

明 細 書

発明の名称：

反射型マスクブランク、反射型マスク、反射型マスクブランクの製造方法、及び反射型マスクの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、反射型マスクブランク、反射型マスク、反射型マスクブランクの製造方法、及び反射型マスクの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体デバイスの微細化に伴い、極端紫外線（EUV：Extreme Ultra-Violet）を用いた露光技術であるEUVリソグラフィー（EUVL）が開発されている。EUVとは、軟X線及び真空紫外線を含み、具体的には波長が0.2nm～100nm程度の光のことである。現時点では、13.5nm程度の波長のEUVが主に検討されている。

[0003] EUVLでは、反射型マスクが用いられる。反射型マスクは、例えば基板と多層反射膜と吸収膜とをこの順番で有する。多層反射膜は、EUV光を反射する。吸収膜は、EUV光を吸収する。吸収膜は、EUV光を吸収するだけでなく、EUV光の位相をシフトしてもよい。つまり、吸収膜は、位相シフト膜であってもよい。EUVLでは、吸収膜の開口パターンを半導体基板などの対象基板に転写する。転写することは、縮小して転写することを含む。

[0004] 反射型マスクは、基板を基準として多層反射膜とは反対側に導電膜を有する。導電膜は、例えば反射型マスクを露光装置の静電チャックに吸着するのに用いられる。特許文献1に記載の反射型マスクの導電膜は、大気雰囲気中で測定した静摩擦係数が0.25以上である。静摩擦係数が0.25以上であれば、静電チャックが高速で移動しても、反射型マスクの位置ずれを抑制することができる旨、記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2016／204051号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 露光装置の静電チャックは、反射型マスクのメンテナンス又は交換などを目的として、反射型マスクの吸着と、吸着の解除とを繰り返す。このとき、静電チャックが摩耗してしまう。その結果、パーティクルが発生することがあった。パーティクルは、静電チャックと反射型マスクの間に噛み込み、反射型マスクを変形させてしまう。その結果、EUVLの転写精度が悪化することがあった。

[0007] 本開示の一態様は、反射型マスクを静電吸着する静電チャックの摩耗を抑制する、技術を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の一態様に係る反射型マスクブランクは、基板と、EUV光を反射する多層反射膜と、EUV光を吸収する吸収膜と、をこの順番で有し、且つ前記基板を基準として前記多層反射膜とは反対側に導電膜を有する。前記導電膜は、ナノインデントで測定したヤング率が250GPa以下である。

発明の効果

[0009] 本開示の一態様によれば、反射型マスクを静電吸着する静電チャックの摩耗を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、一実施形態に係る反射型マスクブランクを示す断面図である。

[図2]図2は、一実施形態に係る反射型マスクブランクの製造方法を示すフローチャートである。

[図3]図3は、一実施形態に係る反射型マスクを示す断面図である。

[図4]図4は、一実施形態に係る反射型マスクの製造方法を示すフローチャートである。

[図5]図5（A）はS 2 0 1の一例を示す断面図であり、図5（B）はS 2 0 2の一例を示す断面図であり、図5（C）はS 2 0 3の一例を示す断面図である。

[図6]図6は、図3の反射型マスクで反射されるE U V光の一例を示す断面図である。

[図7]図7は、反射型マスクと静電チャックの一例を示す断面図である。

[図8]図8は、反射型マスクと静電チャックの別の一例を示す断面図である。

[図9]図9は、接触抵抗の測定に用いる電極の配置の一例を示す断面図である。

[図10]図10は、抵抗と電極間距離と接触抵抗の関係の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本開示を実施するための形態について図面を参照して説明する。各図面において同一の又は対応する構成には同一の符号を付し、説明を省略することがある。明細書中、数値範囲を示す「～」は、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。数値範囲は、四捨五入した範囲を含む。

[0012] 各図面において、X軸方向とY軸方向とZ軸方向は互いに直交する方向である。Z軸方向は、基板10の第1主面10aに対して垂直な方向である。X軸方向は、E U V光の入射面（入射光線と反射光線を含む面）に直交する方向である。図6に示すように、入射光線はZ軸負方向に向かうほどY軸正方向に傾斜し、反射光線はZ軸正方向に向かうほどY軸正方向に傾斜する。

[0013] 図1を参照して、一実施形態に係る反射型マスクブランク1について説明する。反射型マスクブランク1は、例えば、基板10と、多層反射膜11と、保護膜12と、吸収膜13と、ハードマスク膜14と、をこの順番で有する。多層反射膜11と、保護膜12と、吸収膜13と、ハードマスク膜14とは、この順番で、基板10の第1主面10aに形成される。多層反射膜11は、E U V光を反射する。保護膜12は、吸収膜13の加工時に第1エッ

チングガスから多層反射膜 11 を保護する。吸収膜 13 は、EUV 光を吸収する。吸収膜 13 は、EUV 光を吸収するだけでなく、EUV 光の位相をシフトしてもよい。つまり、吸収膜 13 は、位相シフト膜であってもよい。ハードマスク膜 14 は、吸収膜 13 の加工時に第 1 エッチングガスから吸収膜 13 の一部を保護する。

[0014] 反射型マスクブランク 1 は、基板 10 を基準として多層反射膜 11 とは反対側に、導電膜 15 を有する。つまり、反射型マスクブランク 1 は、導電膜 15 と、基板 10 と、多層反射膜 11 と、保護膜 12 と、吸収膜 13 と、ハードマスク膜 14 と、をこの順番で有してもよい。導電膜 15 は、基板 10 の第 2 主面 10b に形成される。第 2 主面 10b は、第 1 主面 10a とは反対向きの面である。導電膜 15 は、反射型マスク 2 を露光装置の静電チャックに吸着するのに用いられる。

[0015] 反射型マスクブランク 1 は、図 1 に図示しない機能膜を更に有してもよい。例えば、反射型マスクブランク 1 は、多層反射膜 11 と保護膜 12 の間に、不図示の拡散バリア膜を有してもよい。拡散バリア膜は、保護膜 12 に含まれる金属元素が多層反射膜 11 に拡散するのを抑制する。

[0016] 反射型マスクブランク 1 は、図示しないが、保護膜 12 と吸収膜 13 の間にバッファ膜を有してもよい。バッファ膜は、吸収膜 13 に開口パターン 13op を形成する第 1 エッチングガスから、保護膜 12 を保護する。バッファ膜は、吸収膜 13 よりも緩やかにエッチングされる。バッファ膜は、保護膜 12 とは異なり、最終的に吸収膜 13 の開口パターン 13op と同一の開口パターンを有することになる。

[0017] 次に、図 2 を参照して、一実施形態に係る反射型マスクブランク 1 の製造方法について説明する。反射型マスクブランク 1 の製造方法は、例えば、図 2 に示すステップ S101～S106 を有する。ステップ S101 では、基板 10 を準備する。ステップ S102 では、基板 10 の第 2 主面 10b に導電膜 15 を形成する。ステップ S103 では、基板 10 の第 1 主面 10a に多層反射膜 11 を形成する。ステップ S104 では、多層反射膜 11 の上に

保護膜 1 2 を形成する。ステップ S 1 0 5 では、保護膜 1 2 の上に吸収膜 1 3 を形成する。ステップ S 1 0 6 では、吸収膜 1 3 の上にハードマスク膜 1 4 を形成する。

[0018] なお、ステップ S 1 0 1 ～ S 1 0 6 の順番は、図 2 に示す順番には限定されない。例えば、ステップ S 1 0 2 と、ステップ S 1 0 3 ～ S 1 0 6 の順序は逆でもよい。また、反射型マスクブランク 1 の製造方法は、ステップ S 1 0 1 ～ S 1 0 6 の全てを有しなくてもよい。反射型マスクブランク 1 の製造方法は、図 2 に図示しない機能膜を形成するステップを更に有してもよい。

[0019] 次に、図 3 を参照して、一実施形態に係る反射型マスク 2 について説明する。反射型マスク 2 は、例えば、図 1 に示す反射型マスクブランク 1 を備え、吸収膜 1 3 に開口パターン 1 3 o p を含む。E U V L では、吸収膜 1 3 の開口パターン 1 3 o p を半導体基板などの対象基板に転写する。転写することは、縮小して転写することを含む。なお、図 1 に示すハードマスク膜 1 4 は、反射型マスク 2 に含まれない。

[0020] 次に、図 4 及び図 5 を参照して、一実施形態に係る反射型マスク 2 の製造方法について説明する。反射型マスク 2 の製造方法は、図 4 に示すステップ S 2 0 1 ～ S 2 0 4 を有する。ステップ S 2 0 1 では、図 5 (A) に示すように、反射型マスクブランク 1 を準備する。反射型マスクブランク 1 は、図 5 (A) に示すようにレジスト膜 1 6 を含む。レジスト膜 1 6 は、ハードマスク膜 1 4 の上に形成される。レジスト膜 1 6 には、吸収膜 1 3 に転写する予定の開口パターンが形成されている。

[0021] ステップ S 2 0 2 では、図 5 (B) に示すように、開口パターンを有するレジスト膜 1 6 を用いて、ハードマスク膜 1 4 を加工する。レジスト膜 1 6 の開口において、ハードマスク膜 1 4 が第 2 エッチングガスに曝され、第 2 エッチングガスがハードマスク膜 1 4 をエッチングする。ステップ S 2 0 2 の終了時に、レジスト膜 1 6 は残る。その結果、レジスト膜 1 6 の開口パターンがハードマスク膜 1 4 に転写される。

[0022] 第 2 エッチングガスは、レジスト膜 1 6 の材質とハードマスク膜 1 4 の材

質の組み合わせに応じて選択され、特に限定されないが、例えばフッ素系ガスを含む。フッ素系ガスは、例えば CF_4 ガス、 CHF_3 ガス、 C_2F_6 ガス、 C_3F_8 ガス、 C_4F_6 ガス、 C_4F_8 ガス、 CH_2F_2 ガス、 CHF_3 ガス、 C_3F_8 ガス、 F_2 ガス、 SF_6 ガス及び NF_3 ガスから選択される少なくとも1つを含む。第2エッチングガスは、フッ素系ガスに加えて、活性ガス又は不活性ガスを含んでもよい。活性ガスは、例えば O_2 ガス及び O_3 ガスから選択される少なくとも1つを含む。不活性ガスは、例えば N_2 ガス、 He ガス及び Ar ガスから選択される少なくとも1つを含む。第2エッチングガスは、プラズマ化したものであることが好ましい。

[0023] ステップS203では、図5(C)に示すように、開口パターンを有するハードマスク膜14を用いて、吸収膜13を加工する。ハードマスク膜14の開口において、吸収膜13が第1エッチングガスに曝され、第1エッチングガスが吸収膜13をエッチングする。ハードマスク膜14は、吸収膜13に比べて、第1エッチングガスに対する耐性が高い。ステップS203の終了時に、ハードマスク膜14は残る。その結果、ハードマスク膜14の開口パターンが吸収膜13に転写される。

[0024] 第1エッチングガスは、ハードマスク膜14の材質と吸収膜13の材質の組み合わせに応じて選択され、特に限定されないが、例えば塩素系ガスと酸素系ガスとを含む。塩素系ガスは、例えば Cl_2 ガス、 SiCl_4 ガス、 CHCl_3 ガス、 CCl_4 ガス及び BCl_3 ガスから選択される少なくとも1つを含む。酸素系ガスは、例えば O_2 ガス及び O_3 ガスから選択される少なくとも1つを含む。第1エッチングガスは、塩素系ガスと酸素系ガスに加えて、不活性ガスを含んでもよい。不活性ガスは、例えば N_2 ガス、 He ガス及び Ar ガスから選択される少なくとも1つを含む。第1エッチングガスは、プラズマ化したものであることが好ましい。

[0025] ステップS204では、図示しないが、ハードマスク膜14を除去する。ハードマスク膜14の除去には、例えば第3エッチングガスが用いられる。第3エッチングガスは、第2エッチングガスと同様に、例えばフッ素系ガス

を含む。第3エッチングガスは、プラズマ化したものであることが好ましい。ハードマスク膜14の除去には、薬液が用いられてもよい。

[0026] 次に、図1を再度参照して、基板10、多層反射膜11、保護膜12、吸収膜13、ハードマスク膜14、及び導電膜15について、この順番で説明する。

[0027] 基板10は、例えばガラス基板である。基板10の材質は、 TiO_2 を含有する石英ガラスが好ましい。石英ガラスは、一般的なソーダライムガラスに比べて、線膨張係数が小さく、温度変化による寸法変化が小さい。石英ガラスは、 SiO_2 を80質量%～95質量%、 TiO_2 を4質量%～17質量%含んでよい。 TiO_2 含有量が4質量%～17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。石英ガラスは、 SiO_2 及び TiO_2 以外の第三成分又は不純物を含有してもよい。なお、基板10の材質は、 β 石英固溶体を析出した結晶化ガラス、シリコン、又は金属等であってもよい。

[0028] 基板10は、第1主面10aと、第1主面10aとは反対向きの第2主面10bと、を有する。第1主面10aには、多層反射膜11などが形成される。平面視（Z軸方向視）にて基板10のサイズは、例えば縦152mm、横152mmである。縦寸法及び横寸法は、152mm以上であってもよい。第1主面10aと第2主面10bは、各々の中央に、例えば正方形の品質保証領域を有する。品質保証領域のサイズは、例えば縦142mm、横142mmである。縦寸法及び横寸法は、142mm以上であってもよい。第1主面10aの品質保証領域は、0.15nm以下の二乗平均平方根粗さ（ R_q ）と、100nm以下の平坦度と、を有することが好ましい。また、第1主面10aの品質保証領域は、位相欠陥を生じさせる欠点を有しないことが好ましい。

[0029] 多層反射膜11は、EUV光を反射する。多層反射膜11は、例えば高屈折率層と低屈折率層とを交互に積層したものである。高屈折率層の材質は例えばシリコン（Si）であり、低屈折率層の材質は例えばモリブデン（Mo

)であり、Mo/Si多層反射膜が用いられる。なお、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、多層反射膜11として使用可能である。

[0030] 多層反射膜11を構成する各層の膜厚及び層の繰り返し単位の数、各層の材質、及びEUV光に対する反射率に応じて適宜選択できる。多層反射膜11は、Mo/Si多層反射膜である場合、入射角 θ (図6参照)が 6° であるEUV光に対して60%以上の反射率を達成するには、膜厚 2.3 ± 0.1 nmのMo層と、膜厚 4.5 ± 0.1 nmのSi層とを繰り返し単位数が30以上60以下になるように積層すればよい。多層反射膜11は、入射角 θ が 6° であるEUV光に対して60%以上の反射率を有することが好ましい。反射率は、より好ましくは65%以上である。

[0031] 多層反射膜11を構成する各層の成膜方法は、例えば、DCスパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、又はイオンビームスパッタリング法などである。イオンビームスパッタリング法を用いてMo/Si多層反射膜を形成する場合、Mo層とSi層の各々の成膜条件の一例は下記の通りである。

<Si層の成膜条件>

ターゲット：Siターゲット、

スパッタガス：Arガス、

ガス圧： 1.3×10^{-2} Pa $\sim 2.7 \times 10^{-2}$ Pa、

イオン加速電圧：300 V ~ 1500 V、

成膜速度： 0.030 nm/sec ~ 0.300 nm/sec、

Si層の膜厚： 4.5 ± 0.1 nm、

<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： $1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa} \sim 2.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、
イオン加速電圧： $300 \text{ V} \sim 1500 \text{ V}$ 、
成膜速度： $0.030 \text{ nm/sec} \sim 0.300 \text{ nm/sec}$ 、
Mo層の膜厚： $2.3 \pm 0.1 \text{ nm}$ 、
＜Si層とMo層の繰り返し単位＞
繰り返し単位数： $30 \sim 60$ （好ましくは $40 \sim 50$ ）。

- [0032] 保護膜12は、多層反射膜11と吸収膜13の間に形成され、多層反射膜11を保護する。保護膜12は、吸収膜13の加工時、つまりステップS203において、第1エッチングガスから多層反射膜11を保護する。保護膜12は、第1エッチングガスに曝されても除去されずに、多層反射膜11の上に残る。
- [0033] 保護膜12は、例えばRu、Rh及びSiから選択される少なくとも1つの元素を含有する。保護膜12は、Rhを含有する場合、Rhのみを有してもよいが、Rh化合物を有してもよい。Rh化合物は、Rhに加えて、Ru、Nb、Mo、Ta、Ir、Pd、Zr、Y及びTiからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含有してもよい。
- [0034] Rh化合物は、Rhに加えて、N、O、C及びBからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含有してもよい。これらの元素は、保護膜12の第1エッチングガスに対する耐性を低下させてしまう反面、保護膜12の結晶性を低下させることで保護膜12の平滑性を向上する。Rh化合物が非結晶構造、又は微結晶構造を有する場合、Rh化合物のX線回折プロファイルは明瞭なピークを有しない。
- [0035] 保護膜12は、本実施形態では単層からなる単層膜であるが、下層及び上層を有する複層膜であってもよい。保護膜12の下層は、多層反射膜11の最上面に接触して形成された層である。保護膜12の上層は、吸収膜13の最下面に接触している。このように、保護膜12を複数層構造とすることで、所定の機能に優れた材料を各層に使用できるので、保護膜12全体の多機能化を図ることができる。

- [0036] 保護膜12の上層は、Ru及びRh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く、Rhを含むことがより好ましく、Rh化合物を含むことがさらに好ましい。保護膜12の下層は、Ru、Rh、Nb、Mo、Zr、Y及びSi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く、Ruを含むことがより好ましい。また、保護膜12の下層は、保護膜12の結晶性抑制のために、上記の少なくとも1つの元素に加えて、さらにC、N及びB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。保護膜12が複層膜である場合、下記の保護膜12の厚みとは複層膜の合計膜厚を意味する。なお、多層反射膜11と保護膜12の下層の間に、多層反射膜11に含まれる成分と保護膜12の下層に含まれる成分が混合し形成されたミキシング層が形成されてもよい。
- [0037] 保護膜12の厚みは、好ましくは1.0nm～4.0nmであり、より好ましくは2.0nm～3.5nmであり、さらに好ましくは2.5nm～3.0nmである。保護膜12の厚みが1.0nm以上であれば、エッチング耐性が良好である。また、保護膜12の厚みが4.0nm以下であれば、EUV光に対する反射率が良好である。
- [0038] 保護膜12の密度は、好ましくは10.0g/cm³～14.0g/cm³である。保護膜12の密度が10.0g/cm³以上であれば、エッチング耐性が良い。また、保護膜12の密度が14.0g/cm³以下であれば、EUV光に対する反射率の低下を抑制できる。
- [0039] 保護膜12の成膜方法は、例えば、DCスパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、又はイオンビームスパッタリング法などである。DCスパッタリング法を用いてRh膜を形成する場合、成膜条件の一例は下記の通りである。
- ＜Rh膜の成膜条件＞
- ターゲット：Rhターゲット、
- スパッタガス：Arガス、
- ガス圧：1.0×10⁻²Pa～1.0×10⁰Pa、

ターゲットの出力密度： $1.0\text{ W}/\text{cm}^2 \sim 8.5\text{ W}/\text{cm}^2$ 、
成膜速度： $0.020\text{ nm}/\text{sec} \sim 1.000\text{ nm}/\text{sec}$ 、
膜厚： $1\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ 。

- [0040] 吸収膜13は、EUV光を吸収する。吸収膜13は、開口パターン13opが形成される予定の膜である。開口パターン13opは、反射型マスクブランク1の製造工程では形成されずに、反射型マスク2の製造工程で形成される。吸収膜13は、EUV光を吸収するだけでなく、EUV光の位相をシフトしてもよい。つまり、吸収膜13は位相シフト膜であってもよい。位相シフト膜は、図6に示す第1EUV光L1に対して、第2EUV光L2の位相をシフトさせる。
- [0041] 第1EUV光L1は、吸収膜13で吸収されることなく吸収膜13の開口パターン13opを通過し、多層反射膜11で反射され、再び吸収膜13で吸収されることなく吸収膜13の開口パターン13opを通過した光である。第2EUV光L2は、吸収膜13に吸収されながら吸収膜13を透過し、多層反射膜11で反射され、再び吸収膜13に吸収されながら吸収膜13を透過した光である。
- [0042] 第1EUV光L1と第2EUV光L2の位相差（ ≥ 0 ）は、例えば $170^\circ \sim 250^\circ$ である。第1EUV光L1の位相が、第2EUV光L2の位相よりも、進んでいてもよいし、遅れていてもよい。吸収膜13は、第1EUV光L1と第2EUV光L2の干渉を利用して、転写像のコントラストを向上する。転写像は、吸収膜13の開口パターン13opを対象基板に転写した像である。
- [0043] EUVLでは、いわゆる射影効果（シャドーイング効果）が生じる。シャドーイング効果とは、EUV光の入射角 θ が 0° ではない（例えば 6° である）ことに起因して、開口パターン13opの側壁付近に、側壁によってEUV光を遮る領域が生じ、転写像の位置ずれ又は寸法ずれが生じることをいう。シャドーイング効果を低減するには、開口パターン13opの側壁の高さを低くすることが有効であり、吸収膜13の薄化が有効である。

- [0044] 吸収膜13の膜厚は、シャドーイング効果を低減すべく、例えば60nm以下であり、好ましくは50nm以下である。吸収膜13の膜厚は、第1EUV光L1と第2EUV光L2の位相差を確保すべく、好ましくは20nm以上であり、より好ましくは30nm以上である。
- [0045] 第1EUV光L1と第2EUV光L2の位相差を確保しつつ、シャドーイング効果を低減すべく吸収膜13の膜厚を小さくするには、吸収膜13の屈折率 n を小さくすることが有効である。また、第2EUV光L2に対する反射率を小さくするには、吸収膜13の消衰係数 k を大きくすることが有効である。このように、吸収膜13は、光学特性に優れていることが求められる。
- [0046] 吸収膜13は、Cr、Ta、Nb、Ir、Pt、Pd、Os、Re、Au及びRuから選択される少なくとも1つの金属元素を含むことが好ましい。これらの金属元素は、比較的小さな屈折率を有するので、位相差を確保しつつ、吸収膜13の膜厚を小さくできる。吸収膜13は、金属元素の化合物を含むことが好ましい。金属元素の化合物は、O、B、C及びN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。O、B、C及びNから選択される少なくとも1つの元素を添加することで、光学特性の低下を抑制しつつ結晶化を抑制でき、開口パターン13opのラフネスを小さくできる。
- [0047] 吸収膜13は、本実施形態では単層からなる単層膜であるが、下層及び上層を有する複層膜であってもよい。吸収膜13を構成する下層と上層は、この順番で保護膜12の上に形成される。吸収膜13の最上層は、保護膜12から最も遠い層である。吸収膜13の最上層は、Cr、Ta、Nb、Ir、Pt、Pd、Os、Re、Au及びRuから選択される少なくとも1つの金属元素を含むことが好ましく、金属元素の化合物を含むことがより好ましい。吸収膜13が複層膜である場合、吸収膜13の厚みとは複層膜の合計膜厚を意味する。
- [0048] 吸収膜13の成膜方法は、例えば、DCスパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、又はイオンビームスパッタリング法などである。スパッ

タガス中の N_2 ガスの含有量で、吸収膜13の窒素含有量を制御可能である。

[0049] 反応性スパッタリング法を用いてTa₂N膜を形成する場合、成膜条件の一例は下記の通りである。

＜Ta₂N膜の成膜条件＞

ターゲット：Taターゲット、

Taターゲットの出力密度：1.0W/cm²～8.5W/cm²、

スパッタガス：Arガスと N_2 ガスの混合ガス、

スパッタガス中の N_2 ガスの体積比($N_2/(Ar+N_2)$): 0.01～0.25、

ガス圧：1.0×10⁻²Pa～1.0×10⁰Pa、

Taターゲットの出力密度：1.0W/cm²～8.5W/cm²、

成膜速度：0.020nm/sec～0.060nm/sec、

膜厚：20nm～60nm。

[0050] ハードマスク膜14は、吸収膜13を基準として保護膜12とは反対側に形成され、吸収膜13に開口パターン13opを形成するのに用いられる。ハードマスク膜14は、レジスト膜16の薄膜化を可能にする。

[0051] ハードマスク膜14は、好ましくはAl、Hf、Y、Cr、Nb、Ti、Mo、Ta及びSiから選択される少なくとも1つの金属元素又は半金属元素を含む。ハードマスク膜14は、上記の金属元素又は半金属元素の化合物を含むことが好ましい。その化合物は、O、N、C及びB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。

[0052] ハードマスク膜14の膜厚は、好ましくは2nm以上30nm以下であり、より好ましくは2nm以上25nm以下であり、さらに好ましくは2nm以上10nm以下である。

[0053] ハードマスク膜14の成膜方法は、例えば、DCスパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、又はイオンビームスパッタリング法などである。

[0054] 導電膜15は、図7に示すように、基板10を基準として多層反射膜11

とは反対側に形成され、反射型マスク2を露光装置20の静電チャック21に吸着するのに用いられる。静電チャック21は、静電吸着力を発生させる電極22と、電極22が埋設された絶縁性のステージ23と、ステージ23から突出する絶縁性の複数のバール24とを有する。複数のバール24が導電膜15に接触する。複数のバール24は、それぞれ、本実施形態では円柱状であるが、先細り状の円錐状であってもよい。

[0055] 静電チャック21は、反射型マスク2のメンテナンス又は交換などを目的として、反射型マスク2の吸着と、吸着の解除とを繰り返す。このとき、静電チャック21のバール24が摩耗しないように、導電膜15はナノインデントで測定したヤング率が250 GPa以下であることが好ましい。

[0056] ナノインデントは、試料に対して準静的な押し込み試験を行い、試料の機械特性を取得する。ナノインデントは、特に限定されないが、例えばKLA社製のiMicroである。ヤング率は、例えば連続剛性測定法(CSM: Continuous Stiffness Measurement)を用いて算出する。ヤング率は、基板10の影響をできるだけ排除すべく、押し込み深さが導電膜15の膜厚の1/3であるときの値を採用する。

[0057] 導電膜15は、本実施形態では単層からなる単層膜であるが、図8に示すように下層15Aと上層15Bを有する複層膜であってもよい。導電膜15を構成する下層15Aと上層15Bは、この順番で基板10の上に形成される。下層15Aは、基板10に接する。上層15Bは、複数のバール24に接する。

[0058] なお、導電膜15の下層15Aは基板10に接していなくてもよく、導電膜15と基板10の間に別の機能膜が形成されてもよい。導電膜15は、下層15Aと上層15Bの間に中間層を有してもよい。

[0059] 導電膜15が複層膜である場合、導電膜15を構成する全ての層を基板10の上に形成した後で、導電膜15のヤング率をナノインデントで測定する。導電膜15が複層膜である場合も、基板10の影響をできるだけ排除すべく、押し込み深さが導電膜15の膜厚の1/3であるときのヤング率を採

用する。

- [0060] 導電膜15のナノインデンターで測定したヤング率が250 GPa以下であれば、導電膜15が十分に柔らかい。それゆえ、静電チャック21のバー24の摩耗を抑制でき、パーティクルの発生を抑制できる。パーティクルは、静電チャック21と反射型マスク2の間に噛み込み、反射型マスク2を変形させてしまう。その結果、EUVLの転写精度が悪化することがあった。本実施形態によれば、パーティクルの発生を抑制でき、EUVLの転写精度を向上できる。
- [0061] 導電膜15のナノインデンターで測定したヤング率は、好ましくは250 GPa以下であり、より好ましくは220 GPa以下であり、さらに好ましくは200 GPa以下である。なお、導電膜15のナノインデンターで測定したヤング率は、好ましくは100 GPa以上、より好ましくは120 GPa以上である。
- [0062] 導電膜15が単層膜である場合、導電性と安定性の観点から、導電膜15はCr及びTaから選択される少なくとも1つの金属元素を含むことが好ましい。導電膜15は、上記の金属元素の化合物を含むことが好ましい。その化合物は、N、O、C、B及びSiから選択される少なくとも1つの非金属元素を含むことが好ましい。その化合物におけるN、O、C、B及びSiの合計含有量は、30 at %以下であることが好ましい。
- [0063] 導電膜15における各元素の含有量は、X線光電子分光法（X-ray Photoelectron 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。導電膜15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15を基板10とは反対側の表面からエッチングしながら分析を行い、導電膜15の各層における各元素の含有量を分析する。
- [0064] 導電膜15が単層膜であり、導電膜15がTaとNを含む場合、Taの含有量は、70 at %以上が好ましく、75 at %以上がより好ましい。また

Taの含有量は、95at%以下が好ましく、90at%以下がより好ましく、85at%以下がさらに好ましい。

[0065] 導電膜15が単層膜であり、導電膜15がTaとBを含む場合、Taの含有量は、70at%以上が好ましく、75at%以上がより好ましく、80at%以上がさらに好ましい。またTaの含有量は、95at%以下が好ましく、90at%以下がより好ましく、85at%以下がさらに好ましい。

[0066] 導電膜15が単層膜であり、導電膜15がTaとBを含む場合、Bの含有量は、5at%以上が好ましく、10at%以上がより好ましく、15at%以上がさらに好ましい。またBの含有量は、30at%以下が好ましく、25at%以下がより好ましく、20at%以下がさらに好ましい。

[0067] 導電膜15が複層膜である場合、下層15Aは、導電性と安定性の観点から、Cr及びTaから選択される少なくとも1つの金属元素を含むことが好ましい。下層15Aは、上記の金属元素の化合物を含むことが好ましい。その化合物は、導電性と膜応力調整の観点から、N、C、B及びSiから選択される少なくとも1つの非金属元素を含むことが好ましい。これらの非金属元素の中でも、膜応力調整の観点から、Nが最も好ましい。膜応力を調整することで、反射型マスク2の反りを低減できる。下層15Aは、導電性の観点から、Oを実質的に含まないことが好ましい。下層15AのO含有量は0.1at%以下であることが好ましい。

[0068] 導電膜15が複層膜であり、下層15AがTaとNを含む場合、Taの含有量は、60at%以上が好ましく、65at%以上がより好ましく、70at%以上がさらに好ましい。またTaの含有量は、95at%以下が好ましく、90at%以下がより好ましく、85at%以下がさらに好ましく、80at%以下が特に好ましい。

[0069] 導電膜15が複層膜であり、下層15AがTaとNを含む場合、Nの含有量は、5at%以上が好ましく、10at%以上がより好ましく、15at%以上がさらに好ましく、20at%以上が特に好ましい。またNの含有量は、40at%以下が好ましく35at%以下がより好ましく、30at%

以下がさらに好ましい。

- [0070] 導電膜15が複層膜であり、下層15AがCrとNを含む場合、Crの含有量は、75at%以上が好ましく、80at%以上がより好ましく、85at%以上がさらに好ましい。またCrの含有量は、95at%以下が好ましく、93at%以下がより好ましい。
- [0071] 導電膜15が複層膜であり、下層15AがCrとNを含む場合、Nの含有量は、3at%以上が好ましく、5at%以上がより好ましく、7at%以上がさらに好ましい。またNの含有量は、25at%以下が好ましく、20at%以下がより好ましく、15at%以下がさらに好ましく、10at%以下が特に好ましい。
- [0072] 導電膜15が複層膜である場合、上層15Bは、下層15Aよりも柔らかい材料で形成されることが好ましく、硬度を下げるべく、O、B、Si及びCから選択される少なくとも1つの非金属元素を合計で5at%以上含むことが好ましい。これらの非金属元素の中でも、化学的な安定性の観点から、Oが最も好ましい。上記の非金属元素の合計含有量は、好ましくは5at%以上であり、より好ましくは10at%以上であり、さらに好ましくは20at%以上である。上記の非金属元素の合計含有量は、好ましくは60at%以下であり、より好ましくは55at%以下である。上層15Bは、柔らかさの観点から、Nを実質的に含まないことが好ましい。上層15BのN含有量は0.1at%以下であることが好ましい。
- [0073] 導電膜15が複層膜であり、上層15BがTaとOを含む場合、Taの含有量は、45at%以上が好ましく、50at%以上がより好ましく、55at%以上がさらに好ましい。またTaの含有量は、80at%以下が好ましく、75at%以下がより好ましく、70at%以下がさらに好ましく、65at%以下が特に好ましい。
- [0074] 導電膜15が複層膜であり、上層15BがTaとOを含む場合、Oの含有量は、20at%以上が好ましく、25at%以上がより好ましく、30at%以上がさらに好ましく、35at%以上がさらに好ましい。またOの含

有量は、55 at %以下が好ましく、50 at %以下がより好ましく、45 at %以下がさらに好ましい。

[0075] 導電膜15が複層膜であり、上層15BがCrとOを含む場合、Crの含有量は、65 at %以上が好ましく、70 at %以上がより好ましく、75 at %以上がさらに好ましい。またCrの含有量は、95 at %以下が好ましく、90 at %以下がより好ましく、85 at %以下がさらに好ましい。

[0076] 導電膜15が複層膜であり、上層15BがCrとOを含む場合、Oの含有量は、5 at %以上が好ましく、10 at %以上がより好ましく、15 at %以上がさらに好ましい。またOの含有量は、35 at %以下が好ましく、30 at %以下がより好ましく、25 at %以下がさらに好ましい。

[0077] 導電膜15が複層膜である場合、上層15Bは、上層15Bと下層15Aの接着性の観点から、Cr及びTaから選択される少なくとも1つの金属元素を含むことが好ましい。上層15Bと下層15Aは、同じ金属元素を含むことがより好ましい。例えば上層15Bと下層15Aの両方がCrを含むことがより好ましい。あるいは、上層15Bと下層15Aの両方がTaを含むことがより好ましい。上層15Bと下層15Aの両方がCrとTaを含んでもよい。

[0078] 導電膜15が複層膜である場合、上層15Bは、厚みが4 nm以上であることが好ましい。下層15Aに比べて柔らかい上層15Bの厚みが大きいほど、静電チャック21のパール24の摩耗を低減できる。上層15Bの厚みは、好ましくは4 nm以上であり、より好ましくは6 nm以上である。但し、上層15Bは下層15Aに比べて導電性が低い。そこで、上層15Bの厚みは、導電膜15の導電性の観点から、好ましくは50 nm以下であり、より好ましくは30 nm以下である。

[0079] 導電膜15の接触抵抗は、好ましくは $1000 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^2$ 以下であり、より好ましくは $500 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^2$ 以下であり、さらに好ましくは $300 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^2$ 以下である。

[0080] 導電膜15の接触抵抗は、図9に示すように、直径1.2 mmの5つの円

盤電極30A、30B、30C、30D、30Eを2.0mmピッチで直線上に並べ、電極間距離D1、D2、D3、D4ごとに抵抗を測定することで求める。D1は0.8mm、D2は2.8mm、D3は4.8mm、D4は6.8mmである。図10に示すように、最小二乗法で回帰直線を求める。回帰直線のモデル式は、図10に示す通りである。回帰直線の切片($2 \times R_c$)を2で除して、1つの円盤電極と導電膜15の接触面積(S)を掛ければ、接触抵抗(ρ_c)が得られる($\rho_c = R_c \times S$)。

[0081] 導電膜15の膜厚は、好ましくは50nm～400nmであり、より好ましくは70nm～350nmである。導電膜15が複層膜である場合、導電膜15の膜厚は、複層膜の合計厚みである。

[0082] 導電膜15の成膜方法は、例えば、DCスパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、又はイオンビームスパッタリング法などである。

[0083] [実施例]

以下、実験データについて説明する。例1～例6では、表1に示す成膜条件で導電膜15を基板10の上に形成した。例1～例3は実施例であり、例4～例6は比較例である。

[0084] 基板としては、 $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ 系のガラス基板(外形6インチ(152mm)角、厚さが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。

[0085] 例1では、表1に示すように、下層としてTa₂N膜をマグネトロンスパッタ法で成膜し、続いて上層としてTa₂O膜をマグネトロンスパッタ法で成膜した。Ta₂N膜とTa₂O膜のそれぞれの成膜条件は、下記の通りであった。

<Ta₂N膜の成膜条件>

ターゲット：Taターゲット、

スパッタガス：Arガスを81体積%、N₂ガスを19体積%含む混合ガス、

ガス圧力：0.23Pa、

投入電力密度：2.6 W/cm²。

<TaO膜の成膜条件>

ターゲット：Taターゲット、

スパッタガス：Arガスを40体積%、O₂ガスを60体積%含む混合ガス、

ガス圧力：0.05 Pa、

投入電力密度：2.7 W/cm²。

[0086] (導電膜組成)

形成した導電膜15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 Versa Probe」を用いた。分析によって求められた組成は後段の表1に示す。

[0087] (膜厚)

導電膜15の膜厚をXRR (X線反射率法：X-ray Reflectivity) で測定した。XRRの測定には、Rigaku社のSmart Lab HTPを用いた。X線源としては、CuK α 線を用い、管電圧は40 kV、管電流は30 mAとした。解析には付属のソフト (Global Fit) を用いた。

[0088] 例2～例6では、成膜条件を表1に示すように変更した以外、同じ条件で導電膜15を基板10の上に形成した。

[0089]

[表1]

	例1		例2	例3		例4	例5	例6
	複層		単層	下層	上層	単層	単層	単層
層構造	下層	上層						
膜種	TaN	TaO	TaB	CrN	CrO	CrN	TaN	TaB
膜厚	70	10	350	360	20	360	350	350
成膜条件	投入電力密度 [W/cm ²]	Ta	2.6	2.7	-	-	6.9	-
		Ta ₃ B ₂	-	-	-	-	-	6.9
		Cr	-	-	4.6	4.1	4.6	-
含有量 [at%]	ガス圧力[Pa]		0.23	0.05	0.1	0.1	0.13	0.12
			Ta	71	60	82	-	81
			Cr	-	-	-	91	80
			O	-	40	-	-	20
			B	-	-	18	-	-
			N	29	-	-	9	-
ヤング率[GPa]		161.4		179.5		247.6	258.7	261.5
汚染評価		○		○		○	×	×

[0090] 導電膜15の成膜後、耐摩耗試験によって汚染評価を行った。表1において、汚染評価が「○」であることは耐摩耗試験において下記レンズ表面にパーティクル及び傷が発生しなかったことを意味し、汚染評価が「×

ことは耐摩耗試験において下記レンズ表面にパーティクル及び傷の少なくともいずれかが発生したことを意味する。なお、耐摩耗試験は真空下で以下の通り行う。まず、ボール24を模擬するレンズ（曲率0.18cm、材質BK-7）を用意する。レンズは、その表面にTiN膜を有するものであった。次に、導電膜15を上向きにして基板10を振動ステージに設置した。次に、下向きのレンズと導電膜15が接触した状態で、振動ステージを振動させた。振動条件は、ストローク0.1mm、周波数14Hz、振動時間15時間であった。その後、前記レンズ表面の表面を光学顕微鏡でパーティクル及び傷の有無を観察し、耐摩耗性の評価を実施した。

[0091] 例1～例3は、例4～例6とは異なり、導電膜15のヤング率が250GPa以下であったので、耐摩耗試験においてレンズ表面の表面にパーティクル及び傷が観察されなかった。このことから、例1～例3は、例4～例6に比べて、静電チャック21のボール24の摩耗を抑制でき、パーティクルの発生を抑制できることが分かる。

[0092] 例1は、硬い下層（Ta₂N₅膜）の上に柔らかい上層Ta₂O₅膜を成膜したので、例5とは異なり、導電膜15のヤング率が250GPa以下であった。例3は、硬い下層（Cr₂N₃膜）の上に柔らかい上層Cr₂O₃膜を成膜したので、例4とは異なり、導電膜15のヤング率が250GPa以下であった。

[0093] 例2は、例6に比べて、導電膜15の成膜時にガス圧が高かったので、導電膜15のヤング率が250GPa以下であった。膜種が同じであっても、成膜時のガス圧が高ければ、導電膜15のヤング率を250GPa以下にできることが分かった。

[0094] 本願実施例では基板に導電膜を成膜した導電膜付き基板に対して動摩擦係数等を評価したが、導電膜を反射型マスクブランクの一部として成膜した場合も動摩擦係数等の評価結果は同様である。

[0095] 以上、本開示に係る反射型マスクブランク、反射型マスク、反射型マスクブランクの製造方法、及び反射型マスクの製造方法について説明したが、本開示は上記実施形態などに限定されない。特許請求の範囲に記載された範疇

内において、各種の変更、修正、置換、付加、削除、及び組み合わせが可能である。それらについても当然に本開示の技術的範囲に属する。

[0096] 本出願は、2023年11月29日に日本国特許庁に出願した特願2023-201163号に基づく優先権を主張するものであり、特願2023-201163号の全内容を本出願に援用する。

符号の説明

- [0097] 1 反射型マスクブランク
2 反射型マスク
10 基板
11 多層反射膜
13 吸収膜
15 導電膜

請求の範囲

- [請求項1] 基板と、E U V光を反射する多層反射膜と、E U V光を吸収する吸収膜と、をこの順番で有し、且つ前記基板を基準として前記多層反射膜とは反対側に導電膜を有する、反射型マスクブランクであって、
 前記導電膜は、ナノインデントで測定したヤング率が2 5 0 G P a以下である、反射型マスクブランク。
- [請求項2] 前記導電膜は導電性の下層と上層を有し、前記下層と前記上層はこの順番で前記基板の上に形成され、
 前記下層は、C r及びT aから選択される少なくとも1つの金属元素を含み、
 前記上層は、O、B、S i及びCから選択される少なくとも1つの非金属元素を合計で5 a t %以上含む、請求項1に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項3] 前記上層は、厚みが4 n m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4] 前記下層は、N、B、S i及びCから選択される少なくとも1つの非金属元素を含む、請求項2又は3に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項5] 前記上層は、C r及びT aから選択される少なくとも1つの金属元素を含む、請求項2に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項6] 前記導電膜の接触抵抗は、 $1\,000 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^2$ 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項7] 前記導電膜の膜厚は、5 0 n m～4 0 0 n mである、請求項1～3のいずれか1項に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項8] 請求項1～3のいずれか1項に記載の反射型マスクブランクを備え、
 前記吸収膜に開口パターンを含む、反射型マスク。
- [請求項9] 第1主面と前記第1主面とは反対向きの第2主面とを有する基板を準備することと、

前記基板の前記第 1 主面に、E U V 光を反射する多層反射膜と、E U V 光を吸収する吸収膜と、をこの順番で成膜することと、

前記基板の前記第 2 主面に、導電膜を成膜することと、
を有し、

前記導電膜は、ナノインデントで測定したヤング率が 2 5 0 G P a 以下である、反射型マスクブランクの製造方法。

[請求項10]

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の反射型マスクブランクを準備することと、

前記吸収膜に開口パターンを形成することと、
をこの順番で有する、反射型マスクの製造方法。