

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6451884号  
(P6451884)

(45) 発行日 平成31年1月16日(2019.1.16)

(24) 登録日 平成30年12月21日(2018.12.21)

(51) Int.Cl. F I  
**G O 3 F 1/24 (2012.01)** G O 3 F 1/24  
**G O 3 F 1/40 (2012.01)** G O 3 F 1/40

請求項の数 6 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2018-19920 (P2018-19920)	(73) 特許権者	000000044
(22) 出願日	平成30年2月7日(2018.2.7)		A G C株式会社
(62) 分割の表示	特願2017-19253 (P2017-19253) の分割		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
原出願日	平成25年7月30日(2013.7.30)	(74) 代理人	100080159 弁理士 渡辺 望稔
(65) 公開番号	特開2018-106183 (P2018-106183A)	(74) 代理人	100090217 弁理士 三和 晴子
(43) 公開日	平成30年7月5日(2018.7.5)	(74) 代理人	100152984 弁理士 伊東 秀明
審査請求日	平成30年2月7日(2018.2.7)	(74) 代理人	100121393 弁理士 竹本 洋一
		(72) 発明者	林 和幸 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭 硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 E U Vリソグラフィ用反射型マスクブランク、および、E U Vリソグラフィ用反射型マスク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板の一方の面側にE U V光を反射する反射層と、E U V光を吸収する吸収層と、がこの順に形成され、該基板の他方の面側に導電膜が形成されたE U Vリソグラフィ用反射型マスクブランクであって、

前記導電膜が、クロム(C r)と、窒素(N)と、を含有し、

前記導電膜におけるC rの含有率が5 8 a t %以上9 9 a t %以下であり、Nの含有率が1 a t %以上4 2 a t %以下であり、

前記導電膜のシート抵抗値が2 5 0 / 以下であり、

前記導電膜におけるNの含有率をC ( a t % )、該導電膜の膜厚をt ( n m ) とするとき、下記式( 1 )を満たし、

前記導電膜は、波長4 0 0 ~ 8 0 0 n mの光線透過率が1 0 %以上であることを特徴とするE U Vリソグラフィ用反射型マスクブランク。

$$0 . 1 5 C + 1 . 6 8 t < 0 . 3 1 C + 1 1 . 1 3 \quad ( 1 )$$

【請求項2】

前記導電膜の膜厚が2 n m以上2 4 n m以下である、請求項1に記載のE U Vリソグラフィ用反射型マスクブランク。

【請求項3】

前記導電膜表面の表面粗さ( r m s )が、0 . 5 n m以下である、請求項1または2に記載のE U Vリソグラフィ用反射型マスクブランク。

**【請求項 4】**

前記導電膜におけるアルミニウム (Al) およびインジウム (In) の合計含有率が、5 at % 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の EUV リソグラフィ用反射型マスクブランク。

**【請求項 5】**

前記反射層と前記吸収層との間に、前記吸収層へのパターン形成時に前記反射層を保護するための保護層が形成されており、

前記保護層が、Ru または Ru 化合物を構成材料とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の EUV リソグラフィ用反射型マスクブランク。

**【請求項 6】**

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の EUV リソグラフィ用反射型マスクブランクをパターンニングしてなる EUV リソグラフィ用反射型マスク。

**【発明の詳細な説明】****【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」ともいう。)、および、該 EUV マスクブランクの吸収層にマスクパターンを形成してなる EUV リソグラフィ用反射型マスク (以下、本明細書において、「EUV マスク」ともいう。) 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用いられてきた。しかし、半導体デバイスの微細化が加速している一方で、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 程度であり、液浸法を用いても露光波長の 1/4 程度と言われており、ArF レーザ (193 nm) の液浸法を用いても 45 nm 程度が限界と予想される。そこで 45 nm 以降の露光技術として、ArF レーザよりさらに短波長の EUV 波長域の光 (以下、「EUV 光」という。) を用いた露光技術である 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さし、具体的には波長 10 ~ 20 nm 程度、特に 13.5 nm ± 0.3 nm 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、かつこの波長で物質の屈折率が 1 に近いいため、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 EUV マスクとミラーとが用いられる。

**【0004】**

マスクブランクは、フォトマスク製造に用いられるパターンニング前の積層体である。EUV マスクブランクの場合、ガラス製等の基板の上に 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している。

反射層としては、EUV 光に対して低屈折率となる低屈折率層と、EUV 光に対して高屈折率となる高屈折率層とを交互に積層することで、EUV 光を層表面に照射した際の光線反射率が高められた多層反射膜が通常使用される。多層反射膜の低屈折率層としては、モリブデン (Mo) 層が、高屈折率層としては、ケイ素 (Si) 層が通常使用される。

吸収層には、EUV 光に対する吸収係数の高い材料、具体的にはたとえば、クロム (Cr) やタンタル (Ta) を主成分とする材料が用いられる。

**【0005】**

多層反射膜および吸収層は、イオンビームスパッタリング法やマグネトロンスパッタリ

10

20

30

40

50

ング法を用いてガラス基板の光学面上に成膜される。多層反射膜および吸収層を成膜する際、ガラス基板は支持手段によって保持される。ガラス基板の支持手段として、機械的チャックおよび静電チャックがあるが、発塵性の問題から、静電チャックが好ましく用いられる。また、マスクパターンニングプロセス時、あるいは露光時のマスクハンドリングの際にも、ガラス基板の支持手段として静電チャックが用いられる。

#### 【0006】

静電チャックは、半導体装置の製造プロセスにおいて、シリコン(Si)ウエハの支持手段として従来用いられている技術である。このため、ガラス基板のように、誘電率および導電率の低い基板の場合、Siウエハの場合と同程度のチャック力を得るには、高電圧を印加する必要があるため、絶縁破壊を生じる危険性がある。

10

このような問題を解消するため、特許文献1には、基板の静電チャッキングを促進するため、基板を挟んで多層反射膜と反対側に導電膜(裏面導電膜)が形成された多層反射膜基板、露光用反射型マスクブランク及び露光用マスクが記載されている。この導電膜は、金属窒化膜であり、金属としては、クロム、タンタル、モリブデン、珪素が例示されている。

#### 【0007】

近年、EUVマスクブランクにおいて、パターンが微細化するにつれて、吸収層の厚みによるShadowingの影響(パターン精度の悪化)が問題となっており、このShadowingの影響を抑制するために吸収層の薄膜化が検討されている。これは、反射層表面のEUV反射光と吸収層表面のEUV反射光と、の位相効果を利用することにより、吸収層の薄膜化を達成する技術である。すなわち、吸収層を薄膜化することにより、吸収層表面のEUV反射光は増大するが、吸収層表面の反射光と反射層表面の反射光と、の位相を180度ずらすことにより、Siウエハ上で十分なパターンコントラストを得ることができる。しかしながら、パターン形成領域においては、前記の位相効果を利用することにより吸収層を薄膜化できるが、非パターン形成領域(露光領域の外周部)では十分な位相効果が得られないため、EUVリソグラフィを実施した際にSiウエハ上の不必要なレジストが感光するという問題が生じる。これを解決する手法として、露光領域の外周部の吸収層及び反射層をエッチングで除去する技術がある(特許文献2)。この技術によれば、露光領域の外周部はガラス表面が露出するため、EUV光は反射されず、Siウエハ上の不必要なレジストの感光を防ぐことができる。

20

30

#### 【0008】

しかしながら、EUV露光に用いられる光源には、EUV光(波長10~20nm程度)だけでなく、真空紫外光領域(波長190~400nm)の光も含まれているため、露光領域の外周部の吸収層および反射層をエッチングしてガラス表面を露出させた場合、ガラス基板を透過した真空紫外領域の光が裏面導電膜で反射されて反射光を生じ、この反射光によってSiウエハ上の不必要なレジストが感光してしまい、パターン精度が悪化するという問題が引き起こされる。このような問題を防止するためには、真空紫外光領域(波長190~400nm)の光に対する反射率を20%以下とすることが求められる。

#### 【0009】

本願出願人はガラス基板と導電膜との間に、特定の光学条件を満たす中間膜を設けることにより、裏面導電膜側からの真空紫外領域(190~400nm)の光の反射を抑制し、真空紫外領域(190~400nm)の光に対する反射率を20%以下にできることを見出し、特許文献3に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク、および、該マスクブランク用の機能膜付基板を提供した。

40

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0010】

【特許文献1】特開2005-210093号公報

【特許文献2】特開2002-217097号公報

【特許文献3】特開2012-49498号公報

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

EUVマスクおよびそれに用いるEUVマスクブランクでは、反射層としての多層反射膜や、吸収層での内部応力によって発生する基板の変形が問題となる場合がある。従来は、この内部応力を相殺するため、裏面導電膜の膜厚を厚くする傾向にあった。

このほかに、EUVマスクやEUVマスクブランクの裏面側から、波長532nm（波長400～800nmの範囲で任意の波長を使う場合もある）のパルスレーザを局所的に照射して、ガラス基板を局所的に加熱することにより、多層反射膜や吸収層での内部応力による基板の変形を改善する技術が、新たに導入されつつある。

10

この技術の適用により、裏面導電膜の膜厚を、シート抵抗値に関する要求を達成するうえで最低限必要な膜厚とすることができる。これにより、裏面導電膜の形成に要する時間が短縮され、EUVマスクブランク製造時の歩留まりが向上する。

但し、この技術を適用する場合、裏面導電膜は、波長532nm（波長400～800nmの範囲で任意の波長を使う場合もある）の光線透過率が高いこと、具体的には、この波長域の光線透過率が10%以上であることが求められる。一般に、光線透過率を高めるには、膜厚を薄くすればよいが、裏面導電膜の膜厚を薄くすると、シート抵抗値が増加し、その要求を達成できないおそれがある。

## 【0012】

本発明は、上記した従来技術の問題点を解決するため、波長400～800nmの光線透過率が高く、かつ、シート抵抗値が低い、裏面導電膜が形成されたEUVマスクブランクの提供を目的とする。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0013】

上記した目的を達成するため、本発明は、基板の一方の面側にEUV光を反射する反射層と、EUV光を吸収する吸収層と、がこの順に形成され、該基板の他方の面側に導電膜が形成されたEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクであって、

前記導電膜が、クロム(Cr)と、窒素(N)と、を含有し、

前記導電膜におけるCrの含有率が58at%以上99at%以下であり、Nの含有率が1at%以上42at%以下であり、

30

前記導電膜のシート抵抗値が250 / 以下であり、

前記導電膜におけるNの含有率をC(at%)、該導電膜の膜厚をt(nm)とすると、下記式(1)を満たし、

前記導電膜は、波長400～800nmの光線透過率が10%以上であることを特徴とするEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクを提供する。

$$0.15C + 1.68t < 0.31C + 11.13 \quad (1)$$

## 【0014】

本発明のEUVマスクブランクにおいて、前記導電膜の膜厚が2nm以上24nm以下であることが好ましい。

## 【0015】

40

本発明のEUVマスクブランクにおいて、前記導電膜表面の表面粗さ(rms)が、0.5nm以下であることが好ましい。

## 【0016】

本発明のEUVマスクブランクにおいて、前記導電膜におけるアルミニウム(Al)およびインジウム(In)の合計含有率が、5at%以下であることが好ましい。

## 【0017】

本発明のEUVマスクブランクにおいて、前記反射層と前記吸収層との間に、前記吸収層へのパターン形成時に前記反射層を保護するための保護層が形成されていてもよい。

前記保護層は、RuまたはRu化合物を構成材料とすることが好ましい。

## 【0018】

50

また、本発明は、上記した本発明のEUVマスクブランクをパターンニングしてなるEUVリソグラフィ用反射型マスクを提供する。

【発明の効果】

【0019】

本発明のEUVマスクブランクおよびEUVマスクは、裏面導電膜の、波長400～800nmの光線透過率が10%以上であるため、EUVマスクブランクやEUVマスクの裏面側から、この波長域のパルスレーザを局所的に照射して、ガラス基板を局所的に加熱することにより、多層反射膜や吸収層での内部応力による基板の変形を改善できる。一方、裏面導電膜のシート抵抗値は、250 / 以下と低いため、静電チャックによるチャック力が高い。

10

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、本発明のEUVマスクブランクの1実施形態を示す概略断面図である。

【図2】図2は、例1～例15について、導電膜におけるN含有率と、該裏面導電膜の膜厚と、の関係を示したグラフである。

【図3】図3は、例16について、波長190～800nmの光線透過率および光線反射率を示したグラフである。

【図4】図4は、例16について、波長400～800nmの光線透過率を、中間膜を形成しなかった場合と比較したグラフである。

【図5】図5は、例17について、波長190～800nmの光線透過率および光線反射率を示したグラフである。

20

【図6】図6は、例17について、波長400～800nmの光線透過率を、中間膜を形成しなかった場合と比較したグラフである。

【図7】図7は、例18について、波長190～800nmの光線透過率および光線反射率を示したグラフである。

【図8】図8は、例19について、波長190～800nmの光線透過率および光線反射率を示したグラフである。

【図9】図9は、例20について、波長190～800nmの光線透過率および光線反射率を示したグラフである。

【図10】図10は、例21について、波長190～800nmの光線透過率および光線反射率を示したグラフである。

30

【図11】図11は、例22について、波長190～800nmの光線透過率および光線反射率を示したグラフである。

【図12】図12は、例23について、波長190～800nmの光線透過率および光線反射率を示したグラフである。

【図13】図13は、例24について、波長190～800nmの光線透過率および光線反射率を示したグラフである。

【図14】図14は、例25について、波長190～800nmの光線透過率および光線反射率を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

40

【0021】

以下、図面を参照して本発明のEUVマスクブランクを説明する。

図1は、本発明のEUVマスクブランクの1実施形態を示す概略断面図である。図1に示すマスクブランクでは、基板1の一方の面(図中、基板1の上面)側にEUV光を反射する反射層2と、EUV光を吸収する吸収層3と、がこの順に形成されている。基板1の他方の面(図中、基板1の下面)側に導電膜(裏面導電膜)4が形成されている。基板1と導電膜4との間には、中間膜5が形成されている。但し、後述する例1～15に示すように、基板1と導電膜4との間に中間膜5が形成されていなくてもよい。

以下、本発明のマスクブランクの個々の構成要素について説明する。

【0022】

50

基板 1 は、EUV マスクブランク用の基板としての特性を満たすことが要求される。

そのため、基板 1 は、低熱膨張係数（具体的には、20 における熱膨張係数が  $0 \pm 1.0 \times 10^{-7} /$  が好ましく、より好ましくは  $0 \pm 0.3 \times 10^{-7} /$ 、さらに好ましくは  $0 \pm 0.2 \times 10^{-7} /$ 、さらに好ましくは  $0 \pm 0.1 \times 10^{-7} /$ 、特に好ましくは  $0 \pm 0.05 \times 10^{-7} /$ ）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たものが好ましい。基板 1 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  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$  系ガラス等を用いるが、これに限定されず、石英固溶体を析出した結晶化ガラスや石英ガラスやシリコンや金属などの基板も使用できる。また、基板 1 上に応力補正膜のような膜を形成してもよい。

10

#### 【0023】

基板 1 は、表面粗さ (rms) が JIS - B0601 の規格において 0.15 nm 以下の平滑な表面と 100 nm 以下の平坦度を有していることがパターン形成後のフォトマスクにおいて高い EUV 光の反射率および転写精度が得られるために好ましい。

基板 1 の大きさや厚さなど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 (152 mm) 角で、厚さ 0.25 インチ (6.3 mm) の  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$  系ガラスを用いた。

基板 1 の反射層 2 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、存在している場合であっても、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いように、凹状欠点の深さおよび凸状欠点の高さが 2 nm 以下であり、かつこれら凹状欠点および凸状欠点の半値幅が 60 nm 以下であることが好ましい。

20

#### 【0024】

反射層 2 は、EUV マスクブランクの反射層として、特に、EUV 光の反射率が高い特性が要求される。具体的には、EUV 光を入射角 6 度で反射層 2 表面に照射した際に、波長 13.5 nm 付近の光線反射率の最大値は、60% 以上が好ましく、63% 以上がより好ましく、65% 以上がさらに好ましい。

#### 【0025】

反射層 2 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層と、EUV 光に対して低い屈折率を示す低屈折率層を交互に複数積層させた多層反射膜が用いられる。反射層 2 をなす多層反射膜において、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。但し、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。

30

#### 【0026】

反射層 2 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% 以上の反射層 2 とするには、多層反射膜は膜厚  $2.3 \pm 0.1$  nm の Mo 膜と、膜厚  $4.5 \pm 0.1$  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。

40

#### 【0027】

なお、反射層 2 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など、周知の成膜方法を用いて所望の厚さになるように成膜すればよい。例えば、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、ターゲットとして Si ターゲットを用い、スパッタリングガスとして Ar ガス (ガス圧:  $1.3 \times 10^{-2}$  Pa ~  $2.7 \times 10^{-2}$  Pa) を使用して、イオン加速電圧 300 ~ 1500 V、成膜速度 0.03 ~ 0.30 nm/sec で厚さ 4.5 nm となるように Si 膜を成膜し、次に、ターゲットとして Mo ターゲットを用い、スパッタリングガスとして Ar ガス (ガス圧:  $1.3 \times 10^{-2}$  Pa ~  $2.7 \times 10^{-2}$  Pa) を使用して、

50

イオン加速電圧300～1500V、成膜速度0.03～0.30nm/secで厚さ2.3nmとなるようにMo膜を成膜することが好ましい。これを1周期として、Si膜およびMo膜を30～60周期積層させることによりMo/Si多層反射膜が成膜される。

#### 【0028】

吸収層3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3表面に照射した際の、波長13.5nm付近の最大光線反射率は、0.5%以下が好ましく、0.1%以下がより好ましい。

上記の特性を達成するため、吸収層3は、EUV光の吸収係数が高い材料で構成される。EUV光の吸収係数が高い材料としては、タンタル(Ta)を主成分とする材料を用いることが好ましい。本明細書において、タンタル(Ta)を主成分とする材料と言った場合、当該材料中Taを40at%以上含有する材料を意味する。吸収層3は、50at%以上Taを含有していれば好ましく、55at%以上含有していればより好ましい。

#### 【0029】

吸収層3に用いるTaを主成分とする材料は、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)、水素(H)および窒素(N)のうち少なくとも1成分を含有することが好ましい。Ta以外の上記の元素を含有する材料の具体例としては、例えば、Ta<sub>2</sub>N、TaNH、TaHf、TaHfN、TaBSi、TaBSiN、TaB、TaBN、TaSi、TaSiN、TaGe、TaGeN、TaZr、TaZrN、TaPd、TaPdNなどが挙げられる。

#### 【0030】

また、吸収層3の厚さは、50～100nmの範囲が好ましい。

上記した構成の吸収層3は、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のようなスパッタリング法などの成膜方法を用いて形成できる。

例えば、吸収層3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、スパッタリングガスとして、ArとN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の混合ガス(H<sub>2</sub>ガス濃度：1～30vol%、N<sub>2</sub>ガス濃度：5～75vol%、Arガス濃度：10～94vol%、ガス圧：0.5×10<sup>-1</sup>Pa～1.0Pa)、投入電力300～2000W、成膜速度0.5～60nm/minで、厚さ20～90nmとなるように成膜することが好ましい。

#### 【0031】

導電膜4に要求される特性として、シート抵抗値が低いことが挙げられる。本発明では、導電膜4のシート抵抗値が250Ω以下である。シート抵抗値は、200Ω以下が好ましく、150Ω以下がより好ましく、100Ω以下がさらに好ましく、80Ω以下が特に好ましい。

さらに、本発明に係るEUVマスクブランク、EUVマスクの導電膜4に要求される特性として、波長400～800nmの光線透過率が高いことが挙げられる。この波長域のパルスレーザを局所的に照射して、ガラス基板を局所的に加熱することにより、多層反射膜や吸収層での内部応力による基板の変形を改善できるからである。本発明に係るEUVマスクブランク、EUVマスクでは、導電膜4および中間膜5の波長400～800nmの光線透過率が10%以上の特性を有する。また、本発明に係るEUVマスクブランク、EUVマスクの導電膜4および中間膜5の、波長400～800nmの光線透過率は、13%以上が好ましく、15%以上がより好ましく、20%以上がさらに好ましい。

#### 【0032】

上記の要求特性を達成するため、本発明に係るEUVマスクブランク、EUVマスクの導電膜4は、クロム(Cr)およびタンタル(Ta)からなる群から選ばれる少なくとも1つと、窒素(N)と、を含有する。このような導電膜4の具体例としては、CrN膜、Ta<sub>2</sub>N膜、CrTa<sub>2</sub>N膜が例示される。

これらの中でもCrN膜が、一般的なマスクブランク洗浄時、マスク洗浄時に用いられる、アルカリおよび酸などの薬液に対して耐性が高い点で好ましい。

## 【0033】

本発明に係るEUVマスクブランク、EUVマスクの導電膜4は、導電膜における窒素(N)の含有率が1at%以上42at%以下である。導電膜4におけるNの含有率が1at%未満だと、導電膜4の表面平滑性が低下する、導電膜4の表面硬度が低下する、といった問題点がある。これらの問題点は、静電チャック時の膜剥れの原因となるので、導電膜4は、表面平滑性に優れること、および、表面硬度が高いことが求められる。一方、導電膜4におけるNの含有率が42at%超だと、導電膜4のシート抵抗値が増加する。

また、導電膜4におけるNの含有率は、1at%以上40at%以下が好ましく、1at%以上38at%以下がより好ましく、5at%以上38at%以下がさらに好ましく、5at%以上35at%以下が特に好ましい。

10

## 【0034】

本発明に係るEUVマスクブランク、EUVマスクの導電膜4において、Nの含有率を差し引いた残部が、通常はクロム(Cr)およびタンタル(Ta)の含有率となる。したがって、CrおよびTaの合計含有率は、58at%以上99%以下であり、60at%以上99%以下が好ましく、62at%以上99at%以下がより好ましく、62at%以上95at%以下がさらに好ましく、65at%以上95at%以下が特に好ましい。

本発明に係るEUVマスクブランク、EUVマスクの導電膜4は、Cr、Ta、および、N以外の元素を、導電膜としての機能を損なわない範囲で含有してもよい。

但し、CrやTaよりも、波長400~800nmの光線に対する光線吸収係数が高い元素は含有しないことが好ましい。このような元素の具体例としては、アルミニウム(Al)やインジウム(In)が挙げられる。

20

本発明に係るEUVマスクブランク、EUVマスクの導電膜4は、AlおよびInの合計含有率が、5at%以下であると、導電膜での光線吸収が少なくなり、波長400~800nmの光線透過率を10%以上とするうえで好ましい。また、AlおよびInの合計含有率は、3at%以下が好ましく、1at%以下がより好ましく、実質的に含有しないことがさらに好ましい。

## 【0035】

本発明に係るEUVマスクブランク、EUVマスクの導電膜4は、導電膜における窒素(N)の含有率をC(at%)、該導電膜の膜厚をt(nm)とすると、下記式を満たすように、導電膜におけるNの含有率、および、該導電膜の膜厚を設定する。これにより、250 / 以下のシート抵抗値、および、10%以上の波長400~800nmの光線透過率、の両方の要求を満足する。

30

$$0.15C + 1.68 \quad t \quad 0.31C + 11.13$$

$t < 0.15C + 1.68$ だと、シート抵抗値が増加して250 / 超になる。

これに対し、 $t = 0.15C + 1.68$ であれば、シート抵抗値が250 / 以下となる。

一方、 $t > 0.31C + 11.13$ だと、波長400~800nmの光線透過率が低下して10%未満になる。これに対し、 $t = 0.31C + 11.13$ であれば、波長400~800nmの光線透過率が10%以上となる。

## 【0036】

40

本発明に係るEUVマスクブランク、EUVマスクの導電膜4の膜厚は、上記の不等式を満足するように、2nm以上24nm以下の範囲から選択することが好ましい。導電膜4の膜厚が2nm未満だとシート抵抗値が増加し、シート抵抗値を250 / 以下とするのが困難である。一方、導電膜4の膜厚が24nm超だと、波長400~800nmの光線透過率が減少し、該光線透過率を10%以上とするのが困難である。

## 【0037】

本発明に係るEUVマスクブランク、EUVマスクの導電膜4は、導電膜表面の表面粗さ(rms)が、0.5nm以下が好ましい。導電膜表面の表面粗さが大きいと、光の散乱により光線透過率が低下するおそれがある。導電膜表面の表面粗さ(rms)が0.5nm以下であれば、光の散乱が少なく波長400~800nmの光線透過率を10%以上

50

とするうえで好ましい。

また、導電膜表面の表面粗さ (rms) が 0.5 nm 以下であると、導電膜が表面平滑性に優れるため、静電チャック時の膜剥れの防止の点からも好ましい。

導電膜表面の表面粗さ (rms) は、0.4 nm 以下がより好ましく、0.3 nm 以下がさらに好ましい。なお、表面粗さ (rms) は、JIS-B0601の規格に基づき評価できる。

#### 【0038】

本発明に係るEUVマスクブランク、EUVマスクの導電膜4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により形成できる。スパッタリング法によって、導電膜4を形成する場合、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、ネオン(Ne)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)のうち少なくともひとつを含む不活性ガスと、窒素(N<sub>2</sub>)と、を含む雰囲気中で、Crターゲット、および/または、Taターゲットを用いてスパッタリング法を実施すればよい。

10

#### 【0039】

マグネトロンスパッタリング法で導電膜4を形成するには、具体的には以下の成膜条件で実施すればよい。

##### CrN膜を形成する場合

ターゲット：Crターゲット

スパッタリングガス：ArとN<sub>2</sub>の混合ガス(N<sub>2</sub>ガス濃度：3~45vol%、好ましくは5~40vol%、より好ましくは10~35vol%。ガス圧：1.0×10<sup>-1</sup>Pa~50×10<sup>-1</sup>Pa、好ましくは1.0×10<sup>-1</sup>Pa~40×10<sup>-1</sup>Pa、より好ましくは1.0×10<sup>-1</sup>Pa~30×10<sup>-1</sup>Pa。)

20

投入電力：30~1000W、好ましくは50~750W、より好ましくは80~500W

成膜速度：2.0~60nm/min、好ましくは3.5~45nm/min、より好ましくは5~30nm/min

##### TaN膜を形成する場合

ターゲット：Taターゲット

スパッタリングガス：ArとN<sub>2</sub>の混合ガス(N<sub>2</sub>ガス濃度：3~45vol%、好ましくは5~40vol%、より好ましくは10~35vol%。ガス圧1.0×10<sup>-1</sup>Pa~50×10<sup>-1</sup>Pa、好ましくは1.0×10<sup>-1</sup>Pa~40×10<sup>-1</sup>Pa、より好ましくは1.0×10<sup>-1</sup>Pa~30×10<sup>-1</sup>Pa。)

30

投入電力：30~1000W、好ましくは50~750W、より好ましくは80~500W

成膜速度：2.0~60nm/min、好ましくは3.5~45nm/min、より好ましくは5~30nm/min

#### 【0040】

基板1と導電膜4との間に形成される中間膜5は、導電膜4からの真空紫外領域(190~400nm)の反射光を抑制し、真空紫外領域(190~400nm)の光に対する反射率を20%以下とする機能を担う。なお、ここでいう導電膜4からの反射光とは、図中下方から導電膜4表面に入射した光が該導電膜4表面で反射されることによって生じるものではなく、下記に定義する反射光を意味する。即ち、ここでいう導電膜4からの反射光とは、反射層2および吸収層3を備えない場合において露出する基板1の側から、真空紫外領域(190~400nm)の光を照射した際に、基板1表面で反射される反射光、および、図中上方から基板1を透過してきた光が、基板1と中間膜5との界面で反射される反射光、中間膜5と導電膜4との界面で反射される反射光、および導電膜4の裏面(基板1とは反対側の面)で反射される反射光を合成することによって生じるものをいう。

40

なお、導電膜4からの反射光が問題となるのは、上述したように、EUVマスクの露光領域(パターン形成領域)、より外側(外周部)の領域(非パターン形成領域)の反射層

50

および吸収層をエッチング等で除去した場合、反射層および吸収層を備えずに基板が露出している部分からの反射光が問題となるからである。

【0041】

さらに、本発明に係るEUVマスクブランク、EUVマスクの中間膜5は、導電膜4および中間膜5の、波長400~800nmの光線透過率が10%以上である要求特性を満足する材料から構成されることが求められる。

【0042】

本発明に係るEUVマスクブランク、EUVマスクの中間膜5は、後述するように酸素(O)を含有することで絶縁性を示すため、基板1の裏面側の膜、即ち、中間膜5と導電膜4とを併せた2つの膜のシート抵抗値は、導電膜4のシート抵抗値とほぼ等しい。したがって、基板1の裏面側の膜のシート抵抗値は、導電膜4のシート抵抗値により制御できる。

10

また、本発明に係るEUVマスクブランク、EUVマスクの中間膜5は、後述するように酸素(O)を含有することで、波長400~800nmの光に対する消衰係数(k)が1.0以下となる。そのため、後述する実施例にも示すように、波長400~800nmの光に対する、中間膜5と導電膜4とを併せた2つの膜の光線透過率は、導電膜4の光線透過率とほぼ等しい値を示し、有意な差は見られない。したがって、基板1の裏面側の膜の、400~800nmの光線透過率は、導電膜4の光線透過率により概ね制御できる。

上記のとおり、本発明に係るEUVマスクブランク、EUVマスクの中間膜5は、シート抵抗値および400~800nmの光線透過率への影響が少ないため、中間膜5としては、真空紫外領域(190~400nm)の光線反射率が、所望の値となるように、材料、膜厚を決めることができる。

20

【0043】

上記の要求特性を達成するため、本発明に係るEUVマスクブランク、EUVマスクの中間膜5の一態様は、クロム(Cr)およびタンタル(Ta)からなる群から選ばれ少なくとも1つと、酸素(O)と、を含有する。以下、この態様の中間膜を、中間膜(Cr, Ta:O)とする。中間膜(Cr, Ta:O)の具体例としては、CrO膜、TaO膜、および、CrTaO膜が挙げられる。

【0044】

中間膜(Cr, Ta:O)において、クロム(Cr)およびタンタル(Ta)の合計含有率が10~70at%であり、酸素(O)の含有率が30~90at%である。

30

中間膜(Cr, Ta:O)が上記の組成であれば、導電膜4からの真空紫外領域(190~400nm)の反射光を抑制する機能が十分であり、中間膜5の膜厚の調節により、真空紫外領域の光に対する反射率が20%以下となる。

中間膜(Cr, Ta:O)におけるCrおよびTaの合計含有率が10at%未満だと、スパッタリング成膜時に放電が不安定となり、異常放電が起こるため、安定した成膜が困難となるなどの問題がある。

中間膜(Cr, Ta:O)におけるCrおよびTaの合計含有率が70at%超だと、導電膜4からの真空紫外領域の反射光を抑制する機能が不十分となり、真空紫外領域の光に対する反射率が20%以下にならない。

40

中間膜(Cr, Ta:O)におけるOの含有率が30at%未満だと、導電膜4からの真空紫外領域の反射光を抑制する機能が不十分となり、真空紫外領域の光に対する反射率が20%以下にならない。

中間膜(Cr, Ta:O)におけるOの含有率が90at%超だと、スパッタリング成膜時に放電が不安定となり、異常放電が起こるため、安定した成膜が困難となるなどの問題がある。

中間膜(Cr, Ta:O)は、CrおよびTaの合計含有率が、15~70at%が好ましく、20~70at%がより好ましく、25~70at%がさらに好ましい。

中間膜(Cr, Ta:O)は、Oの含有率が、30~85at%が好ましく、30~80at%がより好ましく、30~75at%がさらに好ましい。

50

## 【0045】

本発明の中間膜5は、上記した要求特性を損なわない限り、Cr、Ta、O以外の成分を任意成分として含有してもよい。このような任意成分の具体例としては、窒素(N)、水素(H)、硼素(B)、珪素(Si)、ハフニウム(Hf)が例示される。これら任意成分は、いずれも、波長400~800nmの光線透過率への影響が小さい。N、HおよびBは、真空紫外領域の光に対する反射率への影響が小さい。SiおよびHfは、真空紫外領域の反射光を抑制する効果を発揮する可能性がある。

但し、これら任意成分の合計含有率は、27at%以下であればよく、20at%以下が好ましく、18at%以下がより好ましく、15at%以下がさらに好ましい。

なお、中間膜5の場合も、波長400~800nmの光線に対する光線吸収係数が高いAlやInを含有しないことが好ましい。本発明の中間膜5は、AlおよびInの合計含有率が、5at%以下であると、中間膜5での光線吸収が少なくなり、波長400~800nmの光線透過率を10%以上とするうえで好ましい。また、AlおよびInの合計含有率は、3at%以下が好ましく、1at%以下がより好ましく、実質的に含有しないことがさらに好ましい。

10

## 【0046】

上記の任意成分のうち、Nを含有することにより、中間膜表面の平滑性がさらに向上すると考えられる。中間膜表面の平滑性が向上すると、該中間膜上に形成される導電膜4についても表面の平滑性が向上することが期待される。

Nを含有する中間膜は、CrおよびTaからなる群から選ばれる少なくとも1つと、OおよびNを含有する。

20

以下、この態様の中間膜を、中間膜(Cr, Ta:ON)とする。中間膜(Cr, Ta:ON)の具体例としては、CrON膜、TaON膜、および、CrTaON膜が挙げられる。

## 【0047】

中間膜(Cr, Ta:ON)は、CrおよびTaの合計含有率が10~70at%であり、OおよびNの合計含有率が30~90at%であればよい。また、OとNの組成比、O:Nは、10未満:0超~7:3である。

中間膜(Cr, Ta:ON)が上記の組成であれば、導電膜4からの真空紫外領域(190~400nm)の反射光を抑制する機能が十分であり、中間膜5の膜厚の調節により、真空紫外領域の光に対する反射率が20%以下となる。

30

中間膜(Cr, Ta:ON)におけるCrおよびTaの合計含有率が10at%未満であると、スパッタリング成膜時に放電が不安定となり、異常放電が起こるため、安定した成膜が困難となるなどの問題がある。

中間膜(Cr, Ta:ON)におけるCrおよびTaの合計含有率が70at%超だと、導電膜4からの真空紫外領域の反射光を抑制する機能が不十分となり、真空紫外領域の光に対する反射率が20%以下にならない。

中間膜(Cr, Ta:ON)におけるOおよびNの含有率が30at%未満だと、導電膜4からの真空紫外領域の反射光を抑制する機能が不十分となり、真空紫外領域の光に対する反射率が20%以下にならない。

40

中間膜(Cr, Ta:ON)におけるOおよびNの含有率が90at%超だと、スパッタリング成膜時に放電が不安定となり、異常放電が起こるため、安定した成膜が困難となるなどの問題がある。

中間膜(Cr, Ta:ON)のOが上記組成比より低い場合、導電膜4からの真空紫外領域の反射光を抑制する機能が不十分となり、真空紫外領域の光に対する反射率が20%以下にならない場合がある。

## 【0048】

中間膜(Cr, Ta:ON)は、CrおよびTaの合計含有率が、15~70at%が好ましく、20~70at%がより好ましく、25~70at%がさらに好ましい。

中間膜(Cr, Ta:ON)は、OおよびNの合計含有率が、30~85at%が好ま

50

しく、30～80 at%がより好ましく、30～75 at%がさらに好ましい。

【0049】

中間膜(Cr, Ta:ON)は、その結晶状態はアモルファスであり、その表面が平滑性に優れている。具体的には、中間膜(Cr, Ta:ON)表面の表面粗さ(rms)が0.5 nm以下である。

前述のとおり、導電膜表面の平滑性に優れることが、静電チャック時の膜剥れの防止の点から好ましい。中間膜表面の平滑性が向上すると、該中間膜上に形成される導電膜についても表面の平滑性の向上が期待される。

中間膜(Cr, Ta:ON)表面の表面粗さ(rms)が0.5 nm以下であれば、中間膜(Cr, Ta:ON)表面が十分平滑であるため、該中間膜上に形成される導電膜4表面の表面粗さ(rms)も0.5 nm以下になることが期待される。

中間膜(Cr, Ta:ON)表面の表面粗さ(rms)は0.4 nm以下がより好ましく、0.3 nm以下がさらに好ましい。

なお、中間膜(Cr, Ta:ON)の結晶状態がアモルファスであること、すなわち、アモルファス構造であること、または微結晶構造であることは、X線回折(XRD)法によって確認することができる。中間膜(Cr, Ta:ON)の結晶状態がアモルファス構造であるか、または微結晶構造であれば、XRD測定により得られる回折ピークにシャープなピークが見られない。

【0050】

また、中間膜5と、導電膜4との合計膜厚は、17 nm以上50 nm未満である。上述したように、裏面導電膜として十分な導電性を得るためには、導電膜4は2 nm以上の膜厚が必要であることから、導電膜4と中間膜5との合計膜厚が17 nm未満だと、中間膜5の膜厚が小さくなりすぎるため、導電膜4側からの真空紫外領域(190～400 nm)の反射を十分抑制する機能が不十分となり、真空紫外領域の反射率が20%以下にならない。

一方、導電膜4と中間膜5との合計膜厚が50 nm以上だと、膜厚の増加は導電膜4および中間膜5の機能向上にはもはや寄与せず、導電膜4および中間膜5の形成に要する時間が増加し、導電膜4および中間膜5の形成に要するコストが増加するという問題がある。

また、導電膜4と中間膜5との合計膜厚は19 nm以上50 nm未満が好ましく、22 nm以上50 nm未満がより好ましい。

中間膜5の膜厚は10 nm以上48 nm未満であり、15 nm以上48 nm未満が好ましく、17 nm以上48 nm未満がより好ましく、20 nm以上48 nm未満がさらに好ましい。

【0051】

中間膜5の形成手順を以下に示す。

中間膜5が、CrO膜の場合、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、ネオン(Ne)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)のうち少なくともひとつを含む不活性ガスで希釈した酸素(O<sub>2</sub>)雰囲気中でCrターゲットを放電させることによって形成する。

中間膜5が、TaO膜の場合、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、ネオン(Ne)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)のうち少なくともひとつを含む不活性ガスで希釈した酸素(O<sub>2</sub>)雰囲気中でTaターゲットを放電させることによって形成する。

【0052】

中間膜5が、CrON膜の場合、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、ネオン(Ne)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)のうち少なくともひとつを含む不活性ガスで希釈した酸素(O<sub>2</sub>)および窒素(N<sub>2</sub>)雰囲気中で、Crターゲットを用いたスパッタリング法、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を実施することにより形成できる。または、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、ネオン(Ne)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)のうち少なくともひとつを含む不活性ガスで希釈した窒素(N<sub>2</sub>)雰囲気中でCrターゲットを放電させてCrN膜を形成した

後、例えば酸素プラズマ中にさらしたり、酸素を用いたイオンビームを照射することによって、形成された膜を酸化することにより、CrON膜としてもよい。

中間膜5が、TaON膜の場合、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、ネオン(Ne)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)のうち少なくともひとつを含む不活性ガスで希釈した酸素(O<sub>2</sub>)および窒素(N<sub>2</sub>)雰囲気中で、Taターゲットを用いたスパッタリング法、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を実施することにより形成できる。または、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、ネオン(Ne)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)のうち少なくともひとつを含む不活性ガスで希釈した窒素(N<sub>2</sub>)雰囲気中でTaターゲットを放電させてTa<sub>n</sub>N膜を形成した後、例えば酸素プラズマ中にさらしたり、酸素を用いたイオンビームを照射することによ

10

#### 【0053】

上記した方法で中間膜5を形成するには、具体的には以下の成膜条件で実施すればよい。

##### CrO膜、TaO膜を形成する場合

スパッタリングガス：ArとO<sub>2</sub>の混合ガス(O<sub>2</sub>ガス濃度：3～80vol%、好ましくは5～60vol%、より好ましくは10～40vol%。ガス圧：1.0×10<sup>-1</sup>Pa～50×10<sup>-1</sup>Pa、好ましくは1.0×10<sup>-1</sup>Pa～40×10<sup>-1</sup>Pa、より好ましくは1.0×10<sup>-1</sup>Pa～30×10<sup>-1</sup>Pa。)

投入電力：30～1000W、好ましくは50～750W、より好ましくは80～500W

20

成膜速度：0.01～60nm/min、好ましくは0.05～45nm/min、より好ましくは0.1～30nm/min

##### CrON膜、TaON膜を形成する場合

スパッタリングガス：ArとO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>の混合ガス(O<sub>2</sub>ガス濃度：5～80vol%、N<sub>2</sub>ガス濃度：5～75vol%、好ましくはO<sub>2</sub>ガス濃度：6～70vol%、N<sub>2</sub>ガス濃度：6～35vol%、より好ましくはO<sub>2</sub>ガス濃度：10～30vol%、N<sub>2</sub>ガス濃度：10～30vol%。Arガス濃度：5～90vol%、好ましくは10～88vol%、より好ましくは20～80vol%、ガス圧1.0×10<sup>-1</sup>Pa～50×10<sup>-1</sup>Pa、好ましくは1.0×10<sup>-1</sup>Pa～40×10<sup>-1</sup>Pa、より好ましくは1.0×10<sup>-1</sup>Pa

30

投入電力：30～1000W、好ましくは50～750W、より好ましくは80～500W

成膜速度：0.01～60nm/min、好ましくは0.05～45nm/min、より好ましくは0.1～30nm/min

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。

#### 【0054】

本発明のEUVマスクブランクは、図1に示す構成、すなわち、基板1、反射層2、吸収層3、導電膜(裏面導電膜)4、および、中間膜5以外の構成を有していてもよい。

40

#### 【0055】

本発明のEUVマスクブランクでは、反射層2と吸収層3との間に保護層が形成されてもよい。保護層は、吸収層3をエッチング(通常はドライエッチング)して、該吸収層3にマスクパターンを形成する際に、反射層2がエッチングによるダメージを受けないよう、反射層2を保護すること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3のエッチングによる影響を受けにくい、つまりこのエッチング速度が吸収層3よりも遅く、しかもこのエッチングによるダメージを受けにくい物質が選択される。この条件を満たす物質としては、例えばCr、Al、Ta及びこれらの窒化物、Ru及びRu化合物(RuB、RuSi等)、ならびにSiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やこれらの混合物

50

が例示される。これらの中でも、Ru及びRu化合物(RuB、RuSi等)、CrNおよびSiO<sub>2</sub>が好ましく、Ru及びRu化合物(RuB、RuSi等)が特に好ましい。

また、保護層を形成する場合、その厚さは1~60nmが好ましく、1~40nmがより好ましい。

【0056】

保護層を形成する場合、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など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、スパッタリングガスとしてArガス(ガス圧 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ )を使用して投入電力30~1500W、成膜速度1.2~60nm/minで厚さ2~5nmとなるように成膜することが好ましい。

10

【0057】

なお、反射層2の上に保護層を設けた場合であっても、波長13.5nm付近の光線反射率の最大値は、60%以上が好ましく、63%以上がより好ましく、65%以上がさらに好ましい。

【0058】

さらに、本発明のEUVマスクブランクでは、吸収層3上にマスクパターンの検査に使用する検査光における低反射層が形成されていてもよい。

低反射層はマスクパターンの検査に使用する検査光において、低反射となるような膜で構成される。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どうか検査する。このマスクパターンの検査では、検査光として通常257nm程度の光を使用した検査機が使用される。つまり、この257nm程度の光の反射率の差、具体的には、吸収層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表面と、の反射率の差によって検査される。ここで、前者は反射層表面または保護層表面であり、通常は保護層表面である。したがって、検査光の波長に対する反射層表面または保護層表面と、吸収層表面と、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、正確な検査が出来ないことになる。検査光の波長に対する反射層表面または保護層表面と、吸収層表面と、の反射率の差が小さい場合は、低反射層の形成により、検査時のコントラストが良好となる。吸収層上に低反射層を形成する場合、該低反射層は、検査光の波長領域の光線を低反射層表面に照射した際に、該検査光の波長の最大反射率は、15%以下が好ましく、10%以下がより好ましく、5%以下がさらに好ましい。

20

30

【0059】

低反射層は、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よりも低い材料で構成されることが好ましい。

この特性を満たす低反射層としては、タンタル(Ta)、パラジウム(Pd)、クロム(Cr)、ケイ素(Si)、ハフニウム(Hf)からなる群から選ばれる少なくともひとつと、酸素(O)および窒素(N)からなる群から選ばれる少なくともひとつと、を含有するものがある。このような低反射層の好適例としては、TaPdO層、TaPdON層、TaON層、CrO層、CrON層、SiON層、SiN層、HfO層、HfON層が挙げられる。

40

低反射層中のTa、Pd、Cr、Si、Hfの合計含有量は、10~55at%、特に10~50at%であると、パターン検査光の波長領域に対する光学特性を制御できるという理由で好ましい。

また、低反射層中におけるOおよびNの合計含有率が、45~90at%、特に50~90at%であると、パターン検査光の波長領域に対する光学特性を制御できるという理由で好ましい。なお、該低反射層中のTa、Pd、Cr、Si、Hf、OおよびNの合計含有率は95~100at%が好ましく、97~100at%がより好ましく、99~100at%がさらに好ましい。

【0060】

50

上記した構成の低反射層は、Ta、Pd、Cr、SiおよびHfのうち少なくともひとつ、を含有するターゲットを用いてスパッタリング法を行うことにより形成できる。ここで、ターゲットとしては、上述した2種類以上の金属ターゲット、および、化合物ターゲットのいずれも使用できる。

なお、2種類以上の金属ターゲットの使用は、低反射層の構成成分を調整するのに好都合である。なお、2種類以上の金属ターゲットを使用する場合、ターゲットへの投入電力を調整することによって、吸収層の構成成分を調整できる。一方、化合物ターゲットを使用する場合、形成される低反射層が所望の組成となるように、ターゲット組成をあらかじめ調整することが好ましい。

#### 【0061】

上記のターゲットを用いたスパッタリング法は、吸収層の形成を目的とするスパッタリング法と同様、不活性ガス雰囲気中で実施できる。

但し、低反射層がOを含有する場合、He、Ar、Ne、KrおよびXeのうち少なくともひとつと、O<sub>2</sub>と、を含む不活性ガス雰囲気中でスパッタリング法を実施する。低反射層がNを含有する場合、He、Ar、Ne、KrおよびXeのうち少なくともひとつと、N<sub>2</sub>と、を含む不活性ガス雰囲気中でスパッタリング法を実施する。低反射層がOおよびNを含有する場合、He、Ar、Ne、KrおよびXeのうち少なくともひとつと、O<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>と、を含む不活性ガス雰囲気中でスパッタリング法を実施する。

#### 【0062】

具体的なスパッタリング法の実施条件は、使用するターゲットやスパッタリング法を実施する不活性ガス雰囲気の組成によっても異なるが、いずれの場合においても以下の条件でスパッタリング法を実施すればよい。

不活性ガス雰囲気がArとO<sub>2</sub>の混合ガス雰囲気の場合を例に低反射層の形成条件を以下に示す。

#### 低反射層の形成条件

ガス圧：1.0 × 10<sup>-1</sup> Pa ~ 50 × 10<sup>-1</sup> Pa、好ましくは1.0 × 10<sup>-1</sup> Pa ~ 4.0 × 10<sup>-1</sup> Pa、より好ましくは1.0 × 10<sup>-1</sup> Pa ~ 3.0 × 10<sup>-1</sup> Pa。

スパッタリングガス：ArとO<sub>2</sub>の混合ガス（O<sub>2</sub>ガス濃度：3 ~ 80 vol %、好ましくは5 ~ 60 vol %、より好ましくは10 ~ 40 vol %）

投入電力：30 ~ 1000 W、好ましくは50 ~ 750 W、より好ましくは80 ~ 500 W

成膜速度：0.01 ~ 60 nm/min、好ましくは0.05 ~ 45 nm/min、より好ましくは0.1 ~ 30 nm/min

なお、Ar以外の不活性ガスあるいは複数の不活性ガスを使用する場合、その不活性ガスの合計濃度が上記したArガス濃度と同じ濃度範囲にする。また、不活性ガス雰囲気がN<sub>2</sub>を含有する場合はN<sub>2</sub>濃度、不活性ガス雰囲気がN<sub>2</sub>およびO<sub>2</sub>を含有する場合、その合計濃度を上記した酸素濃度と同じ濃度範囲にする。

#### 【0063】

なお、本発明のEUVマスクブランクにおいて、吸収層上に低反射層を形成することが好ましいのは、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EUV光（13.5 nm付近）を使用する場合、吸収層上に低反射層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193 nm、さらには13.5 nmにシフトすることも考えられる。検査光の波長が13.5 nmである場合、吸収層上に低反射層を形成する必要はないと考えられる。

#### 【0064】

本発明のEUVマスクブランクにおいて、吸収層上（吸収層上に低反射層が形成されている場合は吸収層上）に、特開2009-54899号公報や特開2009-21582号公報に記載のハードマスク層、すなわち、吸収層（吸収層上に低反射層が形成されている場合は吸収層および低反射層）のエッチング条件に対して耐性を有する材料の層、が形

10

20

30

40

50

成されていてもよい。このようなハードマスク層を形成して、吸収層（吸収層上に低反射層が形成されている場合は吸収層および低反射層）のエッチング条件における吸収層（吸収層上に低反射層が形成されている場合は吸収層および低反射層）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（吸収層上に低反射層が形成されている場合は吸収層および低反射層）のエッチング条件での吸収層のエッチングレート（吸収層上に低反射層が形成されている場合は吸収層および低反射層のエッチングレート）と、ハードマスク層のエッチングレートと、の比を高めることで、レジストを薄膜化できる。

#### 【実施例】

#### 【0065】

以下、実施例を用いて本発明をさらに説明する。

10

（例1～15）

以下に示す例1～15は、基板1と導電膜4との間に中間膜5を形成しない態様とした例であり、基板1の一方の面側に（中間膜5を形成せずに）導電膜4を形成したときの、導電膜4のシート抵抗値、および、波長400～800nmの光に対する光線透過率を評価するものである。

即ち、本発明に係るEUVマスクブランク、EUVマスクの中間膜5は、前述のように、酸素（O）を含有することで、絶縁性を示すとともに、波長400～800nmの光に対する消衰係数（k）が1.0以下となるため、例1～例15のような導電膜4のみ形成した態様における、シート抵抗値および、波長400～800nmの光線透過率の評価により、中間膜5と導電膜4とを併せた2つの膜のシート抵抗値および、波長400～800nmの光線透過率の評価として参照できる。例1～15のうち、例1～7が実施例、例8～15が比較例である。

20

#### 例1

本例では、基板1の一方の面側に（中間膜5を形成せずに）導電膜4を形成する。

成膜用の基板1として、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>系のガラス基板（外形6インチ（152mm）角、厚さが6.3mm）を使用する。このガラス基板の20における熱膨張係数は0.05×10<sup>-7</sup>/、ヤング率は67GPa、ポアソン比は0.17、比剛性は3.07×10<sup>7</sup>m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>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する。

#### 【0066】

30

基板1の一方の面側に、導電膜4として、CrN膜を、マグネトロンスパッタリング法を用いて成膜する。導電膜4（CrN膜）の成膜条件は以下のとおりである。

ターゲット：Crターゲット

スパッタリングガス：ArとN<sub>2</sub>の混合ガス（Ar：80vol%、N<sub>2</sub>：20vol%、ガス圧：0.3Pa）

投入電力：150W

成膜速度：6.1nm/min

膜厚：13nm

#### 導電膜4（CrN膜）の組成分析

導電膜4（CrN膜）の組成を、X線光電子分光装置（X-ray Photoelectron Spectrometer）を用いて測定した。導電膜4（CrN膜）の組成比（at%）は、Cr：N=77：23である。

40

なお、導電膜4における窒素の含有率Cと、膜厚tとの関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 23 + 1.68 (= 5.13) \quad 13 \quad 0.31 \times 23 + 11.13 (= 18.26)$$

導電膜4のシート抵抗値を、四探針測定器を用いて測定した。シート抵抗値は112/であった。

また、導電膜4の波長400～800nmの光線透過率を、分光光度計を用いて測定した結果、いずれの波長域においても光線透過率は10%以上であり、特に波長532nmの光線透過率は21.5%であった。

50

## 【 0 0 6 7 】

## 例 2

導電膜 4 (CrN 膜) の成膜条件を下記とした以外は例 1 と同様である。

ターゲット：Cr ターゲット

スパッタリングガス：Ar と N<sub>2</sub> の混合ガス (Ar : 73 vol %、N<sub>2</sub> : 27 vol %、  
ガス圧：0.3 Pa)

投入電力：150 W

成膜速度：5.9 nm/min

膜厚：20 nm

## 導電膜 4 (CrN 膜) の組成分析

導電膜 4 (CrN 膜) の組成を、例 1 と同様の手順で測定した。導電膜 4 (CrN 膜) の組成比 (at %) は、Cr : N = 69 : 31 である。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 31 + 1.68 (= 6.33) \quad 20 \quad 0.31 \times 31 + 11.13 (= 20.74)$$

導電膜 4 のシート抵抗値は 73 / であった。

波長 400 ~ 800 nm のいずれの波長域においても光線透過率は 10 % 以上であり、特に波長 532 nm の光線透過率は 11.5 % であった。

## 【 0 0 6 8 】

## 例 3

導電膜 4 (CrN 膜) の膜厚を 8 nm とした以外は例 2 と同様である。

導電膜 4 (CrN 膜) の組成を、例 1 と同様の手順で測定した。導電膜 4 (CrN 膜) の組成比 (at %) は、Cr : N = 69 : 31 である。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 31 + 1.68 (= 6.33) \quad 8 \quad 0.31 \times 31 + 11.13 (= 20.74)$$

導電膜 4 のシート抵抗値は 203 / であった。

波長 400 ~ 800 nm のいずれの波長域においても光線透過率は 10 % 以上であり、特に波長 532 nm の光線透過率は 29.4 % であった。

## 【 0 0 6 9 】

## 例 4

導電膜 4 (CrN 膜) の成膜条件を下記とした以外は例 1 と同様である。

ターゲット：Cr ターゲット

スパッタリングガス：Ar と N<sub>2</sub> の混合ガス (Ar : 95 vol %、N<sub>2</sub> : 5 vol %、  
ガス圧：0.3 Pa)

投入電力：150 W

成膜速度：6.6 nm/min

膜厚：12 nm

## 導電膜 4 (CrN 膜) の組成分析

導電膜 4 (CrN 膜) の組成を、例 1 と同様の手順で測定する。導電膜 4 (CrN 膜) の組成比 (at %) は、Cr : N = 95 : 5 である。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 5 + 1.68 (= 2.43) \quad 12 \quad 0.31 \times 5 + 11.13 (= 12.68)$$

導電膜 4 のシート抵抗値は 50 / である。

波長 400 ~ 800 nm のいずれの波長域においても光線透過率は 10 % 以上であり、特に波長 532 nm の光線透過率は 11.9 % である。

## 【 0 0 7 0 】

## 例 5

導電膜 4 (CrN 膜) の膜厚を 4 nm とする以外は例 4 と同様である。

10

20

30

40

50

導電膜4 (CrN膜)の組成分析

導電膜4 (CrN膜)の組成を、X線光電子分光装置 (X-ray Photoelectron Spectrometer) を用いて測定する。導電膜4 (CrN膜)の組成比 (at%) は、Cr : N = 95 : 5である。

なお、導電膜4における窒素の含有率Cと、膜厚tとの関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 5 + 1.68 (= 2.43) \quad 4 \quad 0.31 \times 5 + 11.13 (= 12.68)$$

導電膜4のシート抵抗値は150 / である。

波長400 ~ 800 nmのいずれの波長域においても光線透過率は10%以上であり、特に波長532 nmの光線透過率は25.8%である。

【0071】

例6

導電膜4 (CrN膜)の成膜条件を下記とする以外は例1と同様である。

ターゲット：Crターゲット

スパッタリングガス：ArとN<sub>2</sub>の混合ガス (Ar : 64 vol%、N<sub>2</sub> : 36 vol%、ガス圧：0.3 Pa)

投入電力：150 W

成膜速度：5.6 nm/min

膜厚：23 nm

導電膜4 (CrN膜)の組成分析

導電膜4 (CrN膜)の組成を、例1と同様の手順で測定する。導電膜4 (CrN膜)の組成比 (at%) は、Cr : N = 60 : 40である。

なお、導電膜4における窒素の含有率Cと、膜厚tとの関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 40 + 1.68 (= 7.68) \quad 23 \quad 0.31 \times 40 + 11.13 (= 23.53)$$

導電膜4のシート抵抗値は87 / である。

波長400 ~ 800 nmのいずれの波長域においても光線透過率は10%以上であり、特に波長532 nmの光線透過率は10.5%である。

【0072】

例7

導電膜4 (CrN膜)の膜厚を9 nmとする以外は例6と同様である。

導電膜4 (CrN膜)の組成を、例1と同様の手順で測定する。導電膜4 (CrN膜)の組成比 (at%) は、Cr : N = 60 : 40である。

なお、導電膜4における窒素の含有率Cと、膜厚tとの関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 40 + 1.68 (= 7.68) \quad 9 \quad 0.31 \times 40 + 11.13 (= 23.53)$$

導電膜4のシート抵抗値は222 / である。

波長400 ~ 800 nmのいずれの波長域においても光線透過率は10%以上であり、特に波長532 nmの光線透過率は30.7%である。

【0073】

例8

導電膜4 (CrN膜)の膜厚を14 nmとする以外は例4と同様である。

導電膜4 (CrN膜)の組成分析

導電膜4 (CrN膜)の組成を、例1と同様の手順で測定する。導電膜4 (CrN膜)の組成比 (at%) は、Cr : N = 95 : 5である。

なお、導電膜4における窒素の含有率Cと、膜厚tとの関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 5 + 1.68 (= 2.43) \quad 14 > \quad 0.31 \times 5 + 11.13 (= 12.68)$$

導電膜4のシート抵抗値は43 / である。

波長400 ~ 800 nmのいずれの波長域においても光線透過率は10%未満であり、

10

20

30

40

50

特に波長 532 nm の光線透過率は 8.5% である。

【0074】

例 9

導電膜 4 (CrN 膜) の膜厚を 2 nm とする以外は例 4 と同様である。

導電膜 4 (CrN 膜) の組成分析

導電膜 4 (CrN 膜) の組成を、例 1 と同様の手順で測定する。導電膜 4 (CrN 膜) の組成比 (at%) は、Cr : N = 95 : 5 である。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 5 + 1.68 (= 2.43) > 2 \quad 0.31 \times 5 + 11.13 (= 12.68)$$

10

導電膜 4 のシート抵抗値は 300 / である。

波長 400 ~ 800 nm のいずれの波長域においても光線透過率は 10% 以上であり、特に波長 532 nm の光線透過率は 29.2% である。

【0075】

例 10

導電膜 4 (CrN 膜) の膜厚を 20 nm とした以外は例 1 と同様である。

導電膜 4 (CrN 膜) の組成分析

導電膜 4 (CrN 膜) の組成を、例 1 と同様の手順で測定した。導電膜 4 (CrN 膜) の組成比 (at%) は、Cr : N = 77 : 23 であった。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 23 + 1.68 (= 5.13) \quad 20 > 0.31 \times 23 + 11.13 (= 18.26)$$

20

導電膜 4 のシート抵抗値は 68 / であった。

波長 400 ~ 800 nm のいずれの波長域においても光線透過率は 10% 未満であり、特に波長 532 nm の光線透過率は 7.8% であった。

【0076】

例 11

導電膜 4 (CrN 膜) の膜厚を 4 nm とした以外は例 1 と同様である。

導電膜 4 (CrN 膜) の組成分析

導電膜 4 (CrN 膜) の組成を、例 1 と同様の手順で測定する。導電膜 4 (CrN 膜) の組成比 (at%) は、Cr : N = 77 : 23 である。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 23 + 1.68 (= 5.13) > 4 \quad 0.31 \times 23 + 11.13 (= 18.26)$$

30

導電膜 4 のシート抵抗値は 330 / である。

波長 400 ~ 800 nm のいずれの波長域においても光線透過率は 10% 以上であり、特に波長 532 nm の光線透過率は 32% である。

【0077】

例 12

導電膜 4 (CrN 膜) の膜厚を 25 nm とする以外は例 6 と同様である。

導電膜 4 (CrN 膜) の組成を、例 1 と同様の手順で測定する。導電膜 4 (CrN 膜) の組成比 (at%) は、Cr : N = 60 : 40 である。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 40 + 1.68 (= 7.68) \quad 25 > 0.31 \times 40 + 11.13 (= 23.53)$$

40

導電膜 4 のシート抵抗値は 80 / である。

波長 400 ~ 800 nm のいずれの波長域においても光線透過率は 10% 未満であり、特に波長 532 nm の光線透過率は 7.6% である。

【0078】

例 13

50

導電膜 4 (CrN 膜) の膜厚を 6 nm とする以外は例 6 と同様である。

導電膜 4 (CrN 膜) の組成を、例 1 と同様の手順で測定する。導電膜 4 (CrN 膜) の組成比 (at%) は、Cr : N = 60 : 40 である。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 40 + 1.68 (= 7.68) > 6 \quad 0.31 \times 40 + 11.13 (= 23.53)$$

導電膜 4 のシート抵抗値は 333 / である。

波長 400 ~ 800 nm のいずれの波長域においても光線透過率は 10 % 以上であり、特に波長 532 nm の光線透過率は 35 % である。

【0079】

10

#### 例 14

導電膜 4 (CrN 膜) の成膜条件を下記とする以外は例 1 と同様である。

ターゲット：Cr ターゲット

スパッタリングガス：Ar と N<sub>2</sub> の混合ガス (Ar : 55 vol%、N<sub>2</sub> : 45 vol%、ガス圧 : 0.3 Pa)

投入電力 : 150 W

成膜速度 : 5.0 nm/min

膜厚 : 15 nm

#### 導電膜 4 (CrN 膜) の組成分析

導電膜 4 (CrN 膜) の組成を、例 1 と同様の手順で測定する。導電膜 4 (CrN 膜) の組成比 (at%) は、Cr : N = 57 : 43 である。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 43 + 1.68 (= 8.13) \quad 15 \quad 0.31 \times 43 + 11.13 (= 24.46)$$

導電膜 4 のシート抵抗値は 1312 / である。

波長 400 ~ 800 nm のいずれの波長域においても光線透過率は 10 % 以上であり、特に波長 532 nm の光線透過率は 22.7 % である。

【0080】

20

#### 例 15

導電膜 4 の成膜条件を下記とした以外は例 1 と同様である。

ターゲット：Cr ターゲット

スパッタリングガス：Ar ガス (ガス圧 : 0.3 Pa)

投入電力 : 150 W

成膜速度 : 7.2 nm/min

膜厚 : 5 nm

#### 導電膜 4 (CrN 膜) の組成分析

導電膜 4 の組成を、例 1 と同様の手順で測定する。導電膜 4 は、Cr が 100 at% の Cr 膜である。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 0 + 1.68 (= 1.68) \quad 5 \quad 0.31 \times 0 + 11.13 (= 11.13)$$

導電膜 4 のシート抵抗値は 80 / である。

波長 400 ~ 800 nm のいずれの波長域においても光線透過率は 10 % 以上であり、特に波長 532 nm の光線透過率は 22.7 % である。

また、導電膜 4 の密着性について、導電膜 4 上から JIS K5400 (クロスカット法) に基づき評価すると、膜剥れが確認され、密着性が不十分である。

一方、例 1 ~ 例 14 については、膜剥れは確認されず、密着性は十分である。

【0081】

図 2 は、例 1 ~ 例 15 について、導電膜における窒素の含有率 (C) と、該裏面導電膜の膜厚と、の関係を示したグラフである。図 2 中、また、シート抵抗値が 250 / の

30

40

50

場合を細線で示した。  $t = 0.15C + 1.68$  に相当する。波長  $532\text{ nm}$  の光線透過率が  $10\%$  の場合を太線で示した。  $t = 0.31C + 11.13$  に相当する。

実施例（例 1 ~ 7）は、いずれも、シート抵抗値が  $250\ \Omega$  以下であり、波長  $532\text{ nm}$  の光線透過率が  $10\%$  以上であった。

$t > 0.31C + 11.13$  の例 8、例 10、例 12 は、いずれも波長  $532\text{ nm}$  の光線透過率は  $10\%$  未満である。

$t < 0.15C + 1.68$  の例 9、例 11、例 13 は、いずれもシート抵抗値が  $250\ \Omega$  超である。

導電膜における N 含有率が  $42\text{ at}\%$  超の例 14 は、シート抵抗値が  $250\ \Omega$  超である。

導電膜における N 含有率が  $0\text{ at}\%$  の例 15 は、JIS K5400（クロスカット法）に基づき、密着性を評価すると、膜剥れが確認され、密着性が不十分である。

例 1 ~ 例 14 についても、密着性の評価を実施するが、膜剥がれは確認されず、密着性は十分である。

#### 【0082】

（例 16、17）

例 16、17 は実施例である。なお、例 16、17 は、いずれも、基板 1 の一方の面側に中間膜 5 および導電膜 4 を形成したときの、導電膜 4 のシート抵抗値、導電膜 4 および中間膜 5 の光線透過率、光線反射率について評価することで、反射層 2、吸収層 3 を含む EUV マスクブランクおよび EUV マスク、さらに、反射層 2、吸収層 3 に加え、保護層、低反射層等を含む本発明の EUV マスクブランクおよび EUV マスクの評価として扱うものである。

#### 例 16

本実施例では、基板 1 の一方の面側に中間膜 5 および導電膜 4 を形成した。

例 1 と同様の基板 1 の一方の面側に、中間膜 5 として、CrO 膜を、マグネトロンスパッタリング法を用いて成膜した。中間膜 5（CrO 膜）の成膜条件は以下のとおりである。

ターゲット：Cr ターゲット

スパッタリングガス：Ar と  $O_2$  の混合ガス（ガス流量（ $O_2 / Ar$ ）： $20 / 35$ （sccm）、ガス圧： $0.3\text{ Pa}$ ）

投入電力： $150\text{ W}$

成膜速度： $9.0\text{ nm/min}$

膜厚： $14\text{ nm}$

#### 中間膜 5（CrO 膜）の組成分析

中間膜 5（CrO 膜）の組成を、X 線光電子分光装置（X-ray Photoelectron Spectrometer）を用いて測定する。中間膜 5（CrO 膜）の組成比（at%）は、Cr：O =  $58 : 42$  である。

#### 【0083】

次に、中間膜 5 上に、導電膜 4 として、CrN 膜を、マグネトロンスパッタリング法を用いて成膜した。導電膜 4（CrN 膜）の成膜条件は以下のとおりである。

ターゲット：Cr ターゲット

スパッタリングガス：Ar と  $N_2$  の混合ガス（ガス流量（ $N_2 / Ar$ ）： $10 / 45$ （sccm）、ガス圧： $0.3\text{ Pa}$ ）

投入電力： $150\text{ W}$

成膜速度： $6.1\text{ nm/min}$

膜厚： $14\text{ nm}$

#### 導電膜 4（CrN 膜）の組成分析

導電膜 4（CrN 膜）の組成を、X 線光電子分光装置（X-ray Photoelectron Spectrometer）を用いて測定する。導電膜 4（CrN 膜）の組成比（at%）は、Cr：N =  $77 : 23$  である。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 23 + 1.68 (= 5.13) \quad 14 \quad 0.31 \times 23 + 11.13 (= 18.26)$$

導電膜 4 および中間膜 5 の合計膜厚は 28 nm であった。

導電膜 4 のシート抵抗値を、四探針測定器を用いて測定した。シート抵抗値は 113 / であった。

また、導電膜 4 の側から光線を入射した際の、波長 400 ~ 800 nm の光線透過率を、分光光度計を用いて測定した。波長 400 ~ 800 nm いずれの波長域においても光線透過率は 10% 以上であった。波長 400 nm、532 nm、800 nm の光線透過率はそれぞれ以下のとおり。

波長 400 nm : 15.8%

波長 532 nm : 16.8%

波長 800 nm : 18.3%

また、導電膜 4 および中間膜 5 が形成されていない側の基板 1 の面から光線を入射した際の、導電膜 4 側からの、波長 190 ~ 400 nm の光線反射率を、分光光度計を用いて測定した。真空紫外領域 (190 ~ 400 nm) の光に対する反射率は、いずれも 20% 以下であり、中間膜 5 を設けることにより、190 ~ 400 nm のすべての波長に対して、反射率を 20% 以下とすることが可能であった。

なお、波長 190 ~ 800 nm の光線透過率および光線反射率を図 3 に示した。

また、中間膜 5 を形成せずに、上記と同様の手順で導電膜 4 を形成した場合についても、導電膜 4 のシート抵抗値と、導電膜 4 の光線透過率を評価した。

導電膜 4 のシート抵抗値は 112 / であり、中間膜 5 を形成した場合とほぼ同等であった。図 4 は、例 16 について、波長 400 ~ 800 nm の光線透過率を、中間膜を形成しなかった場合と比較したグラフである。このグラフから明らかなように、中間膜の有無によって、波長 400 ~ 800 nm の光線透過率には、有意な差はなかった。

【0084】

#### 例 17

中間膜 (CrO 膜) 5 および導電膜 4 (CrN 膜) の成膜条件を、それぞれ下記とした以外は例 16 と同様である。

#### 中間膜 5

ターゲット : Cr ターゲット

スパッタリングガス : Ar と O<sub>2</sub> の混合ガス (ガス流量 (O<sub>2</sub> / Ar) : 20 / 35 (sccm)、ガス圧 : 0.3 Pa)

投入電力 : 150 W

成膜速度 : 9.0 nm / min

膜厚 : 14 nm

#### 導電膜 4

ターゲット : Cr ターゲット

スパッタリングガス : Ar と N<sub>2</sub> の混合ガス (ガス流量 (N<sub>2</sub> / Ar) : 15 / 40 (sccm)、ガス圧 : 0.3 Pa)

投入電力 : 150 W

成膜速度 : 6.6 nm / min

膜厚 : 15 nm

#### 中間膜 5 (CrO 膜) の組成分析

中間膜 5 (CrO 膜) の組成を、例 16 と同様の手順で測定する。中間膜 5 (CrO 膜) の組成比 (at%) は、Cr : O = 58 : 42 である。

#### 導電膜 4 (CrN 膜) の組成分析

導電膜 4 (CrN 膜) の組成を、例 16 と同様の手順で測定する。導電膜 4 (CrN 膜) の組成比 (at%) は、Cr : N = 69 : 31 である。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

10

20

30

40

50

$$0.15 \times 31 + 1.68 (= 6.33) \quad 15 \quad 0.31 \times 31 + 11.13 (= 20.74)$$

また、導電膜4および中間膜5の合計膜厚は29nmであった。

導電膜4のシート抵抗値は149 / であった。

また、導電膜4の側から光線を入射した際の、波長400~800nmの光線透過率は、波長400~800nmいずれの波長域においても光線透過率は10%以上であった。波長400nm、532nm、800nmの光線透過率はそれぞれ以下のとおり。

波長400nm: 19.0%

波長532nm: 20.8%

波長800nm: 22.6%

10

また、中間膜5および導電膜4が形成されていない側の基板1の面から光線を入射した際の、導電膜4側からの、波長190~400nmの光線反射率は、いずれも20%以下であり、中間膜5を設けることにより、190~400nmのすべての波長に対して、反射率を20%以下とすることが可能であった。

なお、波長190~800nmの光線透過率および光線反射率を図5に示した。

また、中間膜5を形成せずに、上記と同様の手順で導電膜4を形成した場合についても、導電膜4のシート抵抗値と、導電膜4の光線透過率を評価した。

導電膜4のシート抵抗値は149 / であり、中間膜5を形成した場合と同一であった。図6は、例17について、波長400~800nmの光線透過率を、中間膜を形成しなかった場合と比較したグラフである。このグラフから明らかなように、中間膜の有無によって、波長400~800nmの光線透過率には、有意な差はなかった。

20

【0085】

(例18~25)

#### 例18

中間膜5および導電膜4の膜厚をそれぞれ以下とした以外は例16と同様の手順を実施した。

中間膜5: 28nm

導電膜4: 12nm

合計膜厚: 40nm

#### 中間膜5(CrO膜)の組成分析

30

中間膜5(CrO膜)の組成を、例16と同様の手順で測定する。中間膜5(CrO膜)の組成比(at%)は、Cr:O=58:42である。

#### 導電膜4(CrN膜)の組成分析

導電膜4(CrN膜)の組成を、例16と同様の手順で測定する。導電膜4(CrN膜)の組成比(at%)は、Cr:N=77:23である。

なお、導電膜4における窒素の含有率Cと、膜厚tとの関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 23 + 1.68 (= 5.13) \quad 12 \quad 0.31 \times 23 + 11.13 (= 18.26)$$

導電膜4のシート抵抗値は176 / であった。

また、導電膜4の側から光線を入射した際の、波長400~800nmの光線透過率は、波長400~800nmいずれの波長域においても10%以上であった。波長400nm、532nm、800nmの光線透過率はそれぞれ以下のとおり。

40

波長400nm: 18.9%

波長532nm: 22.5%

波長800nm: 25.8%

また、中間膜5および導電膜4が形成されていない側の基板1の面から光線を入射した際の、導電膜4側からの、波長190~400nmの光線反射率は、いずれも20%以下であり、中間膜5を設けることにより、190~400nmのすべての波長に対して、反射率を20%以下とすることが可能であった。

なお、波長190~800nmの光線透過率および光線反射率を図7に示した。

50

## 【 0 0 8 6 】

## 例 1 9

中間膜 5 および導電膜 4 の膜厚をそれぞれ以下とした以外は例 1 6 と同様の手順を実施した。

中間膜 5 : 2 9 n m

導電膜 4 : 1 3 n m

合計膜厚 : 4 2 n m

中間膜 5 ( C r O 膜 ) の組成分析

中間膜 5 ( C r O 膜 ) の組成を、例 1 6 と同様の手順で測定する。中間膜 5 ( C r O 膜 ) の組成比 ( a t % ) は、C r : O = 5 8 : 4 2 である。

10

導電膜 4 ( C r N 膜 ) の組成分析

導電膜 4 ( C r N 膜 ) の組成を、例 1 6 と同様の手順で測定する。導電膜 4 ( C r N 膜 ) の組成比 ( a t % ) は、C r : N = 7 7 : 2 3 である。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 23 + 1.68 (= 5.13) \quad 13 \quad 0.31 \times 23 + 11.13 (= 18.26)$$

導電膜 4 のシート抵抗値は 1 3 5 / であつた。

また、導電膜 4 の側から光線を入射した際の、波長 4 0 0 ~ 8 0 0 n m の光線透過率は、波長 4 0 0 ~ 8 0 0 n m いずれの波長域においても 1 0 % 以上であつた。波長 4 0 0 n m、5 3 2 n m、8 0 0 n m の光線透過率はそれぞれ以下のとおり。

20

波長 4 0 0 n m : 1 5 . 3 %

波長 5 3 2 n m : 1 8 . 5 %

波長 8 0 0 n m : 2 1 . 1 %

また、中間膜 5 および導電膜 4 が形成されていない側の基板 1 の面から光線を入射した際の、導電膜 4 側からの、波長 1 9 0 ~ 4 0 0 n m の光線反射率は、いずれも 2 0 % 以下であり、中間膜 5 を設けることにより、1 9 0 ~ 4 0 0 n m のすべての波長に対して、反射率を 2 0 % 以下とすることが可能であつた。

なお、波長 1 9 0 ~ 8 0 0 n m の光線透過率および光線反射率を図 8 に示した。

## 【 0 0 8 7 】

## 例 2 0

30

中間膜 ( C r O 膜 ) 5 および導電膜 4 ( C r N 膜 ) の成膜条件を、それぞれ下記とした以外は例 1 6 と同様である。

中間膜 5

ターゲット : C r ターゲット

スパッタリングガス : A r と O<sub>2</sub> の混合ガス ( ガス流量 ( O<sub>2</sub> / A r ) : 2 0 / 3 5 ( s c c m ) 、ガス圧 : 0 . 3 P a )

投入電力 : 1 5 0 W

成膜速度 : 9 . 0 n m / m i n

膜厚 : 2 8 n m

導電膜 4

40

ターゲット : C r ターゲット

スパッタリングガス : A r と N<sub>2</sub> の混合ガス ( ガス流量 ( N<sub>2</sub> / A r ) : 1 5 / 4 0 ( s c c m ) 、ガス圧 : 0 . 3 P a )

投入電力 : 1 5 0 W

成膜速度 : 6 . 6 n m / m i n

膜厚 : 1 6 n m

中間膜 5 ( C r O 膜 ) の組成分析

中間膜 5 ( C r O 膜 ) の組成を、例 1 6 と同様の手順で測定する。中間膜 5 ( C r O 膜 ) の組成比 ( a t % ) は、C r : O = 5 8 : 4 2 である。

導電膜 4 ( C r N 膜 ) の組成分析

50

導電膜 4 (CrN 膜) の組成を、例 16 と同様の手順で測定する。導電膜 4 (CrN 膜) の組成比 (at%) は、Cr : N = 69 : 31 である。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 31 + 1.68 (= 6.33) \quad 16 \quad 0.31 \times 31 + 11.13 (= 20.74)$$

また、中間膜 5 および導電膜 4 の合計膜厚は 44 nm であった。

導電膜 4 のシート抵抗値は 194 / であった。

また、導電膜 4 の側から光線を入射した際の、波長 400 ~ 800 nm の光線透過率は、波長 400 ~ 800 nm いずれの波長域においても 10% 以上であった。波長 400 nm、532 nm、800 nm の光線透過率はそれぞれ以下のとおり。

波長 400 nm : 18.1%

波長 532 nm : 22.1%

波長 800 nm : 25.0%

また、中間膜 5 および導電膜 4 が形成されていない側の基板 1 の面から光線を入射した際の、導電膜 4 側からの、波長 190 ~ 400 nm の光線反射率は、いずれも 20% 以下であり、中間膜 5 を設けることにより、190 ~ 400 nm のすべての波長に対して、反射率を 20% 以下とすることが可能であった。

なお、波長 190 ~ 800 nm の光線透過率および光線反射率を図 9 に示した。

【0088】

#### 例 2 1

中間膜 5 および導電膜 4 の膜厚をそれぞれ以下とした以外は例 20 と同様の手順を実施した。

中間膜 5 : 27 nm

導電膜 4 : 17 nm

合計膜厚 : 44 nm

#### 中間膜 5 (CrO 膜) の組成分析

中間膜 5 (CrO 膜) の組成を、例 16 と同様の手順で測定する。中間膜 5 (CrO 膜) の組成比 (at%) は、Cr : O = Cr : O = 58 : 42 である。

#### 導電膜 4 (CrN 膜) の組成分析

導電膜 4 (CrN 膜) の組成を、例 16 と同様の手順で測定する。導電膜 4 (CrN 膜) の組成比 (at%) は、Cr : N = 69 : 31 である。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 31 + 1.68 (= 6.33) \quad 17 \quad 0.31 \times 31 + 11.13 (= 20.74)$$

導電膜 4 のシート抵抗値は 157 / であった。

また、導電膜 4 の側から光線を入射した際の、波長 400 ~ 800 nm の光線透過率は、波長 400 ~ 800 nm いずれの波長域においても 10% 以上であった。波長 400 nm、532 nm、800 nm の光線透過率はそれぞれ以下のとおり。

波長 400 nm : 15.8%

波長 532 nm : 19.4%

波長 800 nm : 22.0%

また、中間膜 5 および導電膜 4 が形成されていない側の基板 1 の面から光線を入射した際の、導電膜 4 側からの、波長 190 ~ 400 nm の光線反射率は、いずれも 20% 以下であり、中間膜 5 を設けることにより、190 ~ 400 nm のすべての波長に対して、反射率を 20% 以下とすることが可能であった。

なお、波長 190 ~ 800 nm の光線透過率および光線反射率を図 10 に示した。

#### 例 2 2

中間膜 5 および導電膜 4 の膜厚をそれぞれ以下とした以外は例 16 と同様の手順を実施した。

中間膜 5 : 5 nm

導電膜 4 : 11 nm

合計膜厚 : 16 nm

#### 中間膜 5 (CrO 膜) の組成分析

中間膜 5 (CrO 膜) の組成を、例 16 と同様の手順で測定する。中間膜 5 (CrO 膜) の組成比 (at%) は、Cr : O = 58 : 42 である。

#### 導電膜 4 (CrN 膜) の組成分析

導電膜 4 (CrN 膜) の組成を、例 16 と同様の手順で測定する。導電膜 4 (CrN 膜) の組成比 (at%) は、Cr : N = 77 : 23 である。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 23 + 1.68 (= 5.13) \quad 11 \quad 0.31 \times 23 + 11.13 (= 18.26) \quad 10$$

導電膜 4 のシート抵抗値は 135 / であった。

また、導電膜 4 の側から光線を入射した際の、波長 400 ~ 800 nm の光線透過率は、波長 400 ~ 800 nm いずれの波長域においても 10% 以上であった。波長 400 nm、532 nm、800 nm の光線透過率はそれぞれ以下のとおり。

波長 400 nm : 20.5%

波長 532 nm : 20.5%

波長 800 nm : 21.9%

また、中間膜 5 および導電膜 4 が形成されていない側の基板 1 の面から光線を入射した際の、導電膜 4 側からの、波長 190 ~ 400 nm の光線反射率は、20% を超える場合があった。

なお、波長 190 ~ 800 nm の光線透過率および光線反射率を図 11 に示した。

#### 例 2 3

中間膜 5 および導電膜 4 の膜厚をそれぞれ以下とした以外は例 16 と同様の手順を実施した。

中間膜 5 : 5 nm

導電膜 4 : 13 nm

合計膜厚 : 18 nm

#### 中間膜 5 (CrO 膜) の組成分析

中間膜 5 (CrO 膜) の組成を、例 16 と同様の手順で測定する。中間膜 5 (CrO 膜) の組成比 (at%) は、Cr : O = 58 : 42 である。

#### 導電膜 4 (CrN 膜) の組成分析

導電膜 4 (CrN 膜) の組成を、例 16 と同様の手順で測定する。導電膜 4 (CrN 膜) の組成比 (at%) は、Cr : N = 77 : 23 である。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 23 + 1.68 (= 5.13) \quad 13 \quad 0.31 \times 23 + 11.13 (= 18.26) \quad 30$$

導電膜 4 のシート抵抗値は 111 / であった。

また、導電膜 4 の側から光線を入射した際の、波長 400 ~ 800 nm の光線透過率は、波長 400 ~ 800 nm いずれの波長域においても 10% 以上であった。波長 400 nm、532 nm、800 nm の光線透過率はそれぞれ以下のとおり。

波長 400 nm : 16.3%

波長 532 nm : 16.4%

波長 800 nm : 17.5%

また、中間膜 5 および導電膜 4 が形成されていない側の基板 1 の面から光線を入射した際の、導電膜 4 側からの、波長 190 ~ 400 nm の光線反射率は、20% を超える場合があった。

なお、波長 190 ~ 800 nm の光線透過率および光線反射率を図 12 に示した。

#### 例 2 4

中間膜 5 および導電膜 4 の膜厚をそれぞれ以下とした以外は例 16 と同様の手順を実施

50

した。

中間膜 5 : 5 nm

導電膜 4 : 14 nm

合計膜厚 : 19 nm

#### 中間膜 5 (CrO膜) の組成分析

中間膜 5 (CrO膜) の組成を、例 16 と同様の手順で測定する。中間膜 5 (CrO膜) の組成比 (at%) は、Cr : O = 58 : 42 である。

#### 導電膜 4 (CrN膜) の組成分析

導電膜 4 (CrN膜) の組成を、例 16 と同様の手順で測定する。導電膜 4 (CrN膜) の組成比 (at%) は、Cr : N = 77 : 23 である。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 23 + 1.68 (= 5.13) \quad 14 \quad 0.31 \times 23 + 11.13 (= 18.26)$$

導電膜 4 のシート抵抗値は 134 / であった。

また、導電膜 4 の側から光線を入射した際の、波長 400 ~ 800 nm の光線透過率は、波長 400 ~ 800 nm いずれの波長域においても 10% 以上であった。波長 400 nm、532 nm、800 nm の光線透過率はそれぞれ以下のとおり。

波長 400 nm : 19.8%

波長 532 nm : 20.4%

波長 800 nm : 21.5%

また、中間膜 5 および導電膜 4 が形成されていない側の基板 1 の面から光線を入射した際の、導電膜 4 側からの、波長 190 ~ 400 nm の光線反射率は、20% を超える場合があった。

なお、波長 190 ~ 800 nm の光線透過率および光線反射率を図 13 に示した。

#### 例 25

導電膜 4 および中間膜 5 の膜厚をそれぞれ以下とした以外は例 17 と同様の手順を実施した。

中間膜 5 : 5 nm

導電膜 4 : 16 nm

合計膜厚 : 21 nm

#### 中間膜 5 (CrO膜) の組成分析

中間膜 5 (CrO膜) の組成を、例 16 と同様の手順で測定する。中間膜 5 (CrO膜) の組成比 (at%) は、Cr : O = 58 : 42 である。

#### 導電膜 4 (CrN膜) の組成分析

導電膜 4 (CrN膜) の組成を、例 16 と同様の手順で測定する。導電膜 4 (CrN膜) の組成比 (at%) は、Cr : N = 77 : 23 である。

なお、導電膜 4 における窒素の含有率 C と、膜厚 t との関係は以下のとおり。

$$0.15 \times 23 + 1.68 (= 5.13) \quad 16 \quad 0.31 \times 23 + 11.13 (= 18.26)$$

導電膜 4 のシート抵抗値は 111 / であった。

また、導電膜 4 の側から光線を入射した際の、波長 400 ~ 800 nm の光線透過率は、波長 400 ~ 800 nm いずれの波長域においても 10% 以上であった。波長 400 nm、532 nm、800 nm の光線透過率はそれぞれ以下のとおり。

波長 400 nm : 16.7%

波長 532 nm : 17.4%

波長 800 nm : 18.3%

また、導電膜 4 および中間膜 5 が形成されていない側の基板 1 の面から光線を入射した際の、導電膜 4 側からの、波長 190 ~ 400 nm の光線反射率は、20% を超える場合があった。

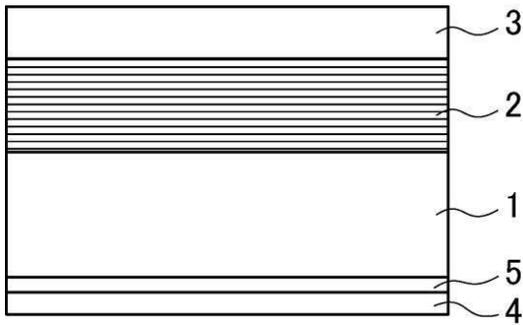
なお、波長 190 ~ 800 nm の光線透過率および光線反射率を図 14 に示した。

【符号の説明】

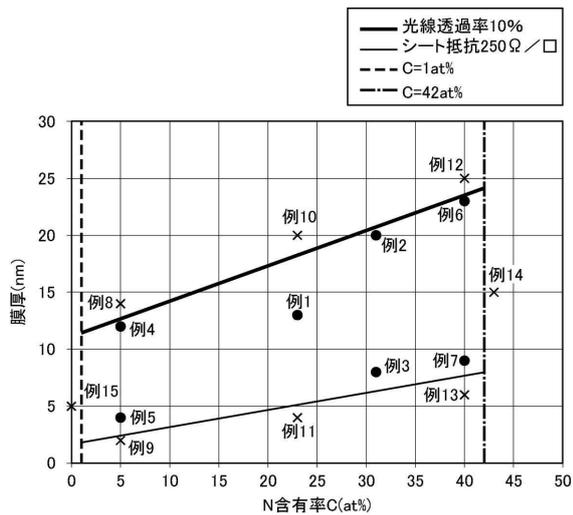
【0089】

- 1：基板
- 2：反射層（多層反射膜）
- 3：吸収層
- 4：（裏面）導電膜
- 5：中間膜

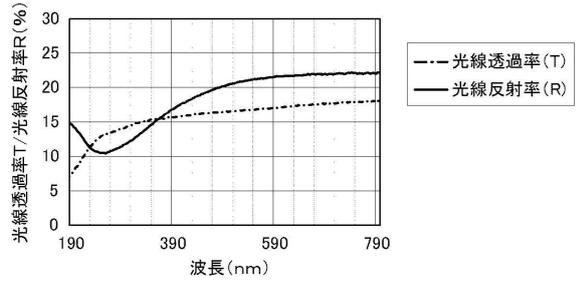
【図1】



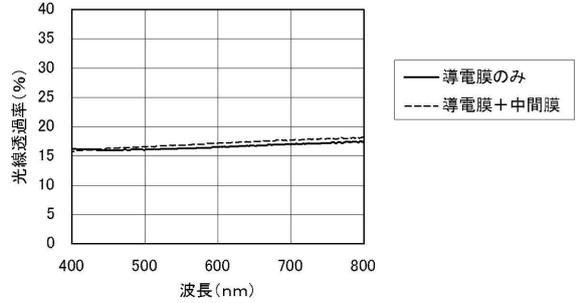
【図2】



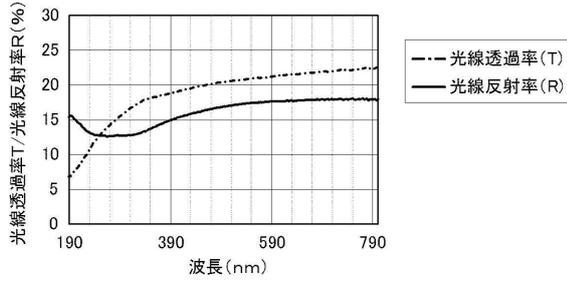
【図3】



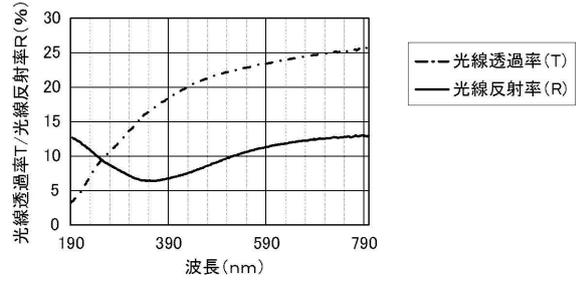
【図4】



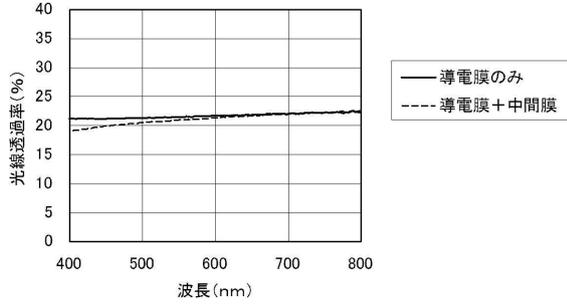
【図5】



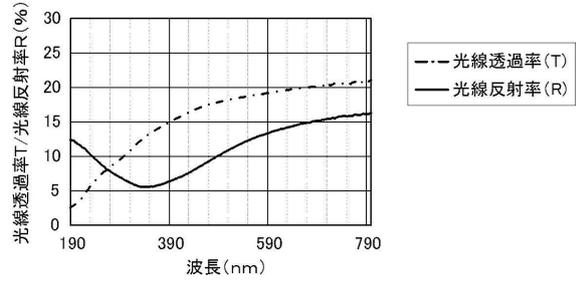
【図7】



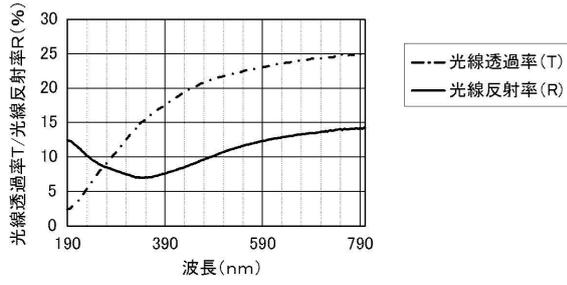
【図6】



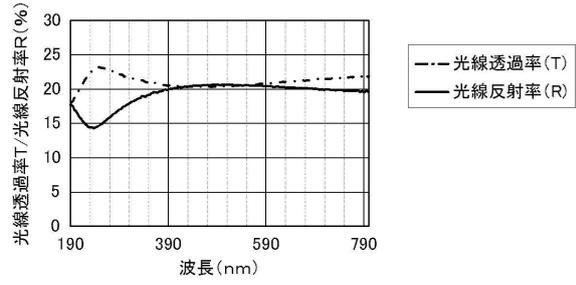
【図8】



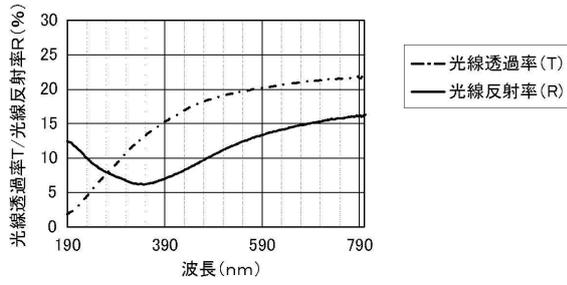
【図9】



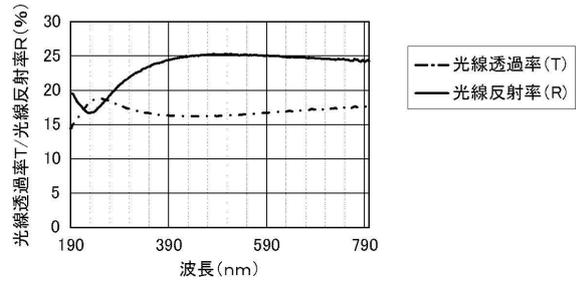
【図11】



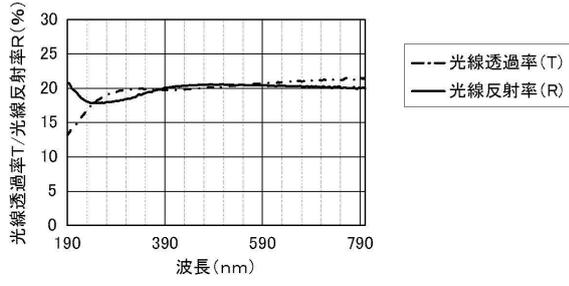
【図10】



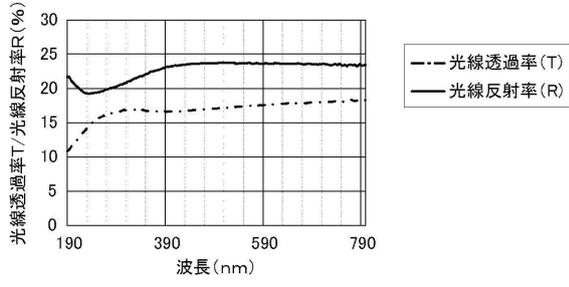
【図12】



【 1 3】



【 1 4】



---

フロントページの続き

審査官 長谷 潮

- (56)参考文献 特開2012-049498(JP,A)  
特開2012-129505(JP,A)  
特開2009-155169(JP,A)  
特開平06-222354(JP,A)  
国際公開第2007/069417(WO,A1)  
国際公開第2012/105698(WO,A1)  
国際公開第2012/102313(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 1/00-1/86