

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。

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] 反射型マスクブランクにおいては、更なる線幅の微細化を目的として、反射型マスクブランクの吸収体膜の多層反射膜側とは反対側に、ハードマスク膜が設けられる場合がある。

通常、吸収体膜のエッチングには、ドライエッチングが採用される場合が多いが、反射型マスクブランクがハードマスク膜を有すると、ハードマスク膜が吸収体膜をドライエッチングする際のマスクとして機能する。そうする

と、反射型マスクの製造工程において、フォトリソがドライエッチングマスクとして機能する必要があるため、吸収体膜のパターンに対応するパターンを形成するためのフォトリソの厚みを薄くでき、より微細な吸収体膜パターンの形成が可能になる。より微細な吸収体膜パターンを形成できれば、より微細なレジストパターンがウエハ上に形成できる。

[0006] このようなハードマスク膜を有する反射型マスクブランクとしては、例えば、特許文献1において、クロム、窒素および水素を含むハードマスク膜を有する反射型マスクブランクが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2012/105508号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 昨今、反射型マスクを用いて形成されるパターンのより一層の微細化が求められており、より微細な吸収体膜パターンを有する反射型マスクを形成できる反射型マスクブランクが求められていた。なお、以下、反射型マスクにおける吸収体膜パターンのことを単に「マスクパターン」ともいう。

本発明者らが特許文献1に記載の技術について検討したところ、昨今求められる微細なマスクパターンを形成しづらかった。また、反射型マスクを製造する際に、得られる反射型マスクの反射特性が劣化している場合が多かった。

[0009] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、反射型マスクを製造する際、微細なマスクパターンの形成が容易にでき、かつ、多層反射膜の反射特性の劣化が生じにくい、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、ハードマスク膜の耐薬液性、および、保護膜とハードマスク膜とのドライエッチング比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、

EUV光を反射する多層反射膜と、

保護膜と、

吸収体膜と、

ハードマスク膜とをこの順で有する反射型マスクブランクであって、

上記保護膜が、ロジウム、パラジウム、イリジウムおよび白金からなる群から選択される１種以上の元素を５０原子％超含み、

上記ハードマスク膜が、ルテニウムを含む、反射型マスクブランク。

〔２〕 上記ハードマスク膜が、ルテニウムのみからなるか、または、

上記ハードマスク膜が、ルテニウムと、ホウ素、炭素、窒素、酸素、チタン、クロム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、パラジウム、タンタルおよびイリジウムからなる群から選択される１種以上の元素とを含む、〔１〕に記載の反射型マスクブランク。

〔３〕 上記ハードマスク膜が、ルテニウムを５０～１００原子％含む、

〔１〕または〔２〕に記載の反射型マスクブランク。

〔４〕 上記ハードマスク膜の膜厚が、０．３～３０nmである、〔１〕

～〔３〕のいずれかに記載の反射型マスクブランク。

〔５〕 上記保護膜が、ホウ素、炭素、窒素、酸素、チタン、ジルコニウム、ニオブ、モリブデンおよびタンタルからなる群から選択される１種以上の元素をさらに含む、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の反射型マスクブランク。

〔６〕 上記保護膜と、上記多層反射膜との間に、中間膜をさらに有し、上記中間膜が、ルテニウムのみからなるか、または、上記中間膜が、ルテニ

ウムと、ホウ素、炭素、窒素、酸素、ケイ素、チタン、クロム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、パラジウムおよびタンタルからなる群から選択される１種以上の元素とを含む、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の反射型マスクブランク。

〔７〕 前記吸収体膜は、Ｔａ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ｉｒ、Ｒｅ、Ｎｂ、ＭｏおよびＣｒからなる群から選択される１種以上の金属を含む、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の反射型マスクブランク。

〔８〕 前記ハードマスク膜のドライエッチング速度（ ER_{HM} ）に対する前記吸収体膜のドライエッチング速度（ ER_{ABS} ）の比（ ER_{ABS}/ER_{HM} ）が、５０以上、１０００以下である、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の反射型マスクブランク。

〔９〕 前記保護膜のドライエッチング速度（ ER_{CAP} ）に対する前記ハードマスク膜のドライエッチング速度（ ER_{HM} ）の比（ ER_{HM}/ER_{CAP} ）が、３０以上、５００以下である、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の反射型マスクブランク。

〔１０〕 〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の反射型マスクブランクの上記吸収体膜をパターンニングして形成される吸収体膜パターンを有する、反射型マスク。

〔１１〕 〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の反射型マスクブランクの上記吸収体膜をパターンニングする工程を含む、反射型マスクの製造方法。

〔１２〕 基板上に、
ＥＵＶ光を反射する多層反射膜と、
中間膜と、
保護膜と、
吸収体膜と、
ハードマスク膜とをこの順に形成する、反射型マスクブランクの製造方法であって、
上記保護膜が、ロジウム、パラジウム、白金およびイリジウムからなる群

から選択される1種以上の元素を50原子%超含み、

上記ハードマスク膜が、ルテニウムを含み、

上記多層反射膜の形成の開始から、上記保護膜の形成の終了まで大気に曝露せずに連続して形成を実施する、反射型マスクブランクの製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、反射型マスクを製造する際、微細なマスクパターンの形成が容易にでき、かつ、多層反射膜の反射特性の劣化が生じにくい、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]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、EUV光を反射する多層反射

膜と、保護膜と、吸収体膜と、ハードマスク膜とをこの順で有する反射型マスクブランクであって、上記保護膜が、R h、P d、I rおよびP tからなる群から選択される１種以上の元素を５０原子％超含み、上記ハードマスク膜が、R uを含む。

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、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。

保護膜１６は、R h、P d、I rおよびP tからなる群から選択される１種以上の元素を５０原子％超含む。また、ハードマスク膜２０は、R uを含む。

なお、図１には図示していないが、反射型マスクブランク１０は、基板１２のハードマスク膜側とは反対側に、後述する裏面導電膜を有していてもよい。また、反射型マスクブランク１０は、保護膜１６と多層反射膜１４との間に、後述する中間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によって、反射型マスクを製造する際、微細なマスクパターンの形成が容易にでき、かつ、多層反射膜の反射特性の劣化が生じにくい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はハードマスク膜がR uを含むため、耐薬液性に優れる。ハードマスク膜が耐薬液性に優れると、ハードマスク膜上に形成したレジストパターンを剥離する際に用いられる薬液によってハードマスク膜の膜厚が減少しにくいため、ハードマスク膜の膜厚を薄くできる。そうすると、ハードマスク膜をパターニングする際のマスクとして機能するレジストパターンの膜厚も薄くできる。レジストパターンの膜厚が薄くなると、高精細なレジストパターンを形成しやすいため、微細なマスクパターンの形成が容易にできると考えられる。

また、反射型マスクの製造の際には、ハードマスク膜のパターンをマスクとして吸収体膜を保護膜が露出するまでパターン状にドライエッチングする場合が多い。吸収体膜をパターン状にドライエッチングした後、ハードマスク膜は除去されるが、ハードマスク膜の除去の際には、ドライエッチング処理を適用する場合が多く、この際、ハードマスク膜および保護膜がドライエッチング処理に曝される。ここで、Ruを含むハードマスク膜に対して、Rh、Pd、IrおよびPtからなる群から選択される1種以上の元素を50原子%超含む保護膜は、Ruを含むハードマスク膜に対してドライエッチングされにくく、Ruを含むハードマスク膜が選択的に除去されやすい。そうすると、保護膜が所定の膜厚で残存し、多層反射膜の保護機能を発揮できるため、多層反射膜の反射特性の劣化が生じにくいと考えられる。

[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、 0.15 nm 以下が好ましい。なお、表面粗さは、原子間力顕微鏡で測定でき、表面粗さは、 $JIS-B0601$ に基づく二乗平均平方根粗さ R_q として説明する。

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

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

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

[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/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S iターゲットを用いて、所定の膜厚のS i層を基板上に成膜する。その後、M oターゲットを用いて、所定の膜厚のM o層を成膜する。このS i層およびM o層を1周期として、30～60周期積層させることにより、M o／S i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が有する保護膜は、R h、P d、I rおよびP tからなる群から選択される1種以上の元素（以下、「第1特定元素」ともいう。）を50原子%超含む。

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役割を有する。また、ハードマスク膜の除去を行う際に、多層反射膜を保護する役割を有する。

なお、「第1特定元素を50原子%超含む」とは、第1特定元素として1種類の元素を含む場合は、その元素の含有量が、保護膜の全原子に対して50原子%超であることをいう。また、第1特定元素として2種以上の元素を含む場合は、その元素の合計含有量が、保護膜の全原子に対して50原子%超であることをいう。

[0026] 保護膜は、第1特定元素を50原子%超含んでいれば特に制限されないが、多層反射膜の反射特性の劣化がより生じにくい点で、少なくともR hを含むことが好ましく、R hを50原子%超含むことが好ましい。

保護膜は、上記第1特定元素のみからなってもよく、他の元素を含んでもよい。他の元素としては、S i、T i、N b、M o、R u、T a、および、Z rからなる群から選択される1種以上の元素が挙げられる。また、他の元素として、B、C、NおよびOからなる群から選択される1種以上の元素を含んでもよい。

[0027] 第1特定元素の含有量は、50原子%超であるが、多層反射膜の反射特性の劣化がより生じにくい点で、60原子%以上が好ましく、80原子%以上がより好ましく、90原子%以上が更に好ましい。保護膜は、第1特定元素

のみからなっているもよい。

保護膜に含まれる元素の種類およびその含有量は、X線光電子分光法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）によって得る。XPSによって、保護膜に含まれる元素の種類およびその含有量を測定する場合には、保護膜の基板側とは反対側に存在する層をスパッタリング等によって除去してから測定を実施する。

[0028] 保護膜の膜厚は、保護膜としての機能を果たする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。

保護膜の膜厚は、X線反射率法（XRR：X-ray Reflectometry）によって測定できる。

[0029] 保護膜は、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法等、公知の成膜方法を用いて成膜できる。マグネトロンスパッタリング法によりRh膜を成膜する場合、ターゲットとしてRhターゲットを用い、スパッタガスとしてArガスを使用して成膜することが好ましい。

[0030] [中間膜]

本発明の反射型マスクブランクは、保護膜と多層反射膜との間に、中間膜を有しているもよい。

中間膜は、上記保護膜とは別の層であり、保護膜とは異なる組成の材料から構成される。

中間膜を構成する材料としては、Ru、Rh、Pd、IrおよびPtからなる群から選択される1種以上の元素（以下、「第2特定元素」ともいう。）を含む材料が好ましい。なかでも、RuおよびRhからなる群から選択される1種以上の元素を含む材料が好ましく、Ruを含む材料が好ましい。

[0031] 中間膜は、上記第2特定元素のみからなっているもよく、他の元素を含んでいてもよい。他の元素としては、Si、Ti、Cr、Zr、Nb、Mo、PdおよびTaからなる群から選択される1種以上の元素が挙げられる。ま

た、他の元素として、B、C、NおよびOの少なくとも一方を含んでいてもよい。

中間膜が上記第2特定元素を含む場合、第2特定元素の含有量は、50原子%超が好ましく、60原子%以上がより好ましく、80原子%以上がさらに好ましく、90原子%以上が特に好ましい。中間膜は、第2特定元素のみからなっているもよい。

[0032] 中間膜の膜厚は、0.3～10nmが好ましく、0.5～6nmがより好ましく、1～5nmがさらに好ましい。

また、中間膜の膜厚と、保護膜の膜厚との合計が、上記保護膜の膜厚の好ましい範囲となるように調整することも好ましい。

[0033] なお、中間膜に含まれる元素の種類およびその含有量は、保護膜と同様の方法で測定できる。

また、中間膜の膜厚は、保護膜と同様の方法で測定できる。

[0034] [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EUV光と、吸収体膜でEUV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、EUV光を吸収してバイナリマスクとして機能してもよく、EUV光を反射しつつ多層反射膜からのEUV光と干渉してコントラストを生じせしめる位相シフトマスクとして機能してもよい。

[0035] 吸収体膜パターンをバイナリマスクとして用いる場合には、吸収体膜がEUV光を吸収し、EUV光の反射率が低い必要がある。具体的には、EUV光が吸収体膜の表面に照射された際の、波長13.5nm付近のEUV光の反射率の最大値は、2%以下が望ましい。

吸収体膜は、Ta、Ti、Sn、Ir、Re、Nb、Mo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坦度を高められる。また、吸収体膜の平滑性および平坦度が高くなると、吸収体膜パターンのエッジラフネスが小さくなり、吸収体膜パターンの寸法精度を高くできる。

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

[0036] 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、TaとNbとの合金、TaとReとの合金、TaとMoとの合金、Taと全原子に対して0.1～10原子%のRuと含有するTaRu合金、TaまたはTa-Nb合金と酸素とを含む酸化物、TaまたはTa合金と窒素とを含む窒化物、TaまたはTa合金と酸素と窒素とを含む酸窒化物等が例示される。なかでも、Taを含む材料がより好ましく、TaまたはTa合金の窒化物がさらに好ましい。

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、30～75 nmが好ましく、35～55 nmがより好ましい。

[0037] 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193～248 nm）を用いて吸収体膜パターン検査する際の反射防止膜であってもよい。

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。

[0038] 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。

[0039] [ハードマスク膜]

本発明の反射型マスクブランクが有するハードマスク膜は、Ruを含む。

ハードマスク膜は、Ruを含めば特に制限されないが、微細なマスクパターンの形成がより容易にでき、多層反射膜の反射特性の劣化がより生じにくい点で、Ruの含有量は、30原子%以上が好ましく、50原子%以上がより好ましく、70原子%以上がさらに好ましい。ハードマスク膜は、Ruのみからなっている点で、Ruの含有量の上限は、100原子%以下である。

なお、上記Ruのみからなるとは、Ruの含有量が99～100原子%である場合を指す。

ハードマスク膜は、Ru以外の元素を含んでいてもよい。ハードマスク膜に含まれるRu以外の元素としては、B、C、N、O、Ti、Cr、Zr、Nb、Mo、Pd、TaおよびIrからなる群から選択される1種以上の元素が挙げられる。ハードマスク膜が含むRu以外の元素としては、ハードマスク膜の結晶性が低くなりやすい点で、B、C、NおよびOからなる群から選択される1種以上の元素が好ましく、NおよびOからなる群から選択される1種以上の元素がより好ましい。

ハードマスク膜に含まれる元素の種類およびその含有量は、保護膜と同様の方法で測定できる。

[0040] ハードマスク膜の材料は、吸収体膜を構成する材料に対してドライエッチングされにくくなるように選択することが好ましい。上記好ましい材料を選択すると、ハードマスク膜が、吸収体膜を構成する材料に対してドライエ

チングされにくくしやすい。

ハードマスク膜のドライエッチング速度は、ハードマスク膜のドライエッチング速度 (ER_{HM}) に対する吸収体膜のドライエッチング速度 (ER_{ABS})、すなわち、 ER_{ABS}/ER_{HM} が、50以上となるようにすることが好ましく、100以上となるようにすることがより好ましく、150以上がさらに好ましい。上限は特に制限されないが、1000以下が好ましく、800以下がより好ましく、500以下がさらに好ましく、300以下が特に好ましい。

なお、上記ハードマスク膜のドライエッチング速度、および、吸収体膜のドライエッチング速度は、吸収体膜のドライエッチングに用いられるガスおよび条件でのエッチング速度とする。詳細な条件は、実施例に記載のとおりである。

[0041] 保護膜の材料は、ハードマスク膜を構成する材料に対してドライエッチングされにくくなるように選択することが好ましい。上記好ましい材料を選択すると、保護膜が、ハードマスク膜を構成する材料に対してドライエッチングされにくい。

保護膜のドライエッチング速度 (ER_{CAP}) に対するハードマスク膜のドライエッチング速度 (ER_{HM})、すなわち、 ER_{HM}/ER_{CAP} が、30以上となるようにすることが好ましく、40以上となるようにすることがより好ましく、50以上がさらに好ましく、60以上が特に好ましく、70以上が最も好ましい。 ER_{HM}/ER_{CAP} が30以上であることで、Ruを含むハードマスク膜に対してドライエッチングされにくく、Ruを含むハードマスク膜が選択的に除去されやすい。上限は特に制限されないが、500以下が好ましく、300以下がより好ましく、200以下はさらに好ましく、150以下が特に好ましい。

なお、上記ハードマスク膜のドライエッチング速度、および、吸収体膜のドライエッチング速度は、吸収体膜のドライエッチングに用いられるガスおよび条件でのエッチング速度とする。詳細な条件は、実施例に記載のとおり

である。

- [0042] 吸収体膜が反射防止膜を有する場合、ハードマスク膜の材料は、反射防止膜を構成する材料に対してドライエッチングされにくくなるように選択することが好ましい。上記好ましい材料を選択すると、ハードマスク膜が、反射防止膜を構成する材料に対してドライエッチングされにくい。

ハードマスク膜のドライエッチング速度は、ハードマスク膜のドライエッチング速度 (ER_{HM}) に対する反射防止膜のドライエッチング速度 (ER_{ARC})、すなわち、 ER_{ARC}/ER_{HM} が、5 以上となるようにすることが好ましく、7 以上となるようにすることがより好ましい。上限は特に制限されないが、500 以下が挙げられる。

なお、上記ハードマスク膜のドライエッチング速度、および、反射防止膜のドライエッチング速度は、反射防止膜のドライエッチングに用いられるガスおよび条件でのエッチング速度とする。詳細な条件は、実施例に記載のとおりである。

- [0043] ハードマスク膜の材料は、多層反射膜の反射特性の劣化がより生じにくい点で、保護膜を構成する材料に対してドライエッチングされやすくなるように選択することが好ましい。上記好ましい材料を選択すると、ハードマスク膜が、保護膜を構成する材料に対してドライエッチングされやすくしやすい。

ハードマスク膜のドライエッチング速度は、保護膜のドライエッチング速度 (ER_{CAP}) に対するハードマスク膜のドライエッチング速度 (ER_{HM})、すなわち、 ER_{HM}/ER_{CAP} が、10 以上となるようにすることが好ましく、30 以上となるようにすることがより好ましい。上限は特に制限されないが、1000 等が挙げられる。

なお、上記ハードマスク膜のドライエッチング速度、および、保護膜のドライエッチング速度は、ハードマスク膜のドライエッチングに用いられるガスおよび条件でのエッチング速度とする。詳細な条件は、実施例に記載のとおりである。

[0044] また、ハードマスク膜は、薬液に対する耐性が高いことが好ましい。具体的には、硫酸一過酸化水素水溶液（S P M）に対する耐性が高いことが好ましい。より具体的には、ハードマスク膜は、S P Mと接触しても膜厚が減少しないか、その減少量が少ないことが好ましい。

詳細な測定方法については、実施例に記載のとおりである。

[0045] ハードマスク膜の膜厚は、微細なマスクパターンの形成がより容易にできる点で、0.3～30 nmが好ましく、0.5～20 nmがより好ましく、1～10 nmが更に好ましく、1～5 nmが特に好ましい。

ハードマスク膜の膜厚は、保護膜と同様の方法で測定できる。

ハードマスク膜の膜厚は、上記エッチング速度の比に応じて設定できる。

[0046] ハードマスク膜の結晶性は、低いことが好ましく、アモルファスがより好ましい。

ハードマスク膜の結晶性は、X線回折（X R D : X - r a y D i f f r a c t i o n）法で回折チャートを得て、回折チャートを用いて算出される結晶子径が小さいことを指す。上記回折チャートにおいて、明瞭な回折ピークが観察されない場合には、ハードマスク膜は非晶質（アモルファス）であるといえる。

ハードマスク膜の結晶性の詳細な評価方法については、実施例に記載のとおりである。

ハードマスク膜の結晶性が低い場合、ハードマスク膜をエッチングする際に、エッチング領域と、非エッチング領域との境界線にがたつきが生じにくく、より微細なマスクパターンの形成が行える。上記境界線に生じるがたつきの程度は、エッジラフネスとも呼ばれる。

[0047] ハードマスク膜は、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、ハードマスク膜として、イオンビームスパッタリング法を用いてR u膜を形成する場合、R uターゲットを用い、A rイオンビームをR uターゲットに照射してスパッタリングを行い、ハードマスク膜を成膜できる。

[0048] [裏面導電膜]

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）に、裏面導電膜を有していてもよい。裏面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。

裏面導電膜は、シート抵抗値が低いことが好ましい。裏面導電膜のシート抵抗値は、例えば、 $200\Omega/\text{sq.}$ 以下が好ましく、 $100\Omega/\text{sq.}$ 以下がより好ましい。

裏面導電膜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、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、Si、Mo、Cr、CrON、または、TaSiからなるコーティングを適用できる。また、裏面導電膜の構成材料は、Crと、B、N、O、およびCからなる群から選択される1種以上とを含むCr化合物、または、Taと、B、N、O、およびCからなる群から選択される1種以上とを含むTa化合物であってもよい。

裏面導電膜の厚さは、 $10\sim1000\text{nm}$ が好ましく、 $10\sim400\text{nm}$ がより好ましい。

また、裏面導電膜は、反射型マスクブランクの第2主面側の応力調整の機能を備えていてもよい。すなわち、裏面導電膜は、第1主面側に形成された各種膜からの応力とバランスをとって、反射型マスクブランクを平坦にするように調整できる。

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

[0049] <反射型マスクブランクの製造方法>

反射型マスクブランクが有する各膜の形成方法は上述したとおりである。

本発明の反射型マスクブランクは、基板上に、上記各膜を順に形成して製造できる。

具体的には、本発明の反射型マスクブランクの製造方法としては、基板上に多層反射膜を形成し、多層反射膜上に保護膜を形成し、保護膜上に吸収体膜を形成し、吸収体膜上にハードマスク膜を形成する方法が挙げられる。また、本発明の反射型マスクブランクの製造方法は、上記以外の膜の製造手順を含んでいてもよい。例えば、多層反射膜を形成した後、多層反射膜上に上記中間膜を形成し、中間膜上に保護膜を形成してもよい。

なお、上述したように保護膜は、R h、P d、I rおよびP t からの群から選択される1種以上の元素を50原子%超含み、ハードマスク膜は、R uを含む。

ここで、多層反射膜を形成した後、多層反射膜上に上記中間膜を形成し、中間膜上に保護膜を形成する場合、中間膜の形成の開始から、保護膜の形成の終了まで、大気に曝露せずに連続して形成を実施することが好ましい。大気に晒すことなく連続して成膜することで、反射率の低下の原因となりうる酸化物の形成を抑制することができる。さらに、多層反射膜の形成の開始から、保護膜の形成の終了まで大気に曝露せずに連続して形成を実施することも好ましい。

[0050] <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2を参照しながら説明する。

[0051] 図2の(a)は、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2の(a)のレジストパターン40をマスクとして、ハードマ

スク膜20をエッチングし、ハードマスク膜をレジストパターン40に対応する形状にパターニングする。次いで、レジストパターン40を除去して、図2の(b)に示す積層体を得る。

ハードマスク膜20のエッチングは、公知の方法で行えばよく、例えば、酸素を含むガスによるドライエッチングする方法が挙げられる。

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

本発明において、ハードマスク膜20は、薬液に対する耐性が高く、上記洗浄液によって膜厚が減少しにくい。

[0052] 次に、図2の(b)に示すパターン状のハードマスク膜20をマスクとして、吸収体膜18をエッチングしてパターニングして、図2の(c)に示す吸収体膜パターン18ptを有する積層体を得る。図2の(c)に示す積層体においては、保護膜16が露出している。

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

[0053] 続いて、図2の(c)に示す積層体から、ハードマスク膜20を除去し、図2の(d)に示す積層体を得る。ハードマスク膜20の除去方法は、上記ハードマスク膜20のエッチング方法と同様の方法で行うことができる。

なお、ハードマスク膜20の除去を行う際、ハードマスク膜20だけでなく、保護膜16もハードマスク膜20の除去処理に曝される。本発明において、保護膜16は、ハードマスク膜20に対してエッチングされにくく、ハードマスク膜20が選択的に除去され、多層反射膜14が変質しにくい。

[0054] 次いで、図2の(e)に示すように、図2の(d)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41を形成し、図2の(e)のレジストパターン41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 1 2 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 4 1 を除去し、図 2 の (f) に示す反射型マスクを得る。

[0055] 本発明の反射型マスクブランクの吸収体膜をパター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

[0056] 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 ～ 6 は実施例であり、例 7 ～ 例 9 は比較例である。

[0057] < 例 1 >

まず、代表的に例 1 の反射型マスクブランクを得た手順について説明する。

[0058] [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（152 mm）角、厚さ 6.3 mm）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 67 GPa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 0.15 nm 以下の二乗平均粗さ（RMS）と、100 nm 以下の平坦度とを有していた。基板の第 2 主面には、マグネトロンスパッタリング法を用いて厚さ 100 nm の Cr 膜を成膜した。Cr 膜のシート抵抗は $100 \Omega / \text{sq.}$ であった。

[0059] [多層反射膜]

次に、基板の第 1 主面に対して多層反射膜として、Mo/Si 多層反射膜を形成した。Mo/Si 多層反射膜は、イオンビームスパッタリング法を用いて Si 膜（膜厚 4.5 nm）と Mo 膜（膜厚 2.3 nm）を成膜することを 40 回繰り返し、40 回目の Mo 膜を形成した後、さらに Si 膜（膜厚 4

、5 nm) を形成して得た。Mo/Si 多層反射膜の合計膜厚は276.5 nm ((4.5 nm+2.3 nm) ×40+4.5 nm) であった。

[0060] [保護膜]

多層反射膜上に保護膜として、Rh膜(膜厚2.5 nm)をイオンビームスパッタリング法により形成した。

[0061] [吸収体膜および反射防止膜]

保護膜の上に、マグネトロンスパッタリング法により、吸収膜を形成した。

吸収膜は、Ta₂N膜とし、Taターゲットを用いて、Ar、Kr、およびN₂の混合ガス(Ar=67体積%、Kr=17体積%、N₂=16体積%) 雰囲気下で、マグネトロンスパッタリングを実施した。成膜速度は7.7 nm/minとした。吸収膜の膜厚は、75 nmとした。

[0062] 吸収体膜の上に、マグネトロンスパッタリング法により、反射防止膜を形成した。低反射膜は、Ta₂O₅膜とし、Taターゲットを用いて、Ar、O₂、およびN₂の混合ガス(Ar=60体積%、O₂=30体積%、N₂=10体積%) 雰囲気下で、マグネトロンスパッタリングを実施した。成膜速度は1.32 nm/minとした。反射防止膜の膜厚は、5 nmとした。

[0063] [ハードマスク膜]

反射防止膜の上に、イオンビームスパッタリング法によりハードマスク膜を形成した。ハードマスク膜は、Ru膜とし、Ru膜の成膜条件は、以下のとおりとした。

ターゲット：Ruターゲット

スパッタガス：Arガス(Ar：100体積%)

電圧：500 V

成膜速度：0.023 nm/sec

膜厚：2.5 nm

[0064] 以上の手順で、例1の反射型マスクブランクを得た。

例2～8は、上記例1の反射型マスクブランクを得る手順と異なる点のみ

を記載する。

[0065] <例2>

例2の反射型マスクブランクは、ハードマスク膜をRuN膜とし、その成膜条件を以下のように変更した以外は、例1の反射型マスクブランクと同様の手順で得た。

ターゲット：Ruターゲット

スパッタガス：ArおよびN₂の混合ガス（Ar：75体積%、N₂：25体積%）

電圧：500V

成膜速度：0.023nm/sec

膜厚：2.5nm

[0066] <例3>

例3の反射型マスクブランクは、ハードマスク膜をRuON膜とし、その成膜条件を以下のように変更した以外は、例1の反射型マスクブランクと同様の手順で得た。

ターゲット：Ruターゲット

スパッタガス：Ar、O₂およびN₂の混合ガス（Ar：60体積%、O₂：20体積%、N₂：20体積%）

電圧：500V

成膜速度：0.023nm/sec

膜厚：2.5nm

[0067] <例4>

例4の反射型マスクブランクは、保護膜の形成前に、多層反射膜上に中間膜を形成し、保護膜を中間膜上に形成した以外は、例1の反射型マスクブランクと同様の手順で得た。

中間膜は、Ru膜とし、Ru膜（膜厚0.9nm）は、イオンビームスパッタリング法により形成した。形成したRu膜の上に、Rh膜（膜厚1.6nm）をイオンビームスパッタリング法により形成した。なお、Ru膜の成

膜開始から R h 膜成膜終了まで、大気開放せずに成膜した。

[0068] <例 5>

例 5 の反射型マスクブランクは、保護膜の形成前に、多層反射膜上に中間膜を形成し、保護膜を中間膜上に形成した以外は、例 2 の反射型マスクブランクと同様の手順で得た。

中間膜は、R u 膜とし、R u 膜（膜厚 0.9 nm）は、イオンビームスパッタリング法により形成した。形成した R u 膜の上に、R h 膜（膜厚 1.6 nm）をイオンビームスパッタリング法により形成した。なお、R u 膜の成膜開始から R h 膜成膜終了まで、大気開放せずに成膜した。

[0069] <例 6>

例 5 の反射型マスクブランクは、保護膜の形成前に、多層反射膜上に中間膜を形成し、保護膜を中間膜上に形成した以外は、例 3 の反射型マスクブランクと同様の手順で得た。

中間膜は、R u 膜とし、R u 膜（膜厚 0.9 nm）は、イオンビームスパッタリング法により形成した。形成した R u 膜の上に、R h 膜（膜厚 1.6 nm）をイオンビームスパッタリング法により形成した。なお、R u 膜の成膜開始から R h 膜成膜終了まで、大気開放せずに成膜した。

[0070] <例 7>

例 7 の反射型マスクブランクは、保護膜を R u 膜とし、ハードマスク膜を C r O 膜とした以外は、例 1 の反射型マスクブランクと同様にして反射型マスクブランクを得た。

具体的には、例 7 の反射型マスクブランクにおいて、多層反射膜上に保護膜として、R u 膜（膜厚 2.5 nm）をイオンビームスパッタリング法により形成した。

また、ハードマスク膜は、以下の条件で形成した。

ターゲット：C r ターゲット

スパッタガス：A r とおよび O₂ 混合ガス（A r：35 体積%、O₂：65 体積%、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：4.1 W/cm²

成膜速度：0.250 nm/sec

ターゲットと基板間距離：300 mm

膜厚：10 nm

[0071] <例8>

例8の反射型マスクブランクは、ハードマスク膜をRu膜とし、その成膜条件を以下のように変更した以外は、例7の反射型マスクブランクと同様の手順で得た。

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：500 V

成膜速度：0.023 nm/sec

膜厚：2.5 nm

[0072] <例9>

例9の反射型マスクブランクは、保護膜の形成前に、多層反射膜上に中間膜を形成し、保護膜を中間膜上に形成した以外は、例7の反射型マスクブランクと同様の手順で得た。

中間膜は、Ru膜とし、Ru膜（膜厚0.9 nm）は、イオンビームスパッタリング法により形成した。形成したRu膜の上に、Rh膜（膜厚1.6 nm）をイオンビームスパッタリング法により形成した。なお、Ru膜の成膜開始からRh膜成膜終了まで、大気開放せずに成膜した。

[0073] <評価方法および評価基準>

[薬液耐性]

反射型マスクブランクの薬液耐性は、以下の手順で評価した。

まず、反射型マスクブランクを下記条件で薬液に浸漬した後、XRRでハードマスク膜の膜厚変化を測定した。薬液に浸漬する条件は下記のとおりとした。

薬液：硫酸－過酸化水素水溶液（濃硫酸75体積%、過酸化水素水25体

積%)

濃硫酸：硫酸 96 体積%、水 4 体積%、

過酸化水素水：過酸化水素 30～35 体積%、水 65～70 体積%、

エッチング液の温度：100℃、

浸漬時間：20分

薬液浸漬前に対する薬液浸漬後のハードマスク膜の膜厚の減少量（浸漬前の膜厚－浸漬後の膜厚）が0.1nm未満の場合を「A」、0.1nm超の場合を「B」とした。

なお、ハードマスク膜の膜厚は、RIGAKU社製Smart Labで測定して得られるものを採用する。また、以下のドライエッチングレートの測定においても、ハードマスク膜等の膜厚は、同様の方法で測定する。

[0074] [ドライエッチングレート比（吸収体膜／ハードマスク膜）]

ハードマスク膜のドライエッチング速度（ ER_{HM1} ）と、吸収体膜のドライエッチング速度（ ER_{ABS} ）とを算出し、ハードマスク膜のドライエッチング速度に対する吸収体膜のドライエッチング速度の比（ ER_{ABS}/ER_{HM1} ）を算出した。

具体的には、以下の条件で上記基板上にモデル膜として形成したハードマスク膜および吸収体膜に対してドライエッチングを行い、ハードマスク膜の膜厚、および、吸収体膜の膜厚変化から、それぞれエッチング速度（ドライエッチングレート）を算出した。得られたエッチング速度から、ドライエッチングレート比（ ER_{ABS}/ER_{HM1} ）を算出した。

ドライエッチングは、誘導結合プラズマ（ICP：Inductively Coupled Plasma）エッチング装置を用い、以下の条件で行った。

ICPアンテナバイアス出力：500W

基板バイアス出力：15W

エッチングガス： Cl_2 ガス

Cl_2 ガスの流量：60sccm

エッチング圧力： $6.6 \times 10^{-1} \text{ Pa}$

なお、「sccm」は、「Standard Cubic Centimeter per Minute」の略であり、1気圧（1013.25 hPa）、0℃における体積の値に換算した、1分あたりの気体の流量（ $\text{cm}^3/\text{分}$ ）を表す。

$ER_{\text{ABS}}/ER_{\text{HM1}}$ が50以上の場合を「A」、50未満の場合を「B」とした。

[0075] [ドライエッチングレート比（反射防止膜／ハードマスク膜）]

ハードマスク膜のドライエッチング速度（ ER_{HM2} ）と、反射防止膜のドライエッチング速度（ ER_{ARC} ）とを算出し、ハードマスク膜のドライエッチング速度に対する吸収体膜のドライエッチング速度の比（ $ER_{\text{ARC}}/ER_{\text{HM2}}$ ）を算出した。

具体的には、以下の条件で上記基板上にモデル膜として形成したハードマスク膜および反射防止膜に対してドライエッチングを行い、ハードマスク膜の膜厚、および、反射防止膜の膜厚変化から、それぞれエッチング速度（ドライエッチングレート）を算出した。得られたエッチング速度から、ドライエッチングレート比（ $ER_{\text{ARC}}/ER_{\text{HM2}}$ ）を算出した。

ドライエッチングは、ICPエッチング装置を用い、以下の条件で行った。

ICPアンテナバイアス出力：1200W

基板バイアス出力：50W

エッチングガス： CF_4 ガス

CF_4 ガスの流量：60 sccm

エッチング圧力： $4.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$

$ER_{\text{ARC}}/ER_{\text{HM2}}$ が5以上の場合を「A」、5未満の場合を「B」とした。

[0076] [ドライエッチングレート比（ハードマスク膜／保護膜）]

保護膜のドライエッチング速度（ ER_{CAP} ）と、ハードマスク膜のドライエ

エッチング速度 (ER_{HM3}) を算出し、保護膜のドライエッチング速度に対するハードマスク膜のドライエッチング速度の比 (ER_{HM3}/ER_{CAP}) を算出した。

具体的には、以下の条件で上記基板上にモデル膜として形成したハードマスク膜および保護膜に対してドライエッチングを行い、ハードマスク膜の膜厚、および、保護膜の膜厚変化から、それぞれエッチング速度 (ドライエッチングレート) を算出した。得られたエッチング速度から、ドライエッチングレート比 (ER_{HM3}/ER_{CAP}) を算出した。

ドライエッチングは、ICPエッチング装置を用い、以下の条件で行った。

ICPアンテナバイアス出力：700W

基板バイアス出力：10W

エッチングガス： Cl_2 ガスと O_2 ガスの混合ガス

Cl_2 ガスの流量：72 sccm

O_2 ガスの流量：18 sccm

エッチング圧力：1.0×10⁰Pa

ER_{HM3}/ER_{CAP} が1.0以上の場合を「A」、1.0未満の場合を「B」とした。

[0077] [ハードマスク膜の結晶性]

ハードマスク膜の結晶性は、リガク社製X線回折分析装置 (MiniFlex II) を用いて回折チャートを得て評価した。表1に示すFWHMは、 2θ が35°～60°の範囲において最も強度の高いピークの半値全幅 (Full Width at Half Maximum) である。結晶子サイズは、シェラーの式 (Scherrer's equation) を用いてFWHM等から算出した。

なお、下記表では、FWHM (半値幅) が3.0以上の場合を「A」、0.5以上3.0未満の場合を「B」、0.5未満の場合を「C」とした。

[0078] <結果>

各反射型マスクブランクの構成、各測定結果、および、評価結果を表に示す。

[0079]

[表1]

表1	構成				エッチングレート比				薬液耐性		結晶性			
	吸収体膜	反射防止膜	中間膜	保護膜	ハードマ スク膜	吸収体膜/ハー ドマスク膜		ハードマスク膜/ 保護膜		反射防止膜/ ハードマスク膜	SPM	半値幅 (deg.)	結晶子 サイズ (nm)	評価
						値	評価	値	評価					
例1	TaN	TaON	—	Rh	Ru	205.3	79.0	A	22.3		A	0.4	224	C
例2	TaN	TaON	—	Rh	RuN	205.3	79.0	A	22.3		A	1.0	94	B
例3	TaN	TaON	—	Rh	RuON	86.8	132.3	A	7.7		A	5.7	16	A
例4	TaN	TaON	Ru	Rh	Ru	205.3	79.0	A	22.3		A	0.4	224	C
例5	TaN	TaON	Ru	Rh	RuN	205.3	79.0	A	22.3		A	1.0	94	B
例6	TaN	TaON	Ru	Rh	RuON	86.8	132.3	A	7.7		A	5.7	16	A
例7	TaN	TaON	—	Ru	CrO	20.5	1.4	B	53.0		B	—	—	—
例8	TaN	TaON	—	Ru	Ru	205.0	1.0	B	22.3		A	0.4	224	C
例9	TaN	TaON	Ru	Rh	CrO	20.5	111	A	53.0		B	—	—	—

[0080] 表1に示す結果から、保護膜がRh、Pd、IrおよびPtからなる群から選択される1種以上の元素を50原子%超含む保護膜でない例7および8においては、保護膜に対してハードマスク膜を選択的に除去できず、作製される反射型マスクにおいて、多層反射膜の反射特性の劣化が生じやすい。

また、表1に示す結果から、ハードマスク膜がRuを含まない例7、9は、ハードマスク膜の薬液耐性が低く、ハードマスク膜の膜厚を薄くできない。そうすると、ハードマスク膜をエッチングするためにハードマスク膜上に形成するレジストの膜厚を厚くする必要がある。レジストの膜厚が厚くなると、高精細なパターンを形成しにくいため、結果として、微細なマスクパターンの形成がしにくい。

また、例1および4と、例2、3、5および6との比較から、ハードマスク膜がB、C、NおよびOからなる群から選択される1種以上の元素（好ましくは、NおよびOからなる群から選択される1種以上の元素）を含む場合、ハードマスク膜の結晶性が低くなることが確認された。ハードマスク膜の結晶性が低い場合、上述したエッジラフネスが小さくなりやすく、より微細なマスクパターンの形成がしやすい。

[0081] また、例1～7の反射型マスクブランクに対して、ハードマスク膜上に形成するレジストの最小膜厚がどの程度となるかを算出した。

具体的には、吸収体膜のエッチングレートと、ハードマスク膜のエッチングレートの比から、各反射型マスクブランクにおいて、吸収体膜をエッチングし切るのと同時にハードマスク膜がエッチングされて除去されるハードマスク膜の膜厚を算出した。すなわち、ハードマスク膜が吸収体膜のエッチングマスクとして機能するための最小膜厚を算出した。これを、表2の「吸収体膜のみを考慮」欄の「必要最小ハードマスク膜膜厚」欄に示す。

ここで、上述したように、ハードマスク膜のマスクを形成するためには、ハードマスク膜上にレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとして、ドライエッチングを施し、ハードマスク膜をパターンニングする。したがって、ハードマスク膜の除去に必要な時間と、ハードマスク膜をパ

ターニングする際に必要なレジストパターンの膜厚とは比例関係にある。そうすると、例1～7の反射型マスクブランクに対して、レジストの最小膜厚がどの程度となるかを算出できる。ハードマスク膜の除去に必要な時間を、表1に記載の結果と、上記計算した「必要最小ハードマスク膜膜厚」から計算し、「パターニング時間」欄に示す。また、「パターニング時間」から計算されるレジストの膜厚比を例7に対する値として「レジスト膜厚比」欄に示す。

また、同様にして、上記「必要最小ハードマスク膜膜厚」について、吸収体膜および反射防止膜をパターニングできるように「必要最小ハードマスク膜膜厚」を計算した結果を、表2の「吸収体膜および反射防止膜を考慮」欄の「必要最小ハードマスク膜膜厚」欄に示す。さらに、「吸収体膜および反射防止膜を考慮」欄においても、同様に計算された「パターニング時間」および「レジスト膜厚比」を示す。

なお、「レジスト膜厚比」の値が小さいほど、例1～7の反射型マスクブランクに対して必要なレジスト膜厚が小さくなることを示す。

[0082] [表2]

表2	吸収体膜のみを考慮			吸収体膜および反射防止膜を考慮		
	必要最小ハードマスク膜膜厚(nm)	パターニング時間(分)	レジスト膜厚比(-)	必要最小ハードマスク膜膜厚(nm)	パターニング時間(分)	レジスト膜厚比(-)
例1	0.37	0.02	0.14	0.59	0.02	0.22
例2	0.37	0.02	0.14	0.59	0.02	0.22
例3	0.86	0.02	0.20	1.52	0.04	0.34
例4	0.37	0.02	0.14	0.59	0.02	0.22
例5	0.37	0.02	0.14	0.59	0.02	0.22
例6	0.86	0.02	0.20	1.52	0.04	0.34
例7	3.65	0.11	1.00	3.75	0.11	1.00

[0083] 表2に示す結果から、例1～6の反射型マスクブランクでは、ハードマスク膜上に形成するレジスト膜厚を例7の反射型マスクブランクよりも小さくできるため、高精細なレジストパターンを形成しやすく、より微細なマスクパターンの形成がしやすいことがわかる。

なお、2023年3月31日に出願された日本特許出願2023-057859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

- [0084] 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
 20 ハードマスク膜
 40, 41 レジストパターン

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、
 保護膜と、
 吸収体膜と、
 ハードマスク膜とをこの順で有する反射型マスクブランクであって、
 、
 前記保護膜が、ロジウム、パラジウム、イリジウムおよび白金からなる群から選択される1種以上の元素を50原子%超含み、
 前記ハードマスク膜が、ルテニウムを含む、反射型マスクブランク。
- [請求項2] 前記ハードマスク膜が、ルテニウムのみからなるか、または、
 前記ハードマスク膜が、ルテニウムと、ホウ素、炭素、窒素、酸素、チタン、クロム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、パラジウム、タンタルおよびイリジウムからなる群から選択される1種以上の元素とを含む、請求項1に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項3] 前記ハードマスク膜が、ルテニウムを50～100原子%含む、請求項1または2に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項4] 前記ハードマスク膜の膜厚が、0.3～30nmである、請求項1または2に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項5] 前記保護膜が、ホウ素、炭素、窒素、酸素、チタン、ジルコニウム、ニオブ、モリブデンおよびタンタルからなる群から選択される1種以上の元素をさらに含む、請求項1または2に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項6] 前記保護膜と、前記多層反射膜との間に、中間膜をさらに有し、前記中間膜が、ルテニウムのみからなるか、または、前記中間膜が、ルテニウムと、ホウ素、炭素、窒素、酸素、ケイ素、チタン、クロム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、パラジウムおよびタンタルから

なる群から選択される１種以上の元素とを含む、請求項１または２に記載の反射型マスクブランク。

[請求項7] 前記吸収体膜は、Ta、Ti、Sn、Ir、Re、Nb、MoおよびCrからなる群から選択される１種以上の金属を含む、請求項１または２に記載の反射型マスクブランク。

[請求項8] 前記ハードマスク膜のドライエッチング速度 (ER_{HM}) に対する前記吸収体膜のドライエッチング速度 (ER_{ABS}) の比 (ER_{ABS}/ER_{HM}) が、５０以上、１０００以下である、請求項１または２に記載の反射型マスクブランク。

[請求項9] 前記保護膜のドライエッチング速度 (ER_{CAP}) に対する前記ハードマスク膜のドライエッチング速度 (ER_{HM}) の比 (ER_{HM}/ER_{CAP}) が、３０以上、５００以下である、請求項１または２に記載の反射型マスクブランク。

[請求項10] 請求項１または２に記載の反射型マスクブランクの前記吸収体膜をパターンニングして形成される吸収体膜パターンを有する、反射型マスク。

[請求項11] 請求項１または２に記載の反射型マスクブランクの前記吸収体膜をパターンニングする工程を含む、反射型マスクの製造方法。

[請求項12] 基板上に、
EUV光を反射する多層反射膜と、
中間膜と、
保護膜と、
吸収体膜と、
ハードマスク膜とをこの順に形成する、反射型マスクブランクの製造方法であって、
前記保護膜が、ロジウム、パラジウム、白金およびイリジウムからなる群から選択される１種以上の元素を５０原子％超含み、
前記ハードマスク膜が、ルテニウムを含み、

前記多層反射膜の形成の開始から、前記保護膜の形成の終了まで大気に曝露せずに連続して形成を実施する、反射型マスクブランクの製造方法。