長の屈折率が吸収層１４よりも低い材料で構成される。

低反射層１５の検査光に対する反射率は、保護層１３表面の検査光に対す

る反射率よりも１５％以上低いことが好ましく、その差は２０％以上がより好ましく、２５％以上がさらに好ましい。

[0039] 上記の特性を達成するため、本実施形態に係るＥＵＶマスクブランク１では、Ｔａを含有する材料で構成される吸収層１４に対し、低反射層１５の構成材料として、Ｔａおよび酸素（Ｏ）を含有する材料を用いる。

[0040] ＴａおよびＯを含有する材料は、当該材料中にＴａおよびＯを合計含有率で４０．０ａｔ％以上含有することが好ましく、より好ましくは５０．０ａｔ％以上、さらに好ましくは５５．０ａｔ％以上含有する。また、合計含有率の上限は特に限定されず、１００ａｔ％でもよい。ＴａおよびＯを含有するものとして、ＴａＯが例示される。

[0041] 低反射層１５に用いるＴａおよびＯを含有する材料は、ＴａおよびＯ以外に、上記（吸収層）にて例示した他の元素を含有してもよい。ＴａおよびＯ以外に上記した他の元素を含有する材料の具体例としては、上記したＴａと他の元素とを含有する材料の具体例の酸化物が挙げられる。

[0042] 吸収層１４上に低反射層１５を形成する場合、両者の合計膜厚は１０～９０ｎｍが好ましく、１５ｎｍ以上がより好ましく、また、８７ｎｍ以下がより好ましく、８５ｎｍ以下がさらに好ましい。また、低反射層１５の膜厚が吸収層１４の膜厚より厚いと、吸収層１４でのＥＵＶ光吸収特性が低下するおそれがある。そのため、低反射層１５の膜厚は吸収層１４の膜厚よりも薄いことが好ましい。このため、低反射層１５の膜厚は１～２０ｎｍが好ましく、１～１５ｎｍがより好ましく、１～１０ｎｍがさらに好ましい。

[0043] 上記した構成の低反射層１５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またはイオンビームスパッタリング法により形成できる。

例えば、低反射層１５として、マグネトロンスパッタリング法を用いてＴａＯＮＨ膜を形成する場合、ターゲットとしてＴａターゲットを用い、スパッタガスとしてＡｒとO_2とN_2とH_2の混合ガスを使用する。混合ガスは例えば、H_2ガス濃度１～５０ｖｏｌ％、O_2ガス濃度１～８０ｖｏｌ％、N_2ガス濃度１～８０ｖｏｌ％、Ａｒガス濃度５～９５ｖｏｌ％とし、ガス圧１．０

×１０$^{-1}$～５．０×１０^{0}Ｐａの範囲で、投入電力３０～３０００Ｗ、成膜速度０．０１～６０ｎｍ／ｍｉｎの条件にて、厚さ３～３０ｎｍとなるように成膜することが好ましい。

なお、Ａｒ以外の不活性ガスを使用する場合、その不活性ガスの濃度が上記したＡｒガス濃度と同じ濃度範囲にする。

[0044] なお、本実施形態に係るＥＵＶマスクブランク１において、吸収層１４上に低反射層１５の形成が好ましいとする理由は、パターンの検査光の波長とＥＵＶ光の波長とが異なるからである。したがって、パターンの検査光として波長１３．５ｎｍ付近のＥＵＶ光を使用する場合には、吸収層１４上に低反射層１５を形成する必要はないと考えられる。検査光の波長は、パターン寸法が小さくなるに伴い短波長側にシフトする傾向があり、将来的には１９３ｎｍ、さらには１３．５ｎｍにシフトすると考えられる。検査光の波長が１３．５ｎｍの場合、吸収層１４上に低反射層１５を形成する必要はないと考えられる。

[0045]（ハードマスク層）

ハードマスク層１６は、吸収層１４および低反射層１５のエッチング条件におけるエッチング選択比が十分高いことが求められる。これを達成するため、吸収層１４および低反射層１５のエッチング条件に対して、ハードマスク層１６が十分なエッチング耐性を有する必要がある。

上述したように、吸収層や低反射層がＴａを含有する材料からなる場合、吸収層のエッチングは、フッ素系ガスを用いたドライエッチング、および酸素ガスを含まない塩素系ガスを用いたドライエッチングの順に行う。そのため、ハードマスク層１６は、フッ素系ガスを用いたドライエッチング、および酸素ガスを含まない塩素系ガスを用いたドライエッチングに対して、高いエッチング耐性を有することが求められる。

一方、ハードマスク層１６のエッチングには、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングが使用される。そのため、ハードマスク層１６は、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングに

おいて、十分なエッチング速度を有することも求められる。

[0046] 上記した２つの要求のうち、前者の高いエッチング耐性を満たすため、本実施形態に係るＥＵＶマスクブランク１のハードマスク層１６は、クロム（Ｃｒ）と、窒素（Ｎ）および酸素（Ｏ）の少なくとも一方を含有する。具体的には、例えば、ＣｒおよびＮを含有するＣｒＮ膜、ＣｒおよびＯを含有するＣｒＯ膜、ＣｒとＯおよびＮとを含有するＣｒＯＮ膜が挙げられる。

[0047] 上記した２つの要求のうち、後者の十分なエッチング速度については、ハードマスク層に含まれる元素の組成比で制御できると、特許文献１のような従来技術では考えられていた。例えば、ＣｒＯ膜の場合、Ｏの含有量を高めると、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにおけるエッチング速度が上昇するため、好ましいと考えられていた。そのため、特許文献１の反射型マスクブランクは、ハードマスク層が、クロムを含有する材料から成り、酸素の含有量が４０ａｔ％以上である、とされている。

これに対し、図７は、ハードマスク層となるＣｒＯ膜中の酸素含有率と、相対エッチング速度との関係を示したグラフである。図中の相対エッチング速度は、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにおいて、後述する実施例における例１のエッチング速度を１とした場合の相対速度を示した。

図７に示すように、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにおいて、十分なエッチング速度を得る目的で、ＣｒＯ膜中の酸素含有率を高めていくと、エッチング速度が急激に上昇して、エッチング速度の制御が困難になることが明らかになった。ハードマスク層としてＣｒＮ膜やＣｒＯＮ膜を用いた場合も、膜中の窒素含有率や酸素及び窒素含有率に対して、同様の現象が予測される。

[0048] 一方、後述する実施例に示すように、ハードマスク層の膜密度と、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにおけるエッチング速度とが、良好な相関があることを新たに見出した。

[0049] 本実施形態に係るＥＵＶマスクブランク１は、上記の知見に基づき、上記

した２つの要求のうち、後者の十分なエッチング速度を満たすため、ハードマスク層１６の膜密度が３．００～５．４０ｇ／ｃｍ^{3}である。

ハードマスク層１６の膜密度が上記範囲であれば、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにおいて、十分なエッチング速度を得られる。

ハードマスク層１６の膜密度が５．４０ｇ／ｃｍ^{3}超だと、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにおいて、十分なエッチング速度を得られない。そのため、上記（５）で示したドライエッチングによるハードマスクパターンの除去に要する時間が長くなり、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、Ｒｕを含有する材料からなる保護層１２がダメージを受けるおそれがある。

ハードマスク層１６の膜密度が３．００ｇ／ｃｍ^{3}未満だと、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにおけるエッチング速度が速くなりすぎ、エッチングの制御が困難になる、また、フッ素系ガスを用いたドライエッチング、および酸素ガスを含まない塩素系ガスを用いたドライエッチングに対するエッチング耐性が低下し、吸収層１４および低反射層１５のエッチング条件におけるエッチング選択比が低下する、等の課題が生じる。

ハードマスク層１６の膜密度は、３．５０ｇ／ｃｍ^{3}以上が好ましく、４．００ｇ／ｃｍ^{3}以上がより好ましく、４．２０ｇ／ｃｍ^{3}以上がさらに好ましい。また、膜密度は５．００ｇ／ｃｍ^{3}以下が好ましく、４．８０ｇ／ｃｍ^{3}以下がさらに好ましい。

ハードマスク層１６の膜密度は、後述する実施例ではＸ線反射率法を用いて測定したが、これに限定されず、例えば、ラザフォード後方散乱分光法により測定した面密度と透過電子顕微鏡により測定した膜厚との比で密度を算出することも可能である。

[0050] ハードマスク層１６が、Ｃｒと、ＮおよびＯの少なくとも一方を含有する場合、Ｃｒ、ＮおよびＯのハードマスク層における含有率は好ましくは下記

を満たす。

Ｃｒ：３０．０～５０．０ａｔ％

Ｎ：０．０～５０．０ａｔ％

Ｏ：０．０～７０．０ａｔ％

[0051] ハードマスク層１６は、Ｃｒ、ＮおよびＯに加えて、炭素（Ｃ）およびホウ素（Ｂ）の少なくとも一方をさらに含有してもよい。ＣおよびＢは、ＮおよびＯに比べて原子量が小さいため、これらを含有させると、ハードマスク層１６の膜密度を下げられる。具体的には、例えば、Ｃｒ、ＮおよびＣを含有するＣｒＣＮ膜、Ｃｒ、ＯおよびＣを含有するＣｒＣＯ膜、Ｃｒ、Ｏ、ＮおよびＣを含有するＣｒＣＯＮ膜、Ｃｒ、ＮおよびＢを含有するＣｒＢＮ膜、Ｃｒ、ＯおよびＢを含有するＣｒＢＯ膜、Ｃｒ、Ｏ、ＮおよびＢを含有するＣｒＢＯＮ膜、Ｃｒ、Ｎ、ＢおよびＣを含有するＣｒＢＣＮ膜、Ｃｒ、Ｏ、ＢおよびＣを含有するＣｒＢＣＯ膜、Ｃｒ、Ｏ、Ｎ、ＢおよびＣを含有するＣｒＢＯＣＮ膜が挙げられる。

[0052] ハードマスク層１６は、Ｃｒ、ＮおよびＯに加えて、ＣおよびＢの少なくとも一方をさらに含有する場合、Ｃｒ、Ｎ、Ｏ、ＣおよびＢのハードマスク層における含有率は好ましくは下記を満たす。

Ｃｒ：３０．０～５０．０ａｔ％

Ｎ：０．０～５０．０ａｔ％

Ｏ：０．０～７０．０ａｔ％

Ｃ：０．０～３０．０ａｔ％

Ｂ：０．０～５０．０ａｔ％

[0053] ハードマスク層１６は、上記した特性に悪影響を及ぼさない限り、上記以外の元素を含有してもよい。例えば、Ｈ、Ｓｉ、Ｇｅ、ＲｕおよびＡｌからなる群から選択される少なくとも１種を合計含有率で２０．０ａｔ％以下含有してもよい。

[0054] ハードマスク層１６の膜厚は、２～３０ｎｍが好ましく、２～２５ｎｍがより好ましく、２～１０ｎｍがさらに好ましい。

[0055] 上記のハードマスク層１６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を実施することにより形成できる。

[0056] スパッタリング法によって、ＣｒＯ膜を形成する場合、例えば、Ｈｅ、Ａｒ、Ｎｅ、Ｋｒ、Ｘｅのうち少なくともひとつを含む不活性ガス（以下、単に不活性ガスと記載する。）と、O_2ガスとを含む雰囲気中でＣｒターゲットを用いたスパッタリング法を実施すればよい。マグネトロンスパッタリング法を用いる場合、具体的には以下の成膜条件で実施すればよい。

スパッタガスはＡｒとO_2の混合ガスを用い、O_2ガス濃度は１５～１００ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％であり、Ａｒガス濃度は０～８５ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％である。

ガス圧は５．０×１０$^{-2}$～１．０×１０^{0}Ｐａであり、好ましくは１．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、より好ましくは２．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、また、好ましくは８．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下、より好ましくは４．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下である。

ターゲット面積当たりの投入電力密度は２．０～１３．０Ｗ／ｃｍ^{2}であり、好ましくは３．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、より好ましくは４．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、また、好ましくは１２．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下、より好ましくは１０．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下である。

成膜速度は０．０１０～０．４００ｎｍ／ｓｅｃであり、好ましくは０．０１５ｎｍ／ｓｅｃ以上、より好ましくは０．０２０ｎｍ／ｓｅｃ以上、また、好ましくは０．３００ｎｍ／ｓｅｃ以下、より好ましくは０．２００ｎｍ／ｓｅｃ以下である。

ターゲットと基板間距離は５０～５００ｍｍであり、好ましくは１００ｍｍ以上、より好ましくは１５０ｍｍ以上、また、好ましくは４００ｍｍ以下、より好ましくは３００ｍｍ以下である。

[0057] スパッタリング法によって、ＣｒＮ膜を形成する場合、不活性ガスと、窒素（N_2）とを含む雰囲気中でＣｒターゲットを用いたスパッタリング法を実

施すればよい。マグネトロンスパッタリング法を用いる場合、具体的には以下の成膜条件で実施すればよい。

スパッタガスはＡｒとN_2の混合ガスを用い、N_2ガス濃度は１５～１００ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％であり、Ａｒガス濃度は０～８５ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％である。

ガス圧は５．０×１０$^{-2}$～１．０×１０^{0}Ｐａであり、好ましくは１．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、より好ましくは２．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、また、好ましくは８．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下、より好ましくは４．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下である。

ターゲット面積当たりの投入電力密度は２．０～１３．０Ｗ／ｃｍ^{2}であり、好ましくは３．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、より好ましくは４．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、また、好ましくは１２．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下、より好ましくは１０．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下である。

成膜速度は０．０１０～０．４００ｎｍ／ｓｅｃであり、好ましくは０．０１５ｎｍ／ｓｅｃ以上、より好ましくは０．０２０ｎｍ／ｓｅｃ以上、また、好ましくは０．３００ｎｍ／ｓｅｃ以下、より好ましくは０．２００ｎｍ／ｓｅｃ以下である。

ターゲットと基板間距離は５０～５００ｍｍであり、好ましくは１００ｍｍ以上、より好ましくは１５０ｍｍ以上、また、好ましくは４００ｍｍ以下、より好ましくは３００ｍｍ以下である。

なお、ＣｒＮ膜の形成時、スパッタガスとしてO_2を導入していなくても、チャンバー中の残留水分や部材からのデガスによって、意図せず膜中に酸素が混入されることがある。この点については、後述するＣｒＢＮ膜、ＣｒＢＣＮ膜についても同様である。

[0058] スパッタリング法によって、ＣｒＯＮ膜を形成する場合、不活性ガスと、O_2と、N_2とを含む雰囲気中でＣｒターゲットを用いたスパッタリング法を実施すればよい。マグネトロンスパッタリング法を用いる場合、具体的には以下の成膜条件で実施すればよい。

スパッタガスはＡｒとO_2とN_2の混合ガスを用いる。N_2ガス濃度は１４．９～９９．９ｖｏｌ％、好ましくは２０．０～８０．０ｖｏｌ％であり、O_2ガス濃度は０．１～８５．０ｖｏｌ％、好ましくは０．５～８０．０ｖｏｌ％であり、Ａｒガス濃度は０．０～８５．０ｖｏｌ％、好ましくは２０．０～８０．０ｖｏｌ％である。

ガス圧は５．０×１０$^{-2}$～１．０×１０^{0}Ｐａであり、好ましくは１．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、より好ましくは２．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上であり、また、好ましくは８．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下、より好ましくは４．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下である。

ターゲット面積当たりの投入電力密度は２．０～１３．０Ｗ／ｃｍ^{2}であり、好ましくは３．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、より好ましくは４．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、また、好ましくは１２．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下、より好ましくは１０．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下である。

成膜速度は０．０１０～０．４００ｎｍ／ｓｅｃであり、好ましくは０．０１５ｎｍ／ｓｅｃ以上、より好ましくは０．０２０ｎｍ／ｓｅｃ以上、また、好ましくは０．３００ｎｍ／ｓｅｃ以下、より好ましくは０．２００ｎｍ／ｓｅｃ以下である。

ターゲットと基板間距離は５０～５００ｍｍであり、好ましくは１００ｍｍ以上、より好ましくは１５０ｍｍ以上、また、好ましくは４００ｍｍ以下、より好ましくは３００ｍｍ以下である。

[0059] スパッタリング法によって、ＣｒＣＮ膜を形成する場合、不活性ガスと、N_2とを含む雰囲気中で、Ｃｒターゲットと、Ｃターゲットとを用いたスパッタリング法、または、Ｃｒと、Ｃとを含むターゲットを用いたスパッタリング法を実施すればよい。マグネトロンスパッタリング法を用いる場合、具体的には以下の成膜条件で実施すればよい。

スパッタガスはＡｒとN_2の混合ガスを用い、N_2ガス濃度は１５～１００ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％であり、Ａｒガス濃度は０～８５ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％である。

ガス圧は５．０×１０$^{-2}$～１．０×１０^{0}Ｐａであり、好ましくは１．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、より好ましくは２．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、また、好ましくは８．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下、より好ましくは４．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下である。

ターゲット面積当たりの投入電力密度は２．０～１３．０Ｗ／ｃｍ^{2}であり、好ましくは３．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、より好ましくは４．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、また、好ましくは１２．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下、より好ましくは１０．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下である。

成膜速度は０．０１０～０．４００ｎｍ／ｓｅｃであり、好ましくは０．０１５ｎｍ／ｓｅｃ以上、より好ましくは０．０２０ｎｍ／ｓｅｃ以上、また、好ましくは０．３００ｎｍ／ｓｅｃ以下、より好ましくは０．２００ｎｍ／ｓｅｃ以下である。

ターゲットと基板間距離は５０～５００ｍｍであり、好ましくは１００ｍｍ以上、より好ましくは１５０ｍｍ以上、また、好ましくは４００ｍｍ以下、より好ましくは３００ｍｍ以下である。

[0060] スパッタリング法によって、ＣｒＣＯ膜を形成する場合、不活性ガスと、O_2とを含む雰囲気中でＣｒターゲットと、Ｃターゲットとを用いたスパッタリング法、または、Ｃｒと、Ｃとを含むターゲットを用いたスパッタリング法を実施すればよい。マグネトロンスパッタリング法を用いる場合、具体的には以下の成膜条件で実施すればよい。

スパッタガスはＡｒとO_2の混合ガスを用い、O_2ガス濃度は１５～１００ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％であり、Ａｒガス濃度は０～８５ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％である。

ガス圧は５．０×１０$^{-2}$～１．０×１０^{0}Ｐａであり、好ましくは１．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、より好ましくは２．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、また、好ましくは８．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下、より好ましくは４．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下である。

ターゲット面積当たりの投入電力密度は２．０～１３．０Ｗ／ｃｍ^{2}であり

、好ましくは３．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、より好ましくは４．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、また、好ましくは１２．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下、より好ましくは１０．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下である。

成膜速度は０．０１０～０．４００ｎｍ／ｓｅｃであり、好ましくは０．０１５ｎｍ／ｓｅｃ以上、より好ましくは０．０２０ｎｍ／ｓｅｃ以上であり、また、好ましくは０．３００ｎｍ／ｓｅｃ以下、より好ましくは０．２００ｎｍ／ｓｅｃ以下である。

ターゲットと基板間距離は５０～５００ｍｍであり、好ましくは１００ｍｍ以上、より好ましくは１５０ｍｍ以上、また、好ましくは４００ｍｍ以下、より好ましくは３００ｍｍ以下である。

[0061] スパッタリング法によって、ＣｒＣＯＮ膜を形成する場合、不活性ガスと、O_2と、N_2とを含む雰囲気中でＣｒターゲットと、Ｃターゲットとを用いたスパッタリング法、または、Ｃｒと、Ｃとを含むターゲットを用いたスパッタリング法を実施すればよい。マグネトロンスパッタリング法を用いる場合、具体的には以下の成膜条件で実施すればよい。

スパッタガスはＡｒとO_2とN_2の混合ガスを用いる。N_2ガス濃度は１４．９～９９．９ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％であり、O_2ガス濃度は０．１～８５ｖｏｌ％、好ましくは０．５～８０ｖｏｌ％であり、Ａｒガス濃度は０～８５ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％である。

ガス圧は５．０×１０$^{-2}$～１．０×１０^{0}Ｐａであり、好ましくは１．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、より好ましくは２．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、また、好ましくは８．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下、より好ましくは４．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下である。

ターゲット面積当たりの投入電力密度は２．０～１３．０Ｗ／ｃｍ^{2}であり、好ましくは３．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、より好ましくは４．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、また、好ましくは１２．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下、より好ましくは１０．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下である。

成膜速度は０．０１０～０．４００ｎｍ／ｓｅｃであり、好ましくは０．

０１５ｎｍ／ｓｅｃ以上、より好ましくは０．０２０ｎｍ／ｓｅｃ以上、また、好ましくは０．３００ｎｍ／ｓｅｃ以下、より好ましくは０．２００ｎｍ／ｓｅｃ以下である。

ターゲットと基板間距離は５０～５００ｍｍであり、好ましくは１００ｍｍ以上、より好ましくは１５０ｍｍ以上、また、好ましくは４００ｍｍ以下、より好ましくは３００ｍｍ以下である。

[0062] スパッタリング法によって、ＣｒＢＮ膜を形成する場合、不活性ガスと、N_2とを含む雰囲気中で、Ｃｒターゲットと、Ｂターゲットとを用いたスパッタリング法、または、Ｃｒと、Ｂとを含むターゲットを用いたスパッタリング法を実施すればよい。マグネトロンスパッタリング法を用いる場合、具体的には以下の成膜条件で実施すればよい。

スパッタガスはＡｒとN_2の混合ガスを用い、N_2ガス濃度は１５～１００ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％であり、Ａｒガス濃度は０～８５ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％である。

ガス圧は５．０×１０$^{-2}$～１．０×１０^{0}Ｐａであり、好ましくは１．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、より好ましくは２．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、また、好ましくは８．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下、より好ましくは４．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下である。

ターゲット面積当たりの投入電力密度は２．０～１３．０Ｗ／ｃｍ^{2}であり、好ましくは３．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、より好ましくは４．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、また、好ましくは１２．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下、より好ましくは１０．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下である。

成膜速度は０．０１０～０．４００ｎｍ／ｓｅｃであり、好ましくは０．０１５ｎｍ／ｓｅｃ以上、より好ましくは０．０２０ｎｍ／ｓｅｃ以上、また、好ましくは０．３００ｎｍ／ｓｅｃ以下、より好ましくは０．２００ｎｍ／ｓｅｃ以下である。

ターゲットと基板間距離は５０～５００ｍｍであり、好ましくは１００ｍｍ以上、より好ましくは１５０ｍｍ以上、また、好ましくは４００ｍｍ以下

、より好ましくは３００ｍｍ以下である。

[0063] スパッタリング法によって、ＣｒＢＯ膜を形成する場合、不活性ガスと、O_2とを含む雰囲気中でＣｒターゲットと、Ｂターゲットとを用いたスパッタリング法、または、Ｃｒと、Ｂとを含むターゲットを用いたスパッタリング法を実施すればよい。マグネトロンスパッタリング法を用いる場合、具体的には以下の成膜条件で実施すればよい。

スパッタガスはＡｒとO_2の混合ガスを用い、O_2ガス濃度は１５～１００ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％であり、Ａｒガス濃度は０～８５ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％である。

ガス圧は５．０×１０$^{-2}$～１．０×１０^{0}Ｐａであり、好ましくは１．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、より好ましくは２．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、好ましくは８．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下、より好ましくは４．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下である。

ターゲット面積当たりの投入電力密度は２．０～１３．０Ｗ／ｃｍ^{2}であり、好ましくは３．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、より好ましくは４．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、また、好ましくは１２．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下、より好ましくは１０．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下である。

成膜速度は０．０１０～０．４００ｎｍ／ｓｅｃであり、好ましくは０．０１５ｎｍ／ｓｅｃ以上、より好ましくは０．０２０ｎｍ／ｓｅｃ以上、また、好ましくは０．３００ｎｍ／ｓｅｃ以下、より好ましくは０．２００ｎｍ／ｓｅｃ以下である。

ターゲットと基板間距離は５０～５００ｍｍであり、好ましくは１００ｍｍ以上、より好ましくは１５０ｍｍ以上、また、好ましくは４００ｍｍ以下、より好ましくは３００ｍｍ以下である。

[0064] スパッタリング法によって、ＣｒＢＯＮ膜を形成する場合、不活性ガスと、O_2と、N_2とを含む雰囲気中でＣｒターゲットと、Ｂターゲットとを用いたスパッタリング法、または、Ｃｒと、Ｂとを含むターゲットを用いたスパッタリング法を実施すればよい。マグネトロンスパッタリング法を用いる場合、具体的には以下の成膜条件で実施すればよい。

スパッタガスはＡｒとO_2とN_2の混合ガスを用いる。N_2ガス濃度は１４．９～９９．９ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％であり、O_2ガス濃度は０．１～８５ｖｏｌ％、好ましくは０．５～８０ｖｏｌ％であり、Ａｒガス濃度は０～８５ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％である。

ガス圧は５．０×１０$^{-2}$～１．０×１０^{0}Ｐａであり、好ましくは１．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、より好ましくは２．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、また、好ましくは８．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下、より好ましくは４．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下である。

ターゲット面積当たりの投入電力密度は２．０～１３．０Ｗ／ｃｍ^{2}であり、好ましくは３．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、より好ましくは４．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、また、好ましくは１２．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下、より好ましくは１０．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下である。

成膜速度は０．０１０～０．４００ｎｍ／ｓｅｃであり、好ましくは０．０１５ｎｍ／ｓｅｃ以上、より好ましくは０．０２０ｎｍ／ｓｅｃ以上、また、好ましくは０．３００ｎｍ／ｓｅｃ以下、より好ましくは０．２００ｎｍ／ｓｅｃ以下である。

ターゲットと基板間距離は５０～５００ｍｍであり、好ましくは１００ｍｍ以上、より好ましくは１５０ｍｍ以上、また、好ましくは４００ｍｍ以下、より好ましくは３００ｍｍ以下である。

[0065] スパッタリング法によって、ＣｒＢＣＮ膜を形成する場合、不活性ガスと、N_2とを含む雰囲気中で、Ｃｒターゲットと、Ｂターゲットと、Ｃターゲットとを用いたスパッタリング法、Ｃｒと、ＢおよびＣのいずれか一方を含むターゲットと、他方のターゲットとを用いたスパッタリング法、Ｃｒ、ＢおよびＣを含むターゲットを用いたスパッタリング法を実施すればよい。マグネトロンスパッタリング法を用いる場合、具体的には以下の成膜条件で実施すればよい。

スパッタガスはＡｒとN_2の混合ガスを用い、N_2ガス濃度は１５～１００ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％であり、Ａｒガス濃度は０～８５

ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％である。

ガス圧は５．０×１０$^{-2}$～１．０×１０^{0}Ｐａであり、好ましくは１．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、より好ましくは２．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、また、好ましくは８．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下、より好ましくは４．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下である。

ターゲット面積当たりの投入電力密度は２．０～１３．０Ｗ／ｃｍ^{2}であり、好ましくは３．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、より好ましくは４．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、また、好ましくは１２．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下、より好ましくは１０．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下である。

成膜速度は０．０１０～０．４００ｎｍ／ｓｅｃであり、好ましくは０．０１５ｎｍ／ｓｅｃ以上、より好ましくは０．０２０ｎｍ／ｓｅｃ以上、また、好ましくは０．３００ｎｍ／ｓｅｃ以下、より好ましくは０．２００ｎｍ／ｓｅｃ以下である。

ターゲットと基板間距離は５０～５００ｍｍであり、好ましくは１００ｍｍ以上、より好ましくは１５０ｍｍ以上、また、好ましくは４００ｍｍ以下、より好ましくは３００ｍｍ以下である。

[0066] スパッタリング法によって、ＣｒＢＣＯ膜を形成する場合、不活性ガスと、O_2とを含む雰囲気中でＣｒターゲットと、Ｂターゲットと、Ｃターゲットとを用いたスパッタリング法、Ｃｒと、ＢおよびＣのいずれか一方を含むターゲットと、他方のターゲットとを用いたスパッタリング法、Ｃｒ、ＢおよびＣを含むターゲットを用いたスパッタリング法を実施すればよい。マグネトロンスパッタリング法を用いる場合、具体的には以下の成膜条件で実施すればよい。

スパッタガスはＡｒとO_2の混合ガスを用い、O_2ガス濃度は１５～１００ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％であり、Ａｒガス濃度は０～８５ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％である。

ガス圧は５．０×１０$^{-2}$～１．０×１０^{0}Ｐａであり、好ましくは１．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、より好ましくは２．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、また、好ましく

は８．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下、より好ましくは４．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下である。

ターゲット面積当たりの投入電力密度は２．０～１３．０Ｗ／ｃｍ^{2}であり、好ましくは３．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、より好ましくは４．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、また、好ましくは１２．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下、より好ましくは１０．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下である。

成膜速度は０．０１０～０．４００ｎｍ／ｓｅｃであり、好ましくは０．０１５ｎｍ／ｓｅｃ以上、より好ましくは０．０２０ｎｍ／ｓｅｃ以上、また、好ましくは０．３００ｎｍ／ｓｅｃ以下、より好ましくは０．２００ｎｍ／ｓｅｃ以下である。

ターゲットと基板間距離は５０～５００ｍｍであり、好ましくは１００ｍｍ以上、より好ましくは１５０ｍｍ以上、また、好ましくは４００ｍｍ以下、より好ましくは３００ｍｍ以下である。

[0067] スパッタリング法によって、ＣｒＢＯＣＮ膜を形成する場合、不活性ガスと、O_2と、N_2とを含む雰囲気中でＣｒターゲットと、Ｂターゲットと、Ｃターゲットとを用いたスパッタリング法、Ｃｒと、ＢおよびＣのいずれか一方を含むターゲットと、他方のターゲットとを用いたスパッタリング法、Ｃｒ、ＢおよびＣを含むターゲットを用いたスパッタリング法を実施すればよい。マグネトロンスパッタリング法を用いる場合、具体的には以下の成膜条件で実施すればよい。

スパッタガスはＡｒとO_2とN_2の混合ガスを用いる。N_2ガス濃度は１４．９～９９．９ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％であり、O_2ガス濃度は０．１～８５ｖｏｌ％、好ましくは０．５～８０ｖｏｌ％であり、Ａｒガス濃度は０～８５ｖｏｌ％、好ましくは２０～８０ｖｏｌ％である。

ガス圧は５．０×１０$^{-2}$～１．０×１０^{0}Ｐａであり、好ましくは１．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、より好ましくは２．０×１０$^{-1}$Ｐａ以上、また、好ましくは８．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下、より好ましくは４．０×１０$^{-1}$Ｐａ以下である。

ターゲット面積当たりの投入電力密度は２．０～１３．０Ｗ／ｃｍ^{2}であり、好ましくは３．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、より好ましくは４．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上、また、好ましくは１２．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下、より好ましくは１０．０Ｗ／ｃｍ^{2}以下である。

成膜速度は０．０１０～０．４００ｎｍ／ｓｅｃであり、好ましくは０．０１５ｎｍ／ｓｅｃ以上、より好ましくは０．０２０ｎｍ／ｓｅｃ以上、また、好ましくは０．３００ｎｍ／ｓｅｃ以下、より好ましくは０．２００ｎｍ／ｓｅｃ以下である。

ターゲットと基板間距離は５０～５００ｍｍであり、好ましくは１００ｍｍ以上、より好ましくは１５０ｍｍ以上、また、好ましくは４００ｍｍ以下、より好ましくは３００ｍｍ以下である。

[0068] なお、Ａｒ以外の不活性ガスを使用する場合、その不活性ガスの濃度が上記したＡｒガス濃度と同じ濃度範囲にする。また、複数種類の不活性ガスを使用する場合、不活性ガスの合計濃度を上記したＡｒガス濃度と同じ濃度範囲にする。

[0069] 本実施形態におけるハードマスク層の膜密度は、ハードマスク層に使用される組成の成分比だけでなく、スパッタガスのガス圧、ターゲット面積当たりの投入電力密度、ターゲットと基板間距離等の成膜条件によって制御可能である。具体的には、同一の膜組成でも、低密度の膜とするためには、ガス圧をより高くする、ターゲット面積当たりの投入電力密度をより低くする、及び、ターゲットと基板間距離をより長くする、からなる群から選ばれる少なくとも一の条件を実施することで可能となる。逆に、同一組成でも高密度の膜とするためには、ガス圧をより低くする、ターゲット面積当たりの投入電力密度をより高くする、及び、ターゲットと基板間距離をより短くする、からなる群から選ばれる少なくとも一の条件を実施することで可能となる。

[0070] 本実施形態に係るＥＵＶマスクブランク１は、反射層１２、保護層１３、吸収層１４、およびハードマスク層１６、ならびに必要に応じて形成される低反射層１５やその他の保護層以外に、ＥＵＶマスクブランクの分野におい

て公知の機能膜を有していてもよい。このような機能膜の具体例としては、例えば、日本国特表２００３－５０１８２３号公報に記載されているもののように、基板の静電チャッキングを促すために、基板の裏面側に施される高誘電性コーティングが挙げられる。ここで、基板の裏面とは、図１の基板１１において、反射層１２が形成されている側とは反対側の面を指す。このような目的で基板の裏面に施す高誘電性コーティングは、シート抵抗が１００Ω／□以下となるように、構成材料の電気伝導率と厚さを選択する。高誘電性コーティングの構成材料としては、公知の文献に記載されているものから広く選択できる。例えば、日本国特表２００３－５０１８２３号公報に記載の高誘電率のコーティング、具体的には、シリコン、ＴｉＮ、モリブデン、クロム、ＴａＳｉからなるコーティングを適用できる。高誘電性コーティングの厚さは、例えば１０～１０００ｎｍとできる。

高誘電性コーティングは、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（化学気相蒸着：ｃｈｅｍｉｃａｌ　ｖａｐｏｒ　ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法、真空蒸着法、電解メッキ法を用いて形成できる。

[0071] 次に、本実施形態に係るＥＵＶマスクブランクにパターン形成する手順を図２～図６を参照して説明する。ＥＵＶマスクブランクにパターン形成する場合、図２に示すように、ＥＵＶマスクブランク１のハードマスク層１６上にレジスト膜２０を形成し、電子線描画機を用いて、図３に示すようにレジスト膜２０にパターン形成する。次に、パターン形成されたレジスト膜をマスクとして、図４に示すように、ハードマスク層１６にパターン形成する。なお、図４は、ハードマスク層１６のパターン形成後、レジスト膜２０を除去した状態を示している。ハードマスク層１６のパターン形成には、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングを実施すればよい。次に、パターン形成されたハードマスク層１６をマスクとして、図５に示すように、吸収層１４および低反射層１５にパターン形成する。吸収層１４および低反射層１５のパターン形成には、フッ素系ガスを用いて、低反射層１

５をドライエッチングした後に、酸素ガスを含まない塩素系ガスを用いてドライエッチングを実施すればよい。次に、図６に示すように、ハードマスク層１６を除去する。ハードマスク層１６の除去には、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングを実施すればよい。

実施例

[0072] 以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。例１～例１０のうち、例１～例３、例５、例７が比較例、例４、例６、例８～例１０が実施例である。

[0073] ［例１］

例１では、図１に示す構成のＥＵＶマスクブランク１を作製した。

成膜用の基板１１として、SiO_2－TiO_2系のガラス基板（外形６インチ（１５２ｍｍ）角、厚さが６．３ｍｍ）を使用した。このガラス基板の２０℃における熱膨張係数は０．２×１０$^{-7}$／℃、ヤング率は６７ＧＰａ、ポアソン比は０．１７、比剛性は３．０７×１０^{7}ｍ^{2}／ｓ^{2}である。このガラス基板を研磨により、表面粗さ（ｒｍｓ）が０．１５ｎｍ以下の平滑な表面と１００ｎｍ以下の平坦度に形成した。

[0074] 基板１１の裏面側には、マグネトロンスパッタリング法を用いて厚さ１００ｎｍのＣｒ膜を成膜することによって、シート抵抗１００Ω／□の高誘電性コーティングを施した。

平板形状をした通常の静電チャックに、形成したＣｒ膜を介して基板１１（外形６インチ（１５２ｍｍ）角、厚さ６．３ｍｍ）を固定して、該基板１１の表面上にイオンビームスパッタリング法を用いてＳｉ層（膜厚４．５ｎｍ）およびＭｏ層（膜厚２．３ｎｍ）を交互に成膜することを４０周期繰り返すことにより、合計膜厚２７２ｎｍ（＝（４．５ｎｍ＋２．３ｎｍ）×４０）のＳｉ／Ｍｏ多層反射膜（反射層１２）を形成した。

さらに、Ｓｉ／Ｍｏ多層反射膜（反射層１２）上に、イオンビームスパッタリング法を用いてＲｕ膜（膜厚２．５ｎｍ）と成膜することにより、保護層１３を形成した。

[0075] Ｓｉ層、Ｍｏ層およびＲｕ膜の成膜条件は以下の通りである。

（Ｓｉ層の成膜条件）

ターゲット：Ｓｉターゲット（ホウ素ドープ）

スパッタガス：Ａｒガス（ガス圧２．０×１０$^{-2}$Ｐａ）

電圧：７００Ｖ

成膜速度：０．０７７ｎｍ／ｓｅｃ

膜厚：４．５ｎｍ

（Ｍｏ層の成膜条件）

ターゲット：Ｍｏターゲット

スパッタガス：Ａｒガス（ガス圧２．０×１０$^{-2}$Ｐａ）

電圧：７００Ｖ

成膜速度：０．０６４ｎｍ／ｓｅｃ

膜厚：２．３ｎｍ

（Ｒｕ膜の成膜条件）

ターゲット：Ｒｕターゲット

スパッタガス：Ａｒガス（ガス圧２．０×１０$^{-2}$Ｐａ）

電圧：５００Ｖ

成膜速度：０．０２３ｎｍ／ｓｅｃ

膜厚：２．５ｎｍ

[0076] 次に、保護層１３上に、Ｔａ、ＮおよびＨを含有する吸収層１４（ＴａＮＨ膜）を、マグネトロンスパッタリング法を用いて形成した。吸収層１４の成膜条件は以下の通りである。（吸収層１４（ＴａＮＨ膜）の成膜条件）

ターゲット：Ｔａターゲット

スパッタガス：ＡｒとＮ$_2$とＨ$_2$の混合ガス（Ａｒ：８９ｖｏｌ％、Ｎ$_2$：８．３ｖｏｌ％、Ｈ$_2$：２．７ｖｏｌ％、ガス圧：４．６×１０$^{-1}$Ｐａ）

投入電力：３００Ｗ

成膜速度：１．５ｎｍ／ｍｉｎ

膜厚：７０ｎｍ

[0077] 次に、吸収層１４（ＴａＮＨ膜）上にＴａ、Ｏ、ＮおよびＨを含有する低反射層１５（ＴａＯＮＨ膜）を形成した。低反射層１５（ＴａＯＮＨ膜）の成膜条件は以下の通りである。

（低反射層１５（ＴａＯＮＨ膜）の成膜条件）

ターゲット：Ｔａターゲット

スパッタガス：ＡｒとO$_2$とN$_2$とH$_2$の混合ガス（Ａｒ：４８ｖｏｌ％、O$_2$：３６ｖｏｌ％、N$_2$：１４ｖｏｌ％、H$_2$：２ｖｏｌ％、ガス圧：３．０×１０$^{-1}$Ｐａ）

投入電力：４５０Ｗ

成膜速度：１．５ｎｍ／ｍｉｎ

膜厚：１０ｎｍ

[0078] 次に、低反射層１５上に、ＣｒおよびＯを含有するハードマスク層１６（ＣｒＯ膜）を、マグネトロンスパッタリング法を用いて形成することにより、基板１１上に反射層１２、保護層１３、吸収層１４、低反射層１５およびハードマスク層１６がこの順で形成されたＥＵＶマスクブランク１を得た。

ハードマスク層１６の成膜条件は以下の通りである。

（ハードマスク層１６（ＣｒＯ膜）の成膜条件）

ターゲット：Ｃｒターゲット

スパッタガス：ＡｒとO$_2$の混合ガス（Ａｒ：３５ｖｏｌ％、O$_2$：６５ｖｏｌ％、ガス圧：１．５×１０$^{-1}$Ｐａ）

ターゲット面積あたりの投入電力密度：４．１Ｗ／ｃｍ^2

成膜速度：０．２５０ｎｍ／ｓｅｃ

ターゲットと基板間距離：３００ｍｍ

膜厚：１０ｎｍ

[0079] 上記の手順で得られたＥＵＶマスクブランク１のハードマスク層１６（ＣｒＯ膜）に対し下記の評価（１）～（４）を実施した。

（１）膜組成

ハードマスク層１６（ＣｒＯ膜）の組成を、Ｘ線光電子分光装置（Ｘ－ｒ

ａｙ　Ｐｈｏｔｏｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｅｒ）（ＰＥＲＫＩＮ　ＥＬＥＭＥＲ－ＰＨＩ社製）、二次イオン質量分析装置（Ｓｅｃｏｎｄａｒｙ　Ｉｏｎ　Ｍａｓｓ　Ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｅｒ）（ＰＨＩ－ＡＴＯＭＩＫＡ製）、ラザフォード後方散乱分光装置（Ｒｕｔｈｅｒｆｏｒｄ　Ｂａｃｋ　Ｓｃａｔｔｅｒｉｎｇ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）（神戸製鋼社製）を用いて測定した。ハードマスク層１６（ＣｒＯ膜）の組成比（ａｔ％）は、Ｃｒ：Ｏ＝７５．８：２４．２、すなわち、Ｃｒの含有率が７５．８ａｔ％、Ｏの含有率が２４．２ａｔ％であった。

[0080] （２）膜密度

膜密度については、上記手順で作製されたＥＵＶマスクブランク１を用いて評価する代わりに以下の方法で評価した。

試料台である４インチ石英基板上に、試料としてハードマスク層１６（ＣｒＯ膜）を各々上記と同条件で成膜した。上記の試料に対して、Ｘ線反射率法（ＸＲＲ（Ｘ－ｒａｙ　Ｒｅｆｌｅｃｔｏｍｅｔｒｙ））を用いた膜密度の測定を行った。

[0081] （３）エッチング特性（１）

エッチング特性（１）については、上記手順で作製されたＥＵＶマスクブランク１を用いて評価する代わりに以下の方法で評価した。

ＩＣＰ（誘導結合方式）プラズマエッチング装置の試料台上に、試料として、ハードマスク層１６（ＣｒＯ膜）が上記と同条件で成膜されたＳｉチップ（１０ｍｍ×３０ｍｍ）を設置した。上記の試料に対して、以下に示す条件でＩＣＰプラズマエッチングして、エッチング速度を求め、例１のエッチング速度を１とした場合の相対速度として示した。

ＩＣＰアンテナバイアス：２００Ｗ

基板バイアス：４０Ｗ

エッチング時間：３０ｓｅｃ

トリガー圧力：３．０×10^{0}Ｐａ

エッチング圧力：３．０×10^{-1}Ｐａ

エッチングガス：Cl_2／O_2

ガス流量（Cl_2／O_2）：１０／１０ｓｃｃｍ

[0082]（４）エッチング特性（２）

エッチング特性（２）については、上記手順で作製されたＥＵＶマスクブランク１を用いて評価する代わりに以下の方法で評価した。

試料として吸収層１４（ＴａＮＨ膜）、ハードマスク層１６（ＣｒＯ膜）が各々上記と同条件で成膜されたＳｉチップ（１０ｍｍ×３０ｍｍ）を設置した。上記の試料に対して、以下に示す酸素ガスを含まない塩素系ガスプロセスでＩＣＰプラズマエッチングした。なお、吸収層１４（ＴａＮＨ膜）は下記に示すフッ素系ガスプロセスで表面自然酸化膜を除去したのちに、下記に示す酸素ガスを含まない塩素系ガスプロセスでＩＣＰプラズマエッチングした。

（フッ素系ガスプロセス）

ＩＣＰアンテナバイアス：１００Ｗ

基板バイアス：４０Ｗ

エッチング時間：１５ｓｅｃ

トリガー圧力：３．０×10^{0}Ｐａ

エッチング圧力：３．０×10^{-1}Ｐａ

エッチングガス：CF_4／Ｈｅ

ガス流量（Cl_2／Ｈｅ）：４／１６ｓｃｃｍ

（酸素ガスを含まない塩素系ガスプロセス）

ＩＣＰアンテナバイアス：１００Ｗ

基板バイアス：４０Ｗ

エッチング時間：３０ｓｅｃ

トリガー圧力：３．０×10^{0}Ｐａ

エッチング圧力：３．０×10^{-1}Ｐａ

エッチングガス：CF_4／Ｈｅ

ガス流量（CF_4／Ｈｅ）：１２／１２ｓｃｃｍ

ＴａＮＨ膜およびＣｒＯ膜のエッチング速度を求めた。下記式に基づき、吸収層のエッチング条件におけるエッチング選択比を算出した。

エッチング選択比＝ＴａＮＨ膜のエッチング速度／ＣｒＯのエッチング速度

得られた結果から、吸収層のエッチング条件におけるエッチング選択比を以下の基準で評価した。Ａが非常に良好、Ｂが良好、Ｃが不良である。

Ａ：ＴａＮＨ膜のエッチング速度／ＣｒＯのエッチング速度＞７／１

Ｂ：ＴａＮＨ膜のエッチング速度／ＣｒＯのエッチング速度＝７／１～３／１

Ｃ：ＴａＮＨ膜のエッチング速度／ＣｒＯのエッチング速度＜３／１

[0083] （５）Ｒｕ保護層耐久性

ＥＵＶマスクブランクは、ハードマスクパターンの除去目的で実施する、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いるドライエッチングによる、Ｒｕを含有する材料からなる保護層（以下、Ｒｕ保護層と記載する場合がある。）のダメージを低減する必要がある。各種ハードマスク層に対して当該プロセスの適用条件を鋭意研究した成果として、上記エッチング特性（１）記載の相対速度が１．６５～３．５だと、Ｒｕ保護層のダメージを低減できることを見い出した。そのため、上記エッチング特性（１）記載の相対速度が１．６５～３．５の場合、Ｒｕ保護層耐久性が非常に良好であるとして表中ではＡと記載し、１．６５未満の場合、または３．５超の場合、Ｒｕ保護層耐久性が不良であるとして、表中ではＣと記載した。

[0084] ［例２］

例２は、ハードマスク層１６として、下記条件でＣｒＯＮ膜を成膜した以外は、例１と同様の手順でＥＵＶマスクブランクを作製した。

（ハードマスク層１６（ＣｒＯＮ膜）の成膜条件）

ターゲット：Ｃｒターゲット

スパッタガス：ＡｒとO$_2$とN$_2$の混合ガス（Ａｒ：２７ｖｏｌ％、O$_2$：５５ｖｏｌ％、N$_2$：１８ｖｏｌ％、ガス圧：２．６×１０$^{-1}$Ｐａ）

ターゲット面積あたりの投入電力密度：４．１Ｗ／ｃｍ^2

成膜速度：０．２７０ｎｍ／ｓｅｃ

ターゲットと基板間距離：３００ｍｍ

膜厚：１０ｎｍ

ハードマスク層１６（ＣｒＯＮ膜）の組成比（ａｔ％）は、Ｃｒ：Ｏ：Ｎ＝４５．８：４４．２：１０．０、すなわち、Ｃｒの含有率が４５．８ａｔ％、Ｏの含有率が４４．２ａｔ％、Ｎの含有率が１０．０ａｔ％であった。

[0085] ［例３］

例３は、ハードマスク層１６として、下記条件でＣｒＯＮ膜を成膜した以外は、例１と同様の手順でＥＵＶマスクブランクを作製した。

（ハードマスク層１６（ＣｒＯＮ膜）の成膜条件）

ターゲット：Ｃｒターゲット

スパッタガス：ＡｒとＯ$_2$とＮ$_2$の混合ガス（Ａｒ：１６ｖｏｌ％、Ｏ$_2$：６７ｖｏｌ％、Ｎ$_2$：１７ｖｏｌ％、ガス圧：２．６×１０$^{-1}$Ｐａ）

ターゲット面積あたりの投入電力密度：４．１Ｗ／ｃｍ^2

成膜速度：０．０４０ｎｍ／ｓｅｃ

ターゲットと基板間距離：３００ｍｍ

膜厚：１０ｎｍ

ハードマスク層１６（ＣｒＯＮ膜）の組成比（ａｔ％）は、Ｃｒ：Ｏ：Ｎ＝３４．９：６４．７：０．４、すなわちＣｒの含有率が３４．９ａｔ％、Ｏの含有率が６４．７ａｔ％、Ｎの含有率が０．４ａｔ％であった。

[0086] ［例４］

例４は、ハードマスク層１６として、下記条件でＣｒＯＮ膜を成膜した以外は、例１と同様の手順でＥＵＶマスクブランクを作製した。

（ハードマスク層１６（ＣｒＯＮ膜）の成膜条件）

ターゲット：Ｃｒターゲット

スパッタガス：ＡｒとＯ$_2$とＮ$_2$の混合ガス（Ａｒ：３３ｖｏｌ％、Ｏ$_2$：４５ｖｏｌ％、Ｎ$_2$：２２ｖｏｌ％、ガス圧：２．６×１０$^{-1}$Ｐａ）

ターゲット面積あたりの投入電力密度：４．１Ｗ／ｃｍ^2

成膜速度：０．０２７ｎｍ／ｓｅｃ

ターゲットと基板間距離：３００ｍｍ

膜厚：１０ｎｍ

ハードマスク層１６（ＣｒＯＮ膜）の組成比（ａｔ％）は、Ｃｒ：Ｏ：Ｎ＝３６．５：６２．３：１．２、すなわち、Ｃｒの含有率が３６．５ａｔ％、Ｏの含有率が６２．３ａｔ％、Ｎの含有率が１．２ａｔ％であった。

[0087] ［例５］

例５は、ハードマスク層１６として、下記条件でＣｒＮ膜を成膜した以外は、例１と同様の手順でＥＵＶマスクブランクを作製した。

（ハードマスク層１６（ＣｒＮ膜）の成膜条件）

ターゲット：Ｃｒターゲット

スパッタガス：N_2ガス（Ａｒ：５０ｖｏｌ％、N_2：５０ｖｏｌ％、ガス圧：２．６×１０$^{-1}$Ｐａ）

ターゲット面積あたりの投入電力密度：９．９Ｗ／ｃｍ^2

成膜速度：０．０５３ｎｍ／ｓｅｃ

ターゲットと基板間距離：１５０ｍｍ

膜厚：１０ｎｍ

ハードマスク層１６（ＣｒＮ膜）の組成比（ａｔ％）は、Ｃｒ：Ｏ：Ｎ＝４９．４：３．０：４７．６、すなわち、Ｃｒの含有率が４９．４ａｔ％、Ｏの含有率が３．０ａｔ％、Ｎの含有率が４７．６ａｔ％であった。

ハードマスク層１６（ＣｒＮ膜）はＯを含有しているが、ＣｒＮ膜の成膜時にチャンバー中の残留水分や部材からのデガスにより、酸素が混入したと考えられる。

[0088] ［例６］

例６は、ハードマスク層１６として、下記条件でＣｒＮ膜を成膜した以外は、例１と同様の手順でＥＵＶマスクブランクを作製した。

（ハードマスク層１６（ＣｒＮ膜）の成膜条件）

ターゲット：Ｃｒターゲット

スパッタガス：N_2ガス（N_2：１００ｖｏｌ％、ガス圧：８．７×10^{-1}Ｐａ）

ターゲット面積あたりの投入電力密度：９．９Ｗ／ｃｍ^2

成膜速度：０．０４５ｎｍ／ｓｅｃ

ターゲットと基板間距離：１５０ｍｍ

膜厚：１０ｎｍ

ハードマスク層１６（ＣｒＮ膜）の組成比（ａｔ％）は、Ｃｒ：Ｏ：Ｎ＝４９．６：９．６：４０．８、すなわち、Ｃｒの含有率が４９．６ａｔ％、Ｏの含有率が９．６ａｔ％、Ｎの含有率が４０．８ａｔ％であった。

ハードマスク層１６（ＣｒＮ膜）はＯを含有しているが、ＣｒＮ膜の成膜時にチャンバー中の残留水分や部材からのデガスにより、酸素が混入したと考えられる。

[0089] ［例７］

例７は、ハードマスク層１６として、下記条件でＣｒＣＮ膜を成膜した以外は、例１と同様の手順でＥＵＶマスクブランクを作製した。

（ハードマスク層１６（ＣｒＣＮ膜）の成膜条件）

ターゲット：ＣｒターゲットとＣターゲットの２元スパッタ

スパッタガス：ＡｒとN_2の混合ガス（Ａｒ：７８．５ｖｏｌ％、N_2：２１．５ｖｏｌ％、ガス圧：２．６×10^{-1}Ｐａ）

Ｃｒターゲット面積あたりの投入電力密度：９．９Ｗ／ｃｍ^2

Ｃターゲット面積あたりの投入電力密度：１２．３Ｗ／ｃｍ^2

成膜速度：０．１３０ｎｍ／ｓｅｃ

ターゲットと基板間距離：１５０ｍｍ

膜厚：１０ｎｍ

ハードマスク層１６（ＣｒＣＮ膜）の組成比（ａｔ％）は、Ｃｒ：Ｃ：Ｏ：Ｎ＝５０．２：１９．１：３．６：２７．１、すなわち、Ｃｒの含有率が５０．２ａｔ％、Ｃの含有率が１９．１ａｔ％、Ｏの含有率が３．６ａｔ％

、Ｎの含有率が２７．１ａｔ％であった。

ハードマスク層１６（ＣｒＣＮ膜）はＯを含有しているが、ＣｒＮ膜の成膜時にチャンバー中の残留水分や部材からのデガスにより、酸素が混入したと考えられる。

[0090] ［例８］

例８は、ハードマスク層１６として、下記条件でＣｒＣＮ膜を成膜した以外は、例１と同様の手順でＥＵＶマスクブランクを作製した。

（ハードマスク層１６（ＣｒＣＮ膜）の成膜条件）

ターゲット：ＣｒターゲットとＣターゲットの２元スパッタ

スパッタガス：N_2ガス（N_2：１００ｖｏｌ％、ガス圧：２．６×10^{-1}Ｐａ）

Ｃｒターゲット面積あたりの投入電力密度：９．９Ｗ／ｃｍ^2

Ｃターゲット面積あたりの投入電力密度：２．０Ｗ／ｃｍ^2

成膜速度：０．１１０ｎｍ／ｓｅｃ

ターゲットと基板間距離：１５０ｍｍ

膜厚：１０ｎｍ

ハードマスク層１６（ＣｒＣＮ膜）の組成比（ａｔ％）は、Ｃｒ：Ｃ：Ｏ：Ｎ＝３６．９：２５．２：０．２：３７．７、すなわち、Ｃｒの含有率が３６．９ａｔ％、Ｃの含有率２５．２ａｔ％、Ｏの含有率が０．２ａｔ％、Ｎの含有率が３７．７ａｔ％であった。

ハードマスク層１６（ＣｒＣＮ膜）はＯを含有しているが、ＣｒＮ膜の成膜時にチャンバー中の残留水分や部材からのデガスにより、酸素が混入したと考えられる。

[0091] ［例９］

例９は、ハードマスク層１６として、下記条件でＣｒＣＯＮ膜を成膜した以外は、例１と同様の手順でＥＵＶマスクブランクを作製した。

（ハードマスク層１６（ＣｒＣＯＮ膜）の成膜条件）

ターゲット：ＣｒターゲットとＣターゲットの２元スパッタ

スパッタガス：ＡｒとO$_2$とN$_2$の混合ガス（Ａｒ：５９ｖｏｌ％、O$_2$：１ｖｏｌ％、N$_2$：４０ｖｏｌ％、ガス圧：２．６×１０$^{-1}$Ｐａ）

Ｃｒターゲット面積あたりの投入電力密度：９．９Ｗ／ｃｍ^2

Ｃターゲット面積あたりの投入電力密度：４．９Ｗ／ｃｍ^2

成膜速度：０．１３０ｎｍ／ｓｅｃ

ターゲットと基板間距離：１５０ｍｍ

膜厚：１０ｎｍ

ハードマスク層１６（ＣｒＣＯＮ膜）の組成比（ａｔ％）は、Ｃｒ：Ｃ：Ｏ：Ｎ＝４０．９：９．５：１５．９：３３．７、すなわち、Ｃｒの含有率が４０．９ａｔ％、Ｃの含有率が９．５ａｔ％、Ｏの含有率が１５．９ａｔ％、Ｎの含有率が３３．７ａｔ％であった。

[0092] ［例１０］

例１０は、ハードマスク層１６として、下記条件でＣｒＯ膜を成膜した以外は、例１と同様の手順でＥＵＶマスクブランクを作製した。

（ハードマスク層１６（ＣｒＯ膜）の成膜条件）

ターゲット：Ｃｒターゲット

スパッタガス：ＡｒとO$_2$の混合ガス（Ａｒ：１０ｖｏｌ％、O$_2$：９０ｖｏｌ％、ガス圧：２．６×１０$^{-1}$Ｐａ）

ターゲット面積あたりの投入電力密度：６．５Ｗ／ｃｍ^2

成膜速度：０．０３８ｎｍ／ｓｅｃ

ターゲットと基板間距離：３００ｍｍ

膜厚：１０ｎｍ

ハードマスク層１６（ＣｒＯ膜）の組成比（ａｔ％）は、Ｃｒ：Ｏ＝３３．５：６６．５、すなわち、Ｃｒの含有率が３３．５ａｔ％、Ｏの含有率が６６．５ａｔ％であった。

[0093]

[表1]

表1

		膜組成					膜密度	エッチングレート	Ru保護層耐久性	エッチング選択比
		B	C	N	O	Cr	g/cm^3	相対比		
例1	CrO膜	0.0	0.0	0.0	24.2	75.8	6.20	1	C	A
例2	CrON膜	0.0	0.0	10.0	44.2	45.8	5.44	1.6	C	A
例3	CrON膜	0.0	0.0	0.4	64.7	34.9	2.85	3.7	C	C
例4	CrON膜	0.0	0.0	1.2	62.3	36.6	4.64	2.2	A	A
例5	CrN膜	0.0	0.0	47.6	3.0	49.4	6.01	0.8	C	A
例6	CrN膜	0.0	0.0	40.8	9.6	49.6	4.25	2.0	A	A
例7	CrCN膜	0.0	19.1	27.1	3.6	50.3	5.72	1.5	C	A
例8	CrCN膜	0.0	25.2	37.7	0.2	36.9	3.47	3.4	A	B
例9	CrCON膜	0.0	9.5	33.7	15.9	40.9	4.45	2.2	A	A
例10	CrO膜	0.0	0.0	0.0	66.5	33.5	3.51	3.0	A	B

[0094] 例１～例１０について、ハードマスク層の膜組成における酸素含有率と、相対エッチング速度との関係を図８に示した。図８中、例４、例６、例８～例１０を実施例として△で示し、例１～例３、例５、及び例７を比較例として□で示した。

図から明らかなように、ハードマスク層の膜組成における酸素含有率と、相対エッチング速度との間には有意な相関は認められなかった。

[0095] 例１～例１０について、ハードマスク層の膜密度と、相対エッチング速度との関係を図９に示した。図９中、例４、例６、例８～例１０を実施例として△で示し、例１～例３、例５、及び例７を比較例として□で示した。

図から明らかなように、ハードマスク層の膜密度と、相対エッチング速度との間には良好な相関が認められた。

[0096] 表１から分かるように、ハードマスク層の膜密度が３．００～５．４０ｇ／ｃｍ^{3}の例４、例６、例８～例１０は、いずれもＲｕ保護層耐久性がＡと非常に良好であり、吸収層との選択比、すなわちエッチング選択比もＡ又はＢで非常に良好又は良好であった。ハードマスク層の膜密度が５．４０ｇ／ｃｍ^{3}超の例１、例２、例５、例７は、いずれもＲｕ保護層耐久性がＣと不良であった。ハードマスク層の膜密度が３．００ｇ／ｃｍ^{3}未満の例３は、Ｒｕ保護層耐久性がＣと不良であり、エッチング選択比もＣと不良であった。

[0097] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は２０１９年５月２１日出願の日本特

許出願（特願２０１９－０９５１８９）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

[0098] １：ＥＵＶマスクブランク

１１：基板

１２：反射層（多層反射膜）

１３：保護層

１４：吸収層

１５：低反射層

１６：ハードマスク層

２０：レジスト膜

請求の範囲

[請求項1] 基板上に、ＥＵＶ光を反射する反射層と、前記反射層の保護層と、ＥＵＶ光を吸収する吸収層と、ハードマスク層と、が、この順に形成されたＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランクであって、

前記保護層が、ルテニウム（Ｒｕ）を含有し、

前記吸収層が、タンタル（Ｔａ）を含有し、

前記ハードマスク層が、クロム（Ｃｒ）と、窒素（Ｎ）および酸素（Ｏ）の少なくとも一方とを含有し、

前記ハードマスク層の膜密度が３．００～５．４０ｇ／ｃｍ^{3}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] 基板上に、ＥＵＶ光を反射する反射層と、前記反射層の保護層と、ＥＵＶ光を吸収する吸収層と、マスクパターンの検査光である波長１９０～２６０ｎｍの光に対する低反射層と、ハードマスク層と、が、この順に形成されたＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランクであって、

前記保護層が、ルテニウム（Ｒｕ）を含有し、

前記吸収層が、タンタル（Ｔａ）含有し、

前記低反射層が、タンタル（Ｔａ）および酸素（Ｏ）を含有し、

前記ハードマスク層が、クロム（Ｃｒ）と、窒素（Ｎ）および酸素（Ｏ）の少なくとも一方とを含有し、

前記ハードマスク層の膜密度が３．００～５．４０ｇ／ｃｍ^{3}である、ＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランク。

[請求項3] 前記ハードマスク層が、さらに炭素（Ｃ）およびホウ素（Ｂ）の少なくとも一方を含有する、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] 前記ハードマスク層の膜厚が、２～３０ｎｍである、請求項１～３のいずれか１項に記載のＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランク。