

明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

[0001] 本発明は、多層反射膜付き基板、反射型マスクブランク、反射型マスク、及び半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年における超ＬＳＩデバイスの高密度化、高精度化の更なる要求に伴い、極紫外（Extreme Ultra Violet、以下、ＥＵＶと称す）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。ＥＵＶリソグラフィーにおいて用いられるマスクとして、反射型マスクが提案されている。反射型マスクは、ガラスやシリコンなどの基板上に、露光光を反射する多層反射膜が形成され、その多層反射膜の上に露光光を吸収する吸収体膜パターンが形成されたものである。パターン転写を行う露光機において、それに搭載された反射型マスクに入射した光は、吸収体膜パターンのある部分では吸収され、吸収体膜パターンのない部分では多層反射膜により反射される。そして反射された光像が、反射光学系を介してシリコンウエハ等の半導体基板上に転写される。

[0003] 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、リソグラフィー工程における課題が顕著になりつつある。その課題の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。

[0004] 従来は、ブランクス検査等において、基板の欠陥の存在位置を、基板センターを原点（０，０）とし、欠陥検査装置が管理する座標を用いて、その原点からの距離で特定していた。このため、絶対値座標の基準が明確でなく、

位置精度が低く、装置間でも検出のばらつきがあった。また、パターン描画時に、欠陥を避けてパターン形成用薄膜にパターニングする場合でも、 μm オーダーでの欠陥の回避は困難であった。このため、パターンを転写する方向を変えたり、転写する位置を mm オーダーでラフにずらしたりして、欠陥を回避していた。

[0005] このような状況下、例えばマスクブランク用基板に基準マークを形成し、基準マークを基準として欠陥の位置を特定することが提案されている。マスクブランク用基板に基準マークを形成することにより、装置毎に欠陥の位置を特定するための基準がずれることが防止される。

[0006] 露光光としてEUV光を使用する反射型マスクにおいては、多層反射膜上の欠陥の位置を正確に特定することが特に重要である。なぜなら、多層反射膜に存在する欠陥は、修正がほとんど不可能である上に、転写パターン上で重大な位相欠陥となり得るためである。

[0007] 多層反射膜上の欠陥の位置を正確に特定するためには、多層反射膜を形成した後に欠陥検査を行うことで、欠陥の位置情報を取得することが好ましい。そのためには、基板に形成された多層反射膜に、基準マークを形成することが好ましい。

[0008] 特許文献1には、多層反射膜の一部を除去することで凹状に形成された基準マークが開示されている。多層反射膜の一部を除去する方法としては、レーザアブレーション法やFIB（集束イオンビーム法）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開WO2013/031863号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、多層反射膜の表面にレーザアブレーション法によって凹状の基準マークを形成した場合、レーザ加工時に発生した塵によって、多層反

射膜の表面が汚染されることがある。多層反射膜の表面が汚染された場合、新たな異物欠陥が生じることがある。新たな異物欠陥が生じた場合、それが露光欠陥となる欠陥であれば、反射型マスクを作製したときに重大な問題が生じることがある。

[0011] 多層反射膜に凹状の基準マークを形成するために、多層反射膜を深さ方向にエッチングすることがある。多層反射膜を深さ方向にエッチングした場合、エッチングによって生じた凹部の側面では、多層反射膜の材料である、例えばMo/Si膜が露出する場合がある。エッチングによって生じた凹部の底部では、Mo膜が表面に露出する場合がある。また、エッチング反応物が側面や底部に付着することもある。多層反射膜に含まれる材料が露出した場合、基板の洗浄耐性が悪化する。反射型マスクブランクあるいは反射型マスクの製造工程には、基板の洗浄工程が含まれている。基板の洗浄耐性が悪化した場合、基板の洗浄工程において、基準マークの側面及び／又は底部の材料が溶出し、マーク形状の変動、エッジラフネスの増加などの位置精度の悪化、エッチング面からの膜剥がれ等の問題が生じることがある。また、付着物は、洗浄工程により、剥がれ、再付着の汚染リスクがある。

[0012] 多層反射膜の表面にFIB法によって凹状の基準マークを形成する場合には、FIB法の加工速度は遅いために、加工に要する時間が長くなる。このため、要求される長さ（例えば550 μm ）の基準マークを作製することが困難となる。

[0013] そこで、本発明は、多層反射膜に基準マークを形成した場合でも、多層反射膜の表面が汚染されることを防止することのできる、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、及び半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。また、基板の洗浄耐性が悪化することを防止することのできる、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、及び半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。さらに、基準マークの加工に要する時間を短くすることのできる、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、及び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

[0014] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

(構成 1)

基板と、前記基板上に形成された E U V 光を反射する多層反射膜と、前記多層反射膜上に形成された保護膜とを含む多層反射膜付き基板であって、

前記保護膜の表面に凹状に形成された基準マークを備え、

前記基準マークの表層は、前記保護膜に含まれる元素のうち少なくとも 1 つの元素と同一の元素を含み、

前記基準マークの底部において、前記多層反射膜に含まれる複数の膜のうち少なくとも一部の膜が収縮したシュリンク領域を有することを特徴とする、多層反射膜付き基板。

[0015] (構成 2)

前記基準マークの表層は、R u を含む、構成 1 に記載の多層反射膜付き基板。

[0016] (構成 3)

前記基準マークの表層は、R u O、R u N b O、R u S i、及び R u S i O からなる群から選ばれる少なくとも 1 つを含む、構成 2 に記載の多層反射膜付き基板。

[0017] (構成 4)

前記基準マークの底部において、前記多層反射膜に含まれる複数の膜のうち少なくとも一部の膜が互いに一体化したミキシング領域を有する、構成 1 から構成 3 のうちいずれかに記載の多層反射膜付き基板。

[0018] (構成 5)

前記基準マークの深さが 3 0 n m 以上 5 0 n m 以下である、構成 1 から構成 4 のうちいずれかに記載の多層反射膜付き基板。

[0019] (構成 6)

前記多層反射膜の前記基板と反対側の表面層は S i を含む層である、構成

1 から構成 5 のうちいずれかに記載の多層反射膜付き基板。

[0020] (構成 7)

構成 1 から構成 6 のうちいずれかに記載の多層反射膜付き基板と、当該多層反射膜付き基板の保護膜上に形成された、EUV 光を吸収する吸収体膜とを有する反射型マスクブランクであって、

前記吸収体膜に前記基準マークの形状が転写されている、反射型マスクブランク。

[0021] (構成 8)

構成 1 から構成 6 のうちいずれかに記載の多層反射膜付き基板と、当該多層反射膜付き基板の保護膜上に形成された、EUV 光を吸収する吸収体膜パターンとを有する反射型マスクであって、

前記吸収体膜パターンに前記基準マークの形状が転写されている、反射型マスク。

[0022] (構成 9)

構成 8 に記載の反射型マスクを使用して、半導体基板上に転写パターンを形成する工程を有する、半導体装置の製造方法。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、多層反射膜に基準マークを形成した場合でも、多層反射膜の表面が汚染されることを防止することのできる、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、及び半導体装置の製造方法を提供できる。また、基板の洗浄耐性が悪化することを防止することのできる、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、及び半導体装置の製造方法を提供できる。さらに、基準マークの加工に要する時間を短くすることのできる、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、及び半導体装置の製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]多層反射膜付き基板の断面を示す模式図である。

[図2]多層反射膜付き基板の平面図、及び、基準マークの拡大図である。

[図3]図2に示す基準マークのB-B線断面図である。

[図4]反射型マスクブランクの断面を示す模式図である。

[図5]反射型マスクの製造方法を示す模式図である。

[図6]パターン転写装置を示している。

[図7]基準マークの断面のTEM画像である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[多層反射膜付き基板]

図1は、本実施形態の多層反射膜付き基板の断面を示す模式図である。

図1に示すように、多層反射膜付き基板10は、基板12と、露光光であるEUV光を反射する多層反射膜14と、多層反射膜14を保護するための保護膜18とを備えている。基板12の上に多層反射膜14が形成され、多層反射膜14の上に保護膜18が形成されている。

[0026] なお、本明細書において、基板や膜の「上に」とは、その基板や膜の上面に接触する場合だけでなく、その基板や膜の上面に接触しない場合も含む。すなわち、基板や膜の「上に」とは、その基板や膜の上方に新たな膜が形成される場合や、その基板や膜との間に他の膜が介在している場合等を含む。また、「上に」とは、必ずしも鉛直方向における上側を意味するものではなく、基板や膜などの相対的な位置関係を示しているに過ぎない。

[0027] <基板>

本実施形態の多層反射膜付き基板10に使用される基板12としては、EUV露光の場合、露光時の熱による吸収体膜パターンの歪みを防止するため、 $0 \pm 5 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$ の範囲内の低熱膨張係数を有するものが好ましく用いられる。この範囲の低熱膨張係数を有する素材としては、例えば、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系ガラス、多成分系ガラスセラミックス等を用いることができる。

[0028] 基板12の転写パターン（後述の吸収体膜パターンがこれに対応する）が形成される側の主表面は、平坦度を高めるために加工されることが好ましい。基板12の主表面の平坦度を高めることによって、パターンの位置精度や

転写精度を高めることができる。例えば、EUV露光の場合、基板12の転写パターンが形成される側の主表面の132mm×132mmの領域において、平坦度が0.1μm以下であることが好ましく、更に好ましくは0.05μm以下、特に好ましくは0.03μm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、露光装置に静電チャックによって固定される面であって、その142mm×142mmの領域において、平坦度が1μm以下、更に好ましくは0.5μm以下、特に好ましくは0.03μm以下である。なお、本明細書において平坦度は、TIR (Total Indicated Reading) で示される表面の反り（変形量）を表す値で、基板表面を基準として最小二乗法で定められる平面を焦平面とし、この焦平面より上にある基板表面の最も高い位置と、焦平面より下にある基板表面の最も低い位置との高低差の絶対値である。

[0029] EUV露光の場合、基板12の転写パターンが形成される側の主表面の表面粗さは、二乗平均平方根粗さ（RMS）で0.1nm以下であることが好ましい。なお表面粗さは、原子間力顕微鏡で測定することができる。

[0030] 基板12は、その上に形成される膜（多層反射膜14など）の膜応力による変形を防止するために、高い剛性を有していることが好ましい。特に、基板12は、65GPa以上の高いヤング率を有していることが好ましい。

[0031] <多層反射膜>

多層反射膜付き基板10は、基板12と、基板12の上に形成された多層反射膜14とを備えている。多層反射膜14は、例えば、屈折率の異なる元素が周期的に積層された多層膜からなる。多層反射膜14は、EUV光を反射する機能を有している。

[0032] 一般的には、多層反射膜14は、高屈折率材料である軽元素又はその化合物の薄膜（高屈折率層）と、低屈折率材料である重元素又はその化合物の薄膜（低屈折率層）とが交互に40～60周期程度積層された多層膜からなる。

多層反射膜14を形成するために、基板12側から高屈折率層と低屈折率

層をこの順に複数周期積層してもよい。この場合、1つの（高屈折率層／低屈折率層）の積層構造が、1周期となる。

多層反射膜14を形成するために、基板12側から低屈折率層と高屈折率層をこの順に複数周期積層してもよい。この場合、1つの（低屈折率層／高屈折率層）の積層構造が、1周期となる。

[0033] なお、多層反射膜14の最上層、すなわち多層反射膜14の基板12と反対側の表面層は、高屈折率層であることが好ましい。基板12側から高屈折率層と低屈折率層をこの順に積層する場合は、最上層が低屈折率層となる。

しかし、低屈折率層が多層反射膜14の表面である場合、低屈折率層が容易に酸化されることで多層反射膜の反射率が減少してしまうので、その低屈折率層の上に高屈折率層を形成する。一方、基板12側から低屈折率層と高屈折率層をこの順に積層する場合は、最上層が高屈折率層となる。その場合は、最上層の高屈折率層が、多層反射膜14の表面となる。

[0034] 本実施形態において、高屈折率層は、Siを含む層であってもよい。高屈折率層は、Si単体を含んでもよく、Si化合物を含んでもよい。Si化合物は、Siと、B、C、N、及びOからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含んでもよい。Siを含む層を高屈折率層として使用することによって、EUV光の反射率に優れた多層反射膜が得られる。

[0035] 本実施形態において、低屈折率材料としては、Mo、Ru、Rh、及びPtからなる群から選択される少なくとも1つの元素、あるいは、Mo、Ru、Rh、及びPtからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む合金を使用することができる。

[0036] 例えば、波長13～14nmのEUV光のための多層反射膜14としては、好ましくは、Mo膜とSi膜を交互に40～60周期程度積層したMo/Si多層膜を用いることができる。その他に、EUV光の領域で使用される多層反射膜として、例えば、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周期多層膜などを用いることができる。露光波長を考慮して、多層反射膜の材料を選択することができる。

[0037] このような多層反射膜14の単独での反射率は、例えば65%以上である。多層反射膜14の反射率の上限は、例えば73%である。なお、多層反射膜14に含まれる層の厚み及び周期は、ブラッグの法則を満たすように選択することができる。

[0038] 多層反射膜14は、公知の方法によって形成できる。多層反射膜14は、例えば、イオンビームスパッタ法により形成できる。

[0039] 例えば、多層反射膜14がMo／Si多層膜である場合、イオンビームスパッタ法により、Moターゲットを用いて、厚さ3nm程度のMo膜を基板12の上に形成する。次に、Siターゲットを用いて、厚さ4nm程度のSi膜を形成する。このような操作を繰り返すことによって、Mo／Si膜が40～60周期積層した多層反射膜14を形成することができる。このとき、多層反射膜14の基板12と反対側の表面層は、Siを含む層（Si膜）である。1周期のMo／Si膜の厚みは、7nmとなる。

[0040] <保護膜>

本実施形態の多層反射膜付き基板10は、多層反射膜14の上に形成された保護膜18を備えている。保護膜18は、吸収体膜のパターニングあるいはパターン修正の際に、多層反射膜14を保護する機能を有している。保護膜18は、多層反射膜14と後述の吸収体膜との間に設けられる。

[0041] 保護膜18の材料としては、例えば、Ru、Ru－(Nb、Zr、Y、B、Ti、La、Mo、Co又はRe)化合物、Si－(Ru、Rh、Cr又はB)化合物、Si、Zr、Nb、La、B等の材料を使用することができる。また、これらに窒素、酸素又は炭素を添加した化合物を用いることができる。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、保護膜18の材料は、Ru、又は、Ru－(Nb、Zr、Y、B、Ti、La、Mo、Co又はRe)化合物であることが好ましい。保護膜18の厚みは、例えば、1nm～5

nmである。保護膜18は、公知の方法によって形成できる。保護膜18は、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法によって形成できる。

[0042] 多層反射膜付き基板10は、さらに、基板12の多層反射膜14が形成されている側とは反対側の主表面上に、裏面導電膜を有してもよい。裏面導電膜は、静電チャックによって多層反射膜付き基板10あるいは反射型マスクブランクを吸着する際に使用される。

[0043] 多層反射膜付き基板10は、基板12と多層反射膜14との間に形成された下地膜を有してもよい。下地膜は、例えば、基板12の表面の平滑性向上の目的で形成される。下地膜は、例えば、欠陥低減、多層反射膜の反射率向上、多層反射膜の応力補正等の目的で形成される。

[0044] <基準マーク>

図2は、本実施形態の多層反射膜付き基板10の平面図である。

図2に示すように、略矩形状の多層反射膜付き基板10の4つの角部の近傍には、欠陥情報における欠陥位置の基準として使用できる基準マーク20がそれぞれ形成されている。なお、基準マーク20が4つ形成されている例を示しているが、基準マーク20の数は4つに限らず、3つ以下でもよいし、5つ以上でもよい。

[0045] 図2に示す多層反射膜付き基板10において、破線Aの内側の領域(132mm×132mmの領域)は、反射型マスクを製造するときに吸収体膜パターンが形成されるパターン形成領域である。破線Aの外側の領域は、反射型マスクを製造するときに吸収体膜パターンが形成されない領域である。基準マーク20は、好ましくは、吸収体膜パターンが形成されない領域、すなわち、破線Aの外側の領域に形成される。

[0046] 図2に示すように、基準マーク20は、略十字型形状を有している。略十字型形状を有する基準マーク20の一本の線の幅Wは、例えば、200nm以上10μm以下である。基準マーク20の一本の線の長さLは、例えば、100μm以上1500μm以下である。図2では、略十字型形状を有する

基準マーク２０の例を示しているが、基準マーク２０の形状はこれに限定されない。基準マーク２０の形状は、例えば、平面視略Ｌ字型であってもよい。

[0047] 図３は、図２に示す基準マーク２０のＢ－Ｂ線断面図であり、基準マーク２０の断面構造を模式的に示している。

図３に示すように、本実施形態の多層反射膜付き基板１０では、多層反射膜付き基板１０の断面（多層反射膜付き基板１０の主表面に垂直な断面）を見たときに、基準マーク２０が保護膜１８の表面に凹状に形成されている。ここでいう「凹状」とは、多層反射膜付き基板１０の断面を見たときに、基準マーク２０が保護膜１８よりも下方に向けて例えば段差状あるいは湾曲状に凹むようにして形成されているという意味である。

[0048] 基準マーク２０の表層２２には、保護膜１８に含まれる元素のうち少なくとも１つの元素と同一の元素が含まれている。例えば、基準マーク２０の表層２２には、Ru、Nb、Zr、Y、B、Ti、La、Mo、Co、Re、Si、Rh、及びCrからなる群から選択される少なくとも１つの元素が含まれている。基準マーク２０の表層２２には、好ましくは、保護膜１８に含まれる元素と同一の元素であるルテニウム（Ru）が含まれている。基準マーク２０の表層２２に含まれている元素の種類は、例えば、EDX（エネルギー分散型Ｘ線分析）によって特定することができる。

[0049] 基準マーク２０の表層２２には、保護膜１８に含まれる元素のうち少なくとも１つの元素と同一の元素の酸化物が含まれていてもよい。例えば、基準マーク２０の表層２２には、Ru、Ru－（Nb、Zr、Y、B、Ti、La、Mo、Co又はRe）化合物、Si－（Ru、Rh、Cr又はB）化合物、Si、Zr、Nb、La、及びBからなる群から選択される少なくとも１つの元素又は化合物の酸化物が含まれていてもよい。

[0050] 保護膜１８にRu又はRuNbが含まれている場合、基準マーク２０の表層２２には、Ru又はRuNbの酸化物が含まれてもよい。例えば、基準マーク２０の表層２２には、RuO及びRuNbOのうち少なくとも１つが含

まれていてもよい。

[0051] なお、基準マーク20の「表層22」とは、例えば、基準マーク20の表面から深さ2nmまでの領域のことを意味する。

表層22には、保護膜18に含まれる元素と同一の元素が含まれる。保護膜18に含まれる元素と同一の元素は、表層22の全面に含まれてもよく、表層22の一部に含まれてもよい。好ましくは、保護膜18に含まれる元素と同一の元素は、表層22の全面に含まれる。この場合、多層反射膜14に含まれる材料が露出することがなく、多層反射膜付き基板10の洗浄耐性が悪化するのを防止することができる。

[0052] 保護膜18にRu又はRu化合物が含まれている場合には、多層反射膜14の基板12と反対側の表面層14aは、Siを含む層(Si膜)であることが好ましい。基準マーク20をレーザ加工する際の熱によって、基準マーク20の表層22においてRuとSiが反応してRuSiが形成されるため、多層反射膜付き基板10の洗浄耐性が向上するためである。

[0053] 保護膜18にRu又はRu化合物が含まれ、多層反射膜14の表面層14aがSiを含む層の場合、基準マーク20の表層22には、例えば、RuSi及びRuSiOのうち少なくとも1つが含まれていてもよい。

[0054] 図3に示すように、基準マーク20の底部には、多層反射膜14に含まれる複数の膜のうち少なくとも一部の膜が収縮したシュリンク領域24が形成されている。基準マーク20の底部とは、凹状の表層22よりも下方であって、基板12の上面までの領域を意味する。

[0055] シュリンク領域24では、多層反射膜14に含まれる複数の膜のうち、少なくとも一部の膜の厚みが収縮している。例えば、多層反射膜14が、厚さ3nmのMo膜と、厚さ4nmのSi膜を周期的に積層したMo/Si多層膜である場合、1周期のMo/Si膜の厚みは、7nmである。シュリンク領域24では、例えば、1周期のMo/Si膜の厚みが、7nmから6nmに収縮している。この場合、収縮前の厚みは7nmであり、収縮後の厚みは6nmであるから、多層反射膜14の厚みの収縮率は約86%である。シュ

リンク領域 24 において、多層反射膜 14 の厚みの収縮率は、好ましくは 75%以上 95%以下であり、より好ましくは、80%以上 90%以下である。

[0056] シュリンク領域 24 では、多層反射膜 14 に含まれる複数の膜のうち少なくとも一部の膜が収縮しているが、多層反射膜 14 の積層構造は維持されている。多層反射膜 14 の積層構造が維持されていることは、例えば、多層反射膜付き基板 10 の断面の TEM 画像によって容易に確認できる。

[0057] 図 3 に示すように、基準マーク 20 の底部の中央部付近であって、シュリンク領域 24 の上方には、多層反射膜 14 に含まれる複数の膜のうち少なくとも一部の膜が互いに一体化したミキシング領域 26 が形成されている。ミキシング領域 26 では、多層反射膜 14 に含まれる複数の膜が、基準マーク 20 をレーザ加工した際の熱によって互いに反応して一体化している。例えば、多層反射膜 14 が Mo/Si 多層膜である場合、ミキシング領域 26 では、Mo 膜と Si 膜が反応して MoSi が生成されている。

[0058] ミキシング領域 26 は、基準マーク 20 の底部の中央部付近に形成されやすいが、中央部以外の部分に形成されることもある。ミキシング領域 26 の厚さは、200 nm 以下が好ましく、150 nm 以下がより好ましい。この場合、基準マーク 20 の表層 22 に保護膜 18 が残存し、表層 22 中に保護膜 18 の元素が含まれやすくなる。ここでいうミキシング領域 26 の厚さとは、ミキシング領域 26 の垂直方向の厚さの最大値を意味する。また、図 3 ではミキシング領域 26 が形成されている例を示しているが、レーザ加工の条件等によっては、ミキシング領域 26 が形成されないこともある。

[0059] ミキシング領域 26 では、多層反射膜 14 に含まれる複数の膜が一体化しているため、多層反射膜 14 の積層構造は維持されていない。多層反射膜 14 に含まれる複数の膜が一体化していることは、例えば、多層反射膜付き基板 10 の断面の TEM 画像によって容易に確認できる。

[0060] 図 3 に示すように、凹状に形成された基準マーク 20 の深さ D は、好ましくは、30 nm 以上 50 nm である。深さ D とは、保護膜 18 の表面から、

基準マーク 20 の底部の最も深い位置までの垂直方向の距離のことを意味する。

[0061] 図 3 に示すように、凹状に形成された基準マーク 20 の傾斜角 θ は、好ましくは 25 度未満であり、より好ましくは 3 度以上 10 度以下である。傾斜角 θ とは、基準マーク 20 の断面を見たときに、基準マーク 20 の表層 22 の延長線 22 a と、保護膜 18 の表面 18 a とがなす角度を意味する。

[0062] 基準マーク 20 の形成方法は、特に制限されない。基準マーク 20 は、例えば、保護膜 18 の表面にレーザ加工によって形成することができる。レーザ加工の条件は、例えば、以下の通りである。

レーザの種類（波長）：紫外線～可視光領域。例えば、波長 405 nm の半導体レーザ。

レーザ出力：1～120 mW

スキャン速度：0.1～20 mm/s

パルス周波数：1～100 MHz

パルス幅：3 ns～1000 s

[0063] 基準マーク 20 をレーザ加工する際に使用するレーザは、連続波でもよく、パルス波でもよい。パルス波を用いた場合、連続波と比較して、基準マーク 20 の深さ D が同程度であっても、基準マーク 20 の幅 W をより小さくすることが可能である。また、パルス波を用いた場合、連続波と比較して、基準マーク 20 の傾斜角 θ を大きくすることが可能である。このため、パルス波を用いた場合、連続波と比較して、よりコントラストが大きく、欠陥検査装置や電子線描画装置によって検出し易い基準マーク 20 を形成することができる。

[0064] 基準マーク 20 は、例えば、FM（フィデュシャルマーク）として使用できる。FM とは、電子線描画装置によってパターンを描画する際に、欠陥座標の基準として使用されるマークである。FM は、通常、図 2 に示すような十字型形状である。

[0065] 例えば、多層反射膜付き基板 10 に基準マーク 20 を形成した場合には、

欠陥検査装置によって、基準マーク20の座標及び欠陥の座標を高精度に取得する。次に、多層反射膜付き基板10の保護膜18の上に、吸収体膜を形成する。次に、吸収体膜の上に、レジスト膜を形成する。吸収体膜とレジスト膜との間には、ハードマスク膜（あるいはエッチングマスク膜）が形成されてもよい。多層反射膜付き基板10の保護膜18の上に形成された凹状の基準マーク20は、吸収体膜及びレジスト膜に転写されるか、又は、吸収体膜、ハードマスク膜及びレジスト膜に転写される。そして、電子線描画装置によってレジスト膜にパターンを描画する際に、レジスト膜に転写された基準マーク20が、欠陥位置の基準であるFMとして使用される。

[0066] したがって、多層反射膜付き基板10に形成された基準マーク20は、欠陥検査装置によって検出可能な程度に高いコントラストを有している必要がある。欠陥検査装置としては、例えば、検査光源波長が266nmである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「MAGICSM7360」、検査光源波長が193nmであるKLARTEncor社製のEUV・マスク／ブランク欠陥検査装置「Teron600シリーズ、例えばTeron610」、検査光源波長が露光光源波長の13.5nmと同じであるABI (Actinic Blank Inspection) 装置がある。また、吸収体膜及びその上のレジスト膜に転写された基準マーク20は、電子線描画装置によって検出可能な程度に高いコントラストを有している必要がある。さらに、基準マーク20は、座標計測器によって検出可能な程度に高いコントラストを有していることが好ましい。座標計測器は、欠陥検査装置によって取得された欠陥の座標を、電子線描画装置の基準座標に変換することができる。したがって、多層反射膜付き基板10を提供されたユーザーは、基準マーク20に基づき、欠陥検査装置により特定した欠陥位置と、描画データとを容易かつ高精度に照合することが可能となる。

[0067] 基準マーク20をFMとして使用することにより、欠陥座標を高精度に管理することができる。例えば、電子線描画装置によってFMを検出することにより、欠陥座標を電子線描画装置の座標系に変換することができる。そし

て、例えば、欠陥が吸収体膜パターンの下に配置するように、電子線描画装置によって描画されるパターンの描画データを補正することができる。これにより、最終的に製造される反射型マスクへの欠陥による影響を低減することができる（この手法は、欠陥緩和（defect mitigation）プロセスと呼ばれる）。

[0068] 基準マーク20は、AM（アライメントマーク）としても使用できる。AMは、欠陥検査装置で多層反射膜14上の欠陥を検査した際に欠陥座標の基準として使用できるマークである。しかし、AMは、電子線描画装置によってパターンを描画する際には直接使用されない。AMは、円形、四角形、又は十字型等の形状とすることができる。

[0069] 多層反射膜14上にAMを形成した場合には、多層反射膜14上の吸収体膜にFMを形成するとともに、AM上の吸収体膜を一部除去することが好ましい。AMは、欠陥検査装置及び座標計測器で検出可能である。FMは、座標計測器及び電子線描画装置で検出可能である。AMとFMの間で相対的に座標を管理することによって、欠陥座標を高精度に管理することができる。

[0070] [反射型マスクブランク]

図4は、本実施形態の反射型マスクブランク30の断面を示す模式図である。上述の多層反射膜付き基板10の保護膜18上にEUV光を吸収する吸収体膜28を形成することによって、本実施形態の反射型マスクブランク30を製造できる。

[0071] 吸収体膜28は、露光光であるEUV光を吸収する機能を有する。すなわち、多層反射膜14のEUV光に対する反射率と、吸収体膜28のEUV光に対する反射率との差は、所定値以上となっている。例えば、吸収体膜28のEUV光に対する反射率は、0.1%以上40%以下である。多層反射膜14で反射された光と、吸収体膜28で反射された光の間には、所定の位相差があってもよい。なお、この場合、反射型マスクブランク30における吸収体膜28は、位相シフト膜と呼ばれることがある。

[0072] 吸収体膜28は、EUV光を吸収する機能を有し、かつ、エッチング等に

より除去可能であることが好ましい。吸収体膜28は、塩素（Cl）系ガスやフッ素（F）系ガスによるドライエッチングでエッチング可能であることが好ましい。このような機能を吸収体膜28が有する限り、吸収体膜28の材料は、特に制限されない。

[0073] 吸収体膜28は、単層でもよく、積層構造を有してもよい。吸収体膜28が積層構造を有する場合、同一材料からなる複数の膜が積層されてもよく、異なる材料からなる複数の膜が積層されてもよい。吸収体膜28が積層構造を有する場合、材料や組成が膜の厚み方向に段階的及び／又は連続的に変化してもよい。

[0074] 吸収体膜28の材料は、例えば、タンタル（Ta）単体、又は、Taを含む材料が好ましい。Taを含む材料は、例えば、TaとBを含む材料、TaとNを含む材料、TaとBと、O及びNのうち少なくとも1つを含む材料、TaとSiを含む材料、TaとSiとNを含む材料、TaとGeを含む材料、TaとGeとNを含む材料、TaとPdを含む材料、TaとRuを含む材料、TaとTiを含む材料等である。

[0075] 吸収体膜28は、例えば、Ni単体、Niを含む材料、Cr単体、Crを含む材料、Ru単体、Ruを含む材料、Pd単体、Pdを含む材料、Mo単体、及び、Moを含有する材料からなる群から選択される少なくとも1つを含んでもよい。

[0076] 吸収体膜28の厚みは、好ましくは、30nm～100nmである。

吸収体膜28は、公知の方法、例えば、マグネトロンスパッタリング法や、イオンビームスパッタリング法などによって形成することができる。

[0077] 本実施形態の反射型マスクブランク30において、吸収体膜28の上に、レジスト膜32が形成されてもよい。図4にはこの態様が示されている。レジスト膜32に電子線描画装置によってパターンを描画及び露光した後、現像工程を経ることによって、レジストパターンを形成することができる。このレジストパターンをマスクとして吸収体膜28にドライエッチングを行うことによって、吸収体膜28にパターンを形成することができる。

[0078] 保護膜 18 上に形成された凹状の基準マーク 20 を電子線描画装置によって容易に検出できるように、基準マーク 20 の上方のレジスト膜 32 を局所的に除去してもよい。除去の態様は、特に制限されない。また、例えば、基準マーク 20 の上方のレジスト膜 32 及び吸収体膜 28 を除去してもよい。

[0079] 本実施形態の反射型マスクブランク 30 において、吸収体膜 28 とレジスト膜 32 との間に、ハードマスク膜が形成されてもよい。ハードマスク膜は、吸収体膜 28 をパターニングする際のマスクとして使用される。ハードマスク膜と吸収体膜 28 は、エッチング選択性が互いに異なる材料によって形成される。吸収体膜 28 の材料がタンタルあるいはタンタル化合物を含む場合、ハードマスク膜の材料は、クロム又はクロム化合物を含むことが好ましい。クロム化合物は、好ましくは、Cr と、N、O、C、及び H からなる群から選択される少なくとも一つを含む。

[0080] [反射型マスク]

本実施形態の反射型マスクブランク 30 を使用して、本実施形態の反射型マスク 40 を製造することができる。以下、反射型マスク 40 の製造方法について説明する。

[0081] 図 5 は、反射型マスク 40 の製造方法を示す模式図である。

図 5 に示すように、まず、基板 12 と、基板 12 の上に形成された多層反射膜 14 と、多層反射膜 14 の上に形成された保護膜 18 と、保護膜 18 の上に形成された吸収体膜 28 とを有する反射型マスクブランク 30 を準備する（図 5（a））。つぎに、吸収体膜 28 の上に、レジスト膜 32 を形成する（図 5（b））。レジスト膜 32 に、電子線描画装置によってパターンを描画し、さらに現像・リンス工程を経ることによって、レジストパターン 32a を形成する（図 5（c））。

[0082] レジストパターン 32a をマスクとして、吸収体膜 28 をドライエッチングする。これにより、吸収体膜 28 のレジストパターン 32a によって被覆されていない部分がエッチングされ、吸収体膜パターン 28a が形成される（図 5（d））。

[0083] なお、エッチングガスとしては、例えば、 Cl_2 、 SiCl_4 、 CHCl_3 、 CCl_4 等の塩素系ガス、これら塩素系ガス及び O_2 を所定の割合で含む混合ガス、塩素系ガス及び He を所定の割合で含む混合ガス、塩素系ガス及び Ar を所定の割合で含む混合ガス、 CF_4 、 CHF_3 、 C_2F_6 、 C_3F_6 、 C_4F_6 、 C_4F_8 、 CH_2F_2 、 CH_3F 、 C_3F_8 、 SF_6 、 F 等のフッ素系ガス、これらフッ素系ガス及び O_2 を所定の割合で含む混合ガス、フッ素系ガス及び He を所定の割合で含む混合ガス、フッ素系ガス及び Ar を所定の割合で含む混合ガス等を使用することができる。

[0084] 吸収体膜パターン28aが形成された後、例えば、レジスト剥離液によりレジストパターン32aを除去する。レジストパターン32aを除去した後、酸性やアルカリ性の水溶液を用いたウェット洗浄工程を経ることによって、本実施形態の反射型マスク40が得られる（図5（e））。

[0085] [半導体装置の製造方法]

本実施形態の反射型マスク40を使用したリソグラフィーにより、半導体基板上に転写パターンを形成することができる。この転写パターンは、反射型マスク40の吸収体膜パターン28aが転写された形状を有している。半導体基板上に反射型マスク40によって転写パターンを形成することによって、半導体装置を製造することができる。

[0086] 図6を用いて、レジスト付き半導体基板56にEUV光によってパターンを転写する方法について説明する。

[0087] 図6は、パターン転写装置50を示している。パターン転写装置50は、レーザープラズマX線源52、反射型マスク40、及び、縮小光学系54等を備えている。縮小光学系54としては、X線反射ミラーが用いられている。

[0088] 反射型マスク40で反射されたパターンは、縮小光学系54により、通常1/4程度に縮小される。例えば、露光波長として13～14nmの波長帯を使用し、光路が真空中になるように予め設定する。このような条件で、レーザープラズマX線源52で発生したEUV光を、反射型マスク40に入射

させる。反射型マスク４０によって反射された光を、縮小光学系５４を介して、レジスト付き半導体基板５６上に転写する。

[0089] 反射型マスク４０に入射した光は、吸収体膜パターン２８aのある部分では、吸収体膜に吸収されて反射されない。一方、吸収体膜パターン２８aのない部分に入射した光は、多層反射膜１４により反射される。

[0090] 反射型マスク４０によって反射された光は、縮小光学系５４に入射する。縮小光学系５４に入射した光は、レジスト付き半導体基板５６上のレジスト層に転写パターンを形成する。露光されたレジスト層を現像することによって、レジスト付き半導体基板５６上にレジストパターンを形成することができる。レジストパターンをマスクとして半導体基板５６をエッチングすることにより、半導体基板上に例えば所定の配線パターンを形成することができる。このような工程及びその他の必要な工程を経ることで、半導体装置が製造される。

[0091] 本実施形態の多層反射膜付き基板１０によれば、保護膜１８の表面に基準マーク２０が凹状に形成される。基準マーク２０の表層は、保護膜１８に含まれる元素のうち少なくとも１つの元素と同一の元素を含む。また、基準マーク２０の底部において、多層反射膜１４に含まれる複数の膜のうち少なくとも一部の膜が収縮したシュリンク領域２４が形成される。

[0092] 本実施形態の多層反射膜付き基板１０によれば、基準マーク２０をレーザ加工する際に発生した塵によって、多層反射膜１４の表面が汚染されることを防止することができる。基準マーク２０の表層２２に、保護膜１８の少なくとも一部が残存しているためであると考えられる。

[0093] 本実施形態の多層反射膜付き基板１０によれば、基準マーク２０の表面に、多層反射膜１４の材料が露出することを防止することができる。したがって、洗浄耐性に優れた多層反射膜付き基板１０、反射型マスクブランク３０、及び反射型マスク４０を製造することができる。

[0094] 本実施形態の多層反射膜付き基板１０によれば、ＦＩＢ法を用いた場合よりも基準マークの加工に要する時間を短くすることが可能である。

実施例

[0095] 以下、本発明のさらに具体的な実施例について説明する。

(実施例1)

$\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ 系のガラス基板（6インチ角、厚さが6.35mm）を準備した。このガラス基板の端面を面取り加工、及び研削加工し、更に酸化セリウム砥粒を含む研磨液で粗研磨処理した。これらの処理を終えたガラス基板を両面研磨装置のキャリアにセットし、研磨液にコロイダルシリカ砥粒を含むアルカリ水溶液を用い、所定の研磨条件で精密研磨を行った。精密研磨終了後、ガラス基板に対し洗浄処理を行った。得られたガラス基板の主表面の表面粗さは、二乗平均平方根粗さ（RMS）で、0.10nm以下であった。得られたガラス基板の主表面の平坦度は、測定領域132mm×132mmにおいて、30nm以下であった。

[0096] 上記のガラス基板の裏面に、以下の条件で、CrNからなる裏面導電膜をマグネトロンスパッタリング法により形成した。

（条件）：Crターゲット、Ar+N₂ガス雰囲気（Ar：N₂=90%：10%）、膜組成（Cr：90原子%、N：10原子%）、膜厚20nm

[0097] ガラス基板の裏面導電膜が形成された側と反対側の主表面上に、Mo膜／Si膜を周期的に積層することで多層反射膜を形成した。

[0098] 具体的には、MoターゲットとSiターゲットを使用し、イオンビームスパッタリング（Arを使用）により、基板上に、Mo膜及びSi膜を交互に積層した。Mo膜の厚みは、2.8nmである。Si膜の厚みは、4.2nmである。1周期のMo／Si膜の厚みは、7.0nmである。このようなMo／Si膜を、40周期積層し、最後にSi膜を4.0nmの膜厚で成膜し、多層反射膜を形成した。

[0099] 多層反射膜の上に、Ru化合物を含む保護膜を形成した。具体的には、RuNbターゲット（Ru：80原子%、Nb：20原子%）を使用し、Arガス雰囲気にて、DCマグネトロンスパッタリングにより、多層反射膜の上に、RuNb膜からなる保護膜を形成した。保護膜の厚みは、2.5nmで

あった。

[0100] 保護膜の上に、レーザ加工によって、基準マークを形成した。

レーザ加工の条件は、以下の通りであった。

レーザの種類：波長405nmの半導体レーザ

レーザの出力：20mW（連続波）

スポットサイズ：430nmφ

[0101] 基準マークの形状及び寸法は、以下の通りであった。

形状：略十字型

深さD：40nm

幅W：2μm

長さL：1mm

傾斜角θ：5.7度

[0102] 基準マークの断面を、透過型電子顕微鏡（TEM）によって撮影した。撮影によって得られた画像を、図7に示す。図7を見れば分かる通り、凹状の基準マークの底部には、多層反射膜に含まれる複数の膜のうち少なくとも一部の膜が収縮したシュリンク領域が形成されていた。また、基準マークの底部の中央部付近であって、シュリンク領域の上方には、多層反射膜に含まれる複数の膜のうち少なくとも一部の膜が互いに一体化したミキシング領域が形成されていた。シュリンク領域では、多層反射膜に含まれる1周期のMo/Si膜の厚みが、7.0nmから6.0nmに減少していた。ミキシング領域の厚さは、120nmであった。

[0103] 基準マークの表層を、EDX（エネルギー分散型X線分析）によって分析した。その結果、基準マークのシュリンク領域の表層には、保護膜に含まれている元素と同一の元素である、Ru及びNbが含まれていた。また、酸素（O）も検出されたため、基準マークの表層には、RuNbOが含まれていると考えられる。また、基準マークのミキシング領域の表層には、Ru、Nb、Si、Mo、及びOが含まれていたため、RuNbO、RuSi又はMoSi等が含まれていると考えられる。

- [0104] 欠陥検査装置（レーザーテック株式会社製、ABI）を用いて、多層反射膜付き基板の欠陥検査を行った。欠陥検査では、保護膜の上に凹状に形成された基準マークを基準として、欠陥の位置を特定した。その結果、欠陥の個数は、従来のFIB法によって基準マークを形成した場合よりも、減少していた。
- [0105] 多層反射膜付き基板の保護膜の上に吸収体膜を形成し、反射型マスクブランクを製造した。具体的には、TaBN（厚み56nm）とTaBO（厚み14nm）の積層膜からなる吸収体膜を、DCマグネトロンスパッタリングにより形成した。TaBN膜は、TaBターゲットを使用し、ArガスとN₂ガスの混合ガス雰囲気における反応性スパッタリングにより形成した。TaBO膜は、TaBターゲットを使用し、ArガスとO₂ガスの混合ガス雰囲気における反応性スパッタリングにより形成した。
- [0106] 吸収体膜に転写された凹状の基準マークを、電子線描画装置によって検出した。その結果、基準マークを検出可能であり、吸収体膜に転写された基準マークが、電子線描画装置によって検出可能な程度に十分なコントラストを有していることを確認することができた。
- [0107] 欠陥検査装置（レーザーテック株式会社製、M8350）を用いて、吸収体膜上の欠陥検査を行った。欠陥検査では、吸収体膜の上に凹状に転写された基準マークを基準として、欠陥の位置を特定した。その結果、欠陥の個数は、従来のFIB法によって基準マークを形成した場合よりも、減少していた。
- [0108] 上記で製造した反射型マスクブランクの吸収体膜上に、レジスト膜を形成した。電子線描画装置を用いて、欠陥検査によって得られた欠陥情報に基づいてレジスト膜にパターンを描画した。パターンを描画した後、所定の現像処理を行い、吸収体膜上にレジストパターンを形成した。
- [0109] レジストパターンをマスクとして、吸収体膜にパターンを形成した。具体的には、フッ素系ガス（CF₄ガス）により、上層のTaBO膜をドライエッチングした後、塩素系ガス（Cl₂ガス）により、下層のTaBN膜をドライエッチングした。

[0110] 吸収体膜パターン上に残ったレジストパターンを、熱硫酸で除去することで、実施例1に係る反射型マスクが得られた。こうして得られた反射型マスクを露光装置にセットし、レジスト膜を形成した半導体基板上へのパターン転写を行う場合、反射型マスク起因の転写パターンの欠陥も無く、良好なパターン転写を行うことができる。

[0111] (実施例2)

SiO_2 - TiO_2 系のガラス基板(6インチ角、厚さが6.35mm)を準備した。このガラス基板の端面を面取り加工、及び研削加工し、更に酸化セリウム砥粒を含む研磨液で粗研磨処理した。これらの処理を終えたガラス基板を両面研磨装置のキャリアにセットし、研磨液にコロイダルシリカ砥粒を含むアルカリ水溶液を用い、所定の研磨条件で精密研磨を行った。精密研磨終了後、ガラス基板に対し洗浄処理を行った。得られたガラス基板の主表面の表面粗さは、二乗平均平方根粗さ(RMS)で、0.10nm以下であった。得られたガラス基板の主表面の平坦度は、測定領域132mm×132mmにおいて、30nm以下であった。

[0112] 上記のガラス基板の裏面に、以下の条件で、CrNからなる裏面導電膜をマグネトロンスパッタリング法により形成した。

(条件): Crターゲット、Ar+N₂ガス雰囲気(Ar:N₂=90%:10%)、膜組成(Cr:90原子%、N:10原子%)、膜厚20nm

[0113] ガラス基板の裏面導電膜が形成された側と反対側の主表面上に、Mo膜/Si膜を周期的に積層することで多層反射膜を形成した。

[0114] 具体的には、MoターゲットとSiターゲットを使用し、イオンビームスパッタリング(Arを使用)により、基板上に、Mo膜及びSi膜を交互に積層した。Mo膜の厚みは、2.8nmである。Si膜の厚みは、4.2nmである。1周期のMo/Si膜の厚みは、7.0nmである。このようなMo/Si膜を、40周期積層し、最後にSi膜を4.0nmの膜厚で成膜し、多層反射膜を形成した。

[0115] 多層反射膜の上に、Ruを含む保護膜を形成した。具体的には、Ruター

ゲットを使用し、Arガス雰囲気にて、DCマグネトロンスパッタリングにより、多層反射膜の上に、Ru膜からなる保護膜を形成した。保護膜の厚みは、2.5 nmであった。

[0116] 保護膜の上に、レーザ加工によって、基準マークを形成した。

レーザ加工の条件は、以下の通りであった。

レーザの種類：波長405 nmの半導体レーザ

レーザの出力：20 mW（連続波）

スポットサイズ：430 nmφ

[0117] 基準マークの形状及び寸法は、以下の通りであった。

形状：略十字型

深さD：40 nm

幅W：2 μm

長さL：1 mm

傾斜角θ：5.7度

[0118] 基準マークの断面を、透過型電子顕微鏡（TEM）によって撮影した。その結果、凹状の基準マークの底部には、多層反射膜に含まれる複数の膜のうち少なくとも一部の膜が収縮したシュリンク領域が形成されていた。また、基準マークの底部の中央部付近であって、シュリンク領域の上方には、多層反射膜に含まれる複数の膜のうち少なくとも一部の膜が互いに一体化したミキシング領域が形成されていた。シュリンク領域では、多層反射膜に含まれる1周期のMo/Si膜の厚みが、7.0 nmから6.0 nmに減少していた。ミキシング領域の厚さは、120 nmであった。

[0119] 基準マークの表層を、EDX（エネルギー分散型X線分析）によって分析した。その結果、基準マークのシュリンク領域の表層には、保護膜に含まれている元素と同一の元素である、Ruが含まれていた。また、酸素（O）も検出されたため、基準マークの表層にはRuOが含まれていると考えられる。また、基準マークのミキシング領域の表層には、Ru、Si、Mo、及びOが含まれていたため、RuO、RuSi又はMoSi等が含まれていると

考えられる。

- [0120] 欠陥検査装置（レーザーテック株式会社製、ABI）を用いて、多層反射膜付き基板の欠陥検査を行った。欠陥検査では、保護膜の上に凹状に形成された基準マークを基準として、欠陥の位置を特定した。その結果、欠陥の個数は、従来のFIB法によって基準マークを形成した場合よりも、減少していた。
- [0121] 多層反射膜付き基板の保護膜の上に吸収体膜を形成し、反射型マスクブランクを製造した。具体的には、TaBN（厚み56nm）とTaBO（厚み14nm）の積層膜からなる吸収体膜を、DCマグネトロンスパッタリングにより形成した。TaBN膜は、TaBターゲットを使用し、ArガスとN₂ガスの混合ガス雰囲気における反応性スパッタリングにより形成した。TaBO膜は、TaBターゲットを使用し、ArガスとO₂ガスの混合ガス雰囲気における反応性スパッタリングにより形成した。
- [0122] 吸収体膜に転写された凹状の基準マークを、電子線描画装置によって検出した。その結果、基準マークを検出可能であり、吸収体膜に転写された基準マークが、電子線描画装置によって検出可能な程度に十分なコントラストを有していることを確認することができた。
- [0123] 欠陥検査装置（レーザーテック株式会社製、M8350）を用いて、吸収体膜上の欠陥検査を行った。欠陥検査では、吸収体膜の上に凹状に転写された基準マークを基準として、欠陥の位置を特定した。その結果、欠陥の個数は、従来のFIBによって基準マークを形成した場合よりも、減少していた。
- [0124] 上記で製造した反射型マスクブランクの吸収体膜上に、レジスト膜を形成した。電子線描画装置を用いて、欠陥検査によって得られた欠陥情報に基づいてレジスト膜にパターンを描画した。パターンを描画した後、所定の現像処理を行い、吸収体膜上にレジストパターンを形成した。
- [0125] レジストパターンをマスクとして、吸収体膜にパターンを形成した。具体的には、フッ素系ガス（CF₄ガス）により、上層のTaBO膜をドライエッチングした後、塩素系ガス（Cl₂ガス）により、下層のTaBN膜をドライ

エッチングした。

[0126] 吸収体膜パターン上に残ったレジストパターンを、熱硫酸で除去することで、実施例2に係る反射型マスクが得られた。こうして得られた反射型マスクを露光装置にセットし、レジスト膜を形成した半導体基板上へのパターン転写を行う場合、反射型マスク起因の転写パターンの欠陥も無く、良好なパターン転写を行うことができる。

[0127] (実施例3)

SiO_2 - TiO_2 系のガラス基板(6インチ角、厚さが6.35mm)を準備した。このガラス基板の端面を面取り加工、及び研削加工し、更に酸化セリウム砥粒を含む研磨液で粗研磨処理した。これらの処理を終えたガラス基板を両面研磨装置のキャリアにセットし、研磨液にコロイダルシリカ砥粒を含むアルカリ水溶液を用い、所定の研磨条件で精密研磨を行った。精密研磨終了後、ガラス基板に対し洗浄処理を行った。得られたガラス基板の主表面の表面粗さは、二乗平均平方根粗さ(RMS)で、0.10nm以下であった。得られたガラス基板の主表面の平坦度は、測定領域132mm×132mmにおいて、30nm以下であった。

[0128] 上記のガラス基板の裏面に、以下の条件で、CrNからなる裏面導電膜をマグネトロンスパッタリング法により形成した。

(条件): Crターゲット、Ar+N₂ガス雰囲気(Ar:N₂=90%:10%)、膜組成(Cr:90原子%、N:10原子%)、膜厚20nm

[0129] ガラス基板の裏面導電膜が形成された側と反対側の主表面上に、Mo膜/Si膜を周期的に積層することで多層反射膜を形成した。

[0130] 具体的には、MoターゲットとSiターゲットを使用し、イオンビームスパッタリング(Arを使用)により、基板上に、Mo膜及びSi膜を交互に積層した。Mo膜の厚みは、2.8nmである。Si膜の厚みは、4.2nmである。1周期のMo/Si膜の厚みは、7.0nmである。このようなMo/Si膜を、40周期積層し、最後にSi膜を4.0nmの膜厚で成膜し、多層反射膜を形成した。

- [0131] 多層反射膜の上に、Ru化合物を含む保護膜を形成した。具体的には、RuNbターゲット（Ru：80原子%、Nb：20原子%）を使用し、Arガス雰囲気にて、DCマグネトロンスパッタリングにより、多層反射膜の上に、RuNb膜からなる保護膜を形成した。保護膜の厚みは、2.5 nmであった。
- [0132] 保護膜の上に、レーザ加工によって、基準マークを形成した。
- レーザ加工の条件は、以下の通りであった。
- レーザの種類：波長405 nmの半導体レーザ
- レーザの出力：10 mW（連続波）
- スポットサイズ：430 nmφ
- [0133] 基準マークの形状及び寸法は、以下の通りであった。
- 形状：略十字型
- 深さD：38 nm
- 幅W：2 μm
- 長さL：1 mm
- 傾斜角θ：3.6度
- [0134] 基準マークの表層を、EDX（エネルギー分散型X線分析）によって分析した。その結果、基準マークの表層には、保護膜に含まれている元素と同一の元素である、Ru及びNbが含まれていた。
- [0135] 基準マークの断面を、透過型電子顕微鏡（TEM）によって撮影した。その結果、凹状の基準マークの底部には、多層反射膜に含まれる複数の膜のうち少なくとも一部の膜が収縮したシュリンク領域が形成されていた。しかし、実施例1及び実施例2とは異なり、シュリンク領域の上方には、ミキシング領域が形成されていなかった。シュリンク領域では、多層反射膜に含まれる1周期のMo/Si膜の厚みが、7.0 nmから6.2 nmに減少していた。
- [0136] 欠陥検査装置（レーザーテック株式会社製、ABI）を用いて、多層反射膜付き基板の欠陥検査を行った。欠陥検査では、保護膜の上に凹状に形成された

基準マークを基準として、欠陥の位置を特定した。その結果、欠陥の個数は、従来のFIB法によって基準マークを形成した場合よりも、減少していた。

- [0137] 多層反射膜付き基板の保護膜の上に吸収体膜を形成し、反射型マスクブランクを製造した。具体的には、TaBN（厚み56nm）とTaBO（厚み14nm）の積層膜からなる吸収体膜を、DCマグネトロンスパッタリングにより形成した。TaBN膜は、TaBターゲットを使用し、ArガスとN₂ガスの混合ガス雰囲気における反応性スパッタリングにより形成した。TaBO膜は、TaBターゲットを使用し、ArガスとO₂ガスの混合ガス雰囲気における反応性スパッタリングにより形成した。
- [0138] 吸収体膜に転写された凹状の基準マークを、電子線描画装置によって検出した。その結果、基準マークを検出可能であり、吸収体膜に転写された基準マークが、電子線描画装置によって検出可能な程度に十分なコントラストを有していることを確認することができた。
- [0139] 欠陥検査装置（レーザーテック株式会社製、M8350）を用いて、吸収体膜上の欠陥検査を行った。欠陥検査では、吸収体膜の上に凹状に転写された基準マークを基準として、欠陥の位置を特定した。その結果、欠陥の個数は、従来のFIB法によって基準マークを形成した場合よりも、減少していた。
- [0140] 上記で製造した反射型マスクブランクの吸収体膜上に、レジスト膜を形成した。電子線描画装置を用いて、欠陥検査によって得られた欠陥情報に基づいてレジスト膜にパターンを描画した。パターンを描画した後、所定の現像処理を行い、吸収体膜上にレジストパターンを形成した。
- [0141] レジストパターンをマスクとして、吸収体膜にパターンを形成した。具体的には、フッ素系ガス（CF₄ガス）により、上層のTaBO膜をドライエッチングした後、塩素系ガス（Cl₂ガス）により、下層のTaBN膜をドライエッチングした。
- [0142] 吸収体膜パターン上に残ったレジストパターンを、熱硫酸で除去することで、実施例3に係る反射型マスクが得られた。こうして得られた反射型マス

クを露光装置にセットし、レジスト膜を形成した半導体基板上へのパターン転写を行う場合、反射型マスク起因の転写パターンの欠陥も無く、良好なパターン転写を行うことができる。

[0143] (比較例 1)

SiO_2 - TiO_2 系のガラス基板(6インチ角、厚さが6.35mm)を準備した。このガラス基板の端面を面取り加工、及び研削加工し、更に酸化セリウム砥粒を含む研磨液で粗研磨処理した。これらの処理を終えたガラス基板を両面研磨装置のキャリアにセットし、研磨液にコロイダルシリカ砥粒を含むアルカリ水溶液を用い、所定の研磨条件で精密研磨を行った。精密研磨終了後、ガラス基板に対し洗浄処理を行った。得られたガラス基板の主表面の表面粗さは、二乗平均平方根粗さ(RMS)で、0.10nm以下であった。得られたガラス基板の主表面の平坦度は、測定領域132mm×132mmにおいて、30nm以下であった。

[0144] 上記のガラス基板の裏面に、以下の条件で、CrNからなる裏面導電膜をマグネトロンスパッタリング法により形成した。

(条件) : Crターゲット、Ar+N₂ガス雰囲気(Ar:N₂=90%:10%)、膜組成(Cr:90原子%、N:10原子%)、膜厚20nm

[0145] ガラス基板の裏面導電膜が形成された側と反対側の主表面上に、Mo膜/Si膜を周期的に積層することで多層反射膜を形成した。

[0146] 具体的には、MoターゲットとSiターゲットを使用し、イオンビームスパッタリング(Arを使用)により、基板上に、Mo膜及びSi膜を交互に積層した。Mo膜の厚みは、2.8nmである。Si膜の厚みは、4.2nmである。1周期のMo/Si膜の厚みは、7.0nmである。このようなMo/Si膜を、40周期積層し、最後にSi膜を4.0nmの膜厚で成膜し、多層反射膜を形成した。

[0147] 多層反射膜の上に、Ru化合物を含む保護膜を形成した。具体的には、RuNbターゲット(Ru:80原子%、Nb:20原子%)を使用し、Arガス雰囲気にて、DCマグネトロンスパッタリングにより、多層反射膜の上

に、RuNb膜からなる保護膜を形成した。保護膜の厚みは、2.5 nmであった。

[0148] 保護膜の上に、FIB法によって、基準マークを形成した。

FIBの条件は、以下の通りであった。

加速電圧：50 kV

ビーム電流値：20 pA

[0149] 基準マークの形状及び寸法は、以下の通りであった。

形状：略十字型

深さD：40 nm

幅W：2 μ m

長さL：1 mm

傾斜角 θ ：86度

[0150] 基準マークの表層を、EDX（エネルギー分散型X線分析）によって分析した。その結果、基準マークの表層には、保護膜に含まれている元素と同一の元素である、Ru及びNbが含まれておらず、Mo、及びSiが検出された。基準マークの表層には、保護膜が残存していないため、多層反射膜の材料が露出していたと考えられる。

[0151] 欠陥検査装置（レーザーテック株式会社製、ABI）を用いて、多層反射膜付き基板の欠陥検査を行った。欠陥検査では、保護膜の上に凹状に形成された基準マークを基準として、欠陥の位置を特定した。その結果、欠陥の個数は、実施例1～3よりも大幅に増加していた。基準マークをFIBによって加工した際に発生した塵によって、多層反射膜の表面が汚染されたことが原因であると推察される。また、基準マークを加工する時間が実施例1～3よりも大幅に増加した。

[0152] 多層反射膜付き基板の保護膜の上に吸収体膜を形成し、反射型マスクブランクを製造した。具体的には、TaBN（厚み56 nm）とTaBO（厚み14 nm）の積層膜からなる吸収体膜を、DCマグネトロンスパッタリングにより形成した。TaBN膜は、TaBターゲットを使用し、ArガスとN₂

ガスの混合ガス雰囲気における反応性スパッタリングにより形成した。T a B O膜は、T a Bターゲットを使用し、A rガスとO₂ガスの混合ガス雰囲気における反応性スパッタリングにより形成した。

[0153] 欠陥検査装置（レーザーテック株式会社製、M8350）を用いて、吸収体膜上の欠陥検査を行った。欠陥検査では、吸収体膜の上に凹状に転写された基準マークを基準として、欠陥の位置を特定した。その結果、欠陥の個数は、実施例1～3よりも大幅に増加していた。

[0154] 上記で製造した反射型マスクブランクの吸収体膜上に、レジスト膜を形成した。電子線描画装置を用いて、欠陥検査によって得られた欠陥情報に基づいてレジスト膜にパターンを描画した。パターンを描画した後、所定の現像処理を行い、吸収体膜上にレジストパターンを形成した。

[0155] レジストパターンをマスクとして、吸収体膜にパターンを形成した。具体的には、フッ素系ガス（C F₄ガス）により、上層のT a B O膜をドライエッチングした後、塩素系ガス（C l₂ガス）により、下層のT a B N膜をドライエッチングした。

[0156] 吸収体膜パターン上に残ったレジストパターンを、熱硫酸で除去することで、比較例1に係る反射型マスクが得られた。こうして得られた反射型マスクを露光装置にセットし、レジスト膜を形成した半導体基板上へのパターン転写を行う場合、反射型マスク起因の転写パターンの欠陥が実施例1～3よりも多くなるため、良好なパターン転写を行うことが困難である。

符号の説明

- [0157] 1 0 多層反射膜付き基板
1 2 基板
1 4 多層反射膜
1 8 保護膜
2 0 基準マーク
2 4 シュリンク領域
2 6 ミキシング領域

- 2 8 吸収体膜
- 3 0 反射型マスクブランク
- 3 2 レジスト膜
- 4 0 反射型マスク
- 5 0 パターン転写装置