

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年3月2日(02.03.2023)



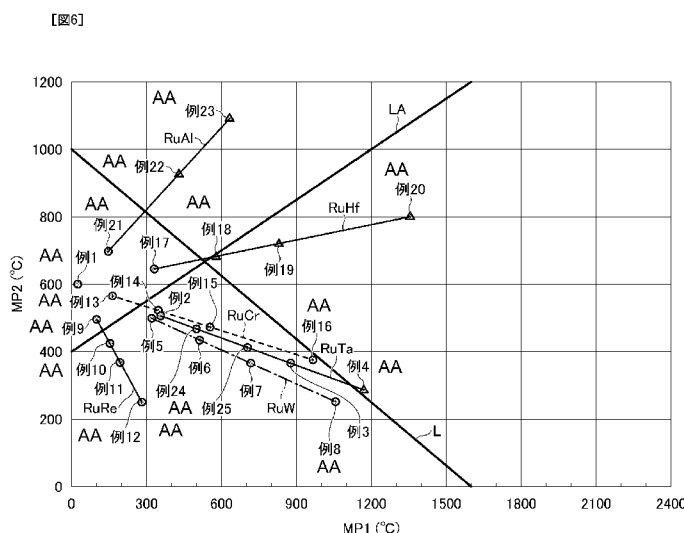
(10) 国際公開番号

WO 2023/026868 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/24 (2012.01) *G03F 1/54* (2012.01)
G03F 1/32 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/030631
- (22) 国際出願日: 2022年8月10日(10.08.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-138856 2021年8月27日(27.08.2021) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 瀧 駿也 (TAKI, Shunya); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 岩岡 啓明 (IWAOKA, Hiroaki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 赤木 大二郎 (AKAGI, Daijiro); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 石川 一郎 (ISHIKAWA, Ichiro); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 伊東 忠重, 外 (ITO, Tadashige et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 16階 Tokyo (JP).

(54) Title: REFLECTIVE MASK BLANK, REFLECTIVE MASK, REFLECTIVE MASK BLANK MANUFACTURING METHOD, AND REFLECTIVE MASK MANUFACTURING METHOD

(54) 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



AA Example

(57) Abstract: This reflective mask blank has a substrate, a multilayer reflection film that reflects EUV light, and a phase shift film that shifts the phase of the EUV light in this order. The phase shift film contains a compound containing Ru and an element X2 different from Ru. A melting point MP1 of an oxide of the compound and a melting point MP2 of a



WO 2023/026868 A1

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

fluoride or an acid fluoride of the compound satisfy expression (1) in the description.

(57) 要約 : 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、前記EUV光の位相をシフトさせる位相シフト膜と、をこの順で有する。前記位相シフト膜は、Ru及びRuとは異なる元素X2を含む化合物を含む。前記化合物の酸化物の融点MP1と、前記化合物のフッ化物又は酸フッ化物の融点MP2とが、明細書中の式(1)を満たす。

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（Extreme Ultra-Violet：EUV）を用いた露光技術であるEUVリソグラフィ（EUVL）が開発されている。EUVとは、軟X線およ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、ガラス基板などの基板と、基板の上に形成される多層反射膜と、多層反射膜の上に形成される位相シフト膜と、を含む。位相シフト膜には、開口パターンが形成される。EUVLでは、位相シフト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] 特許文献1の実施例1の位相シフト膜は、TaとRuの組成比が2：1である化合物を含む。また、特許文献1の実施例2の位相シフト膜は、TaとNとRuの組成比が2：2：1である化合物を含む。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特許第523321号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来から、EUVL用の位相シフト膜の化学組成、及び構造について検討されている。

[0007] 本開示の一態様は、位相シフト膜の屈折率を低下させると共に、位相シフト膜の加工性を向上する、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、前記EUV光の位相をシフトさせる位相シフト膜と、をこの順で有する。前記位相シフト膜は、Ru及びRuとは異なる元素X2を含む化合物を含む。前記化合物の酸化物の融点MP1と、前記化合物のフッ化物又は酸フッ化物の融点MP2とが、下記式(1)を満たす。

[0009] [数1]

$$0.625MP1 + MP2 \leq 1000 \quad \dots(1)$$

発明の効果

[0010] 本開示の一態様によれば、上記式(1)を満たすRu化合物で位相シフト膜を構成することで、位相シフト膜の屈折率を低下させると共に、位相シフト膜の加工性を向上することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [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を示す断面図である。

[図3]図3は、図2の反射型マスクで反射されるEUV光の一例を示す断面図である。

[図4]図4は、変形例に係る反射型マスクブランクを示す断面図である。

[図5]図5は、変形例に係る反射型マスクを示す断面図である。

[図6]図6は、表1に示す融点MP1、MP2と、式(1)と、式(2)との関係を示す図である。

[図7]図7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8]図8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9]図9は、 Cl_2 ガスと O_2 ガスの混合ガスによるRu化合物のエッチング速度と、Ru化合物に占める元素X2の割合と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

[0012] 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。

[0013] 図1～図5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、EUV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3に示すように、X軸方向から見たときに、入射光線と反射光線は、Z軸方向に向かうほどY軸方向に傾斜している。図3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。

[0014] 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、位相シフト膜13と、エッチングマスク膜14と、をこの順番で有する。多層反射膜11と、保護膜12と、位相シフト膜13と、エッチングマスク膜14とは、この順番で、基板10の第1主面10aに形成される。なお、反射型マスクブランク1は、少なくとも、基板10と、多層反射膜11と、位相シフト膜13と、を有していればよい。

[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、基板10を基準として、多層反射膜11とは反対側に、導電膜を有してもよい。導電膜は、例えば反射型マスク

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。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4に示すように、保護膜12と位相シフト膜13の間にバッファ膜15を有してもよい。バッファ膜15は、位相シフト膜13に開口パターン13aを形成するエッチングガスから、保護膜12を保護する。バッファ膜15は、位相シフト膜13よりも緩やかにエッチングされる。バッファ膜15は、最終的に図5に示すように位相シフト膜13の開口パターン13aと同一の開口パターンを有する。

[0017] 次に、図2及び図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。

[0018] 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を用いて作製され、位相シフト膜13に開口パターン13aを含む。なお、図1に示すエッチングマスク膜14は、位相シフト膜13に開口パターン13aを形成した後に除去される。

[0019] EUVLでは、位相シフト膜13の開口パターン13a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。以下、基板10、多層反射膜11、保護膜12、位相シフト膜13、及びエッチングマスク膜14について、この順番で説明する。

[0020] 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んでもよい。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。

[0021] 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。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。

[0022] 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多層反射膜なども、多層反射膜11として使用可能である。

[0023] 多層反射膜11を構成する各層の膜厚および層の繰り返し単位の数は、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3参照）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。

[0024] 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： $1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa} \sim 2.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$

イオン加速電圧：300V～1500V

成膜速度： $0.030 \text{ nm/sec} \sim 0.300 \text{ nm/sec}$

Si層の膜厚： $4.5 \pm 0.1 \text{ nm}$

<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：300V～1500V

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：30～60（好ましくは40～50）。

[0025] 保護膜12は、多層反射膜11と位相シフト膜13の間に形成され、エッチングガスから多層反射膜11を保護する。エッチングガスは、位相シフト膜13に開口パターン13a（図2参照）を形成するのに用いる。エッチングガスは、例えばフッ素系ガスと酸素系ガスの混合ガスである。

[0026] フッ素系ガスは、例えばCF₄ガス、CHF₃ガス、SF₆ガス、BF₃ガス、XeF₂ガス又はこれらの混合ガスである。酸素系ガスは、例えばO₂ガス、O₃ガス、CO₂ガス、NO₂ガス、SO₂ガス、H₂Oガス又はこれらの混合ガスである。酸素系ガスとフッ素系ガスの体積比（酸素系ガス：フッ素系ガス）は、好ましくは10：90～50：50であり、より好ましくは20：

80～40：60である。

- [0027] エッチングガスを用いた保護膜12のエッチング速度ER2に対する、エッチングガスを用いた位相シフト膜13のエッチング速度ER1の比($ER1/ER2$)を、第1選択比とも呼ぶ。第1選択比が大きいほど、位相シフト膜13の加工性が良い。
- [0028] 図1及び図2に示すように保護膜12と位相シフト膜13の間にバッファ膜15が存在しない場合、第1選択比は、好ましくは10以上であり、より好ましくは30以上である。第1選択比は、好ましくは200以下であり、より好ましくは100以下である。
- [0029] バッファ膜15が存在しない場合、保護膜12はロジウム(Rh)を含むか、Rhを50at%以上含むと共にルテニウム(Ru)、シリコン(Si)、アルミニウム(Al)、ハフニウム(Hf)、イットリウム(Y)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)及びイリジウム(Ir)からなる群から選択される少なくとも1つの元素X1を含むことが好ましい。これにより、第1選択比を10以上にすることが可能である。
- [0030] 保護膜12がRu、Nb、Mo又はYを含む場合、保護膜12の屈折率を大きく増加させずに、保護膜12の消衰係数を小さくすることができるため、EUV光に対する反射率を向上することができる。保護膜12がRu、Ta、Ir又はYを含む場合、エッチングガスに対する耐久性と硫酸過水に対する耐久性を向上させることができる。元素X1としては、Ru、Nb、Mo又はYが好ましい。
- [0031] X1とRhの元素比($X1:Rh$)は、好ましくは1:99～1:1である。本明細書において、元素比とは、モル比のことである。比の値($X1/Rh$)が1/99以上であれば、EUV光に対する反射率が良好である。比の値($X1/Rh$)が1以下であれば、保護膜12のエッチングガスに対する耐久性が良好である。X1とRhの元素比($X1:Rh$)は、より好ましくは3:10～1:1である。
- [0032] 保護膜12は、Rhに加えて、窒素(N)、酸素(O)、炭素(C)及び

ホウ素（B）からなる群から選択される少なくとも1つの元素Y1を含んでもよい。元素Y1は、保護膜12のエッチングガスに対する耐久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。元素Y1を含む保護膜12は、非結晶構造、又は微結晶構造を有する。保護膜12が非結晶構造、又は微結晶構造を有する場合、保護膜12のX線回折プロファイルは明瞭なピークを有しない。

[0033] 保護膜12がRhに加えてY1を含む場合、Rhの含有量又はRhとX1の合計の含有量は40at%~99at%であって且つY1の合計の含有量は1at%~60at%であることが好ましい。保護膜12がRhに加えてY1を含む場合、Rhの含有量又はRhとX1の合計の含有量は80at%~99at%であって且つY1の合計の含有量は1at%~20at%であることがより好ましい。

[0034] 保護膜12は、Rhを90at%以上含み、X1とY1の少なくとも1つを含み、且つ $10.0\text{g}/\text{cm}^3\sim 14.0\text{g}/\text{cm}^3$ の膜密度を有する場合、非結晶構造、又は微結晶構造を有する。保護膜12の膜密度は、好ましくは $11.0\text{g}/\text{cm}^3\sim 13.0\text{g}/\text{cm}^3$ である。なお、保護膜12は、Rhを100at%含み、且つ $11.0\text{g}/\text{cm}^3\sim 12.0\text{g}/\text{cm}^3$ の膜密度を有する場合、非結晶構造、又は微結晶構造を有する。なお、保護膜12の膜密度は、X線反射率法を用いて測定する。

[0035] なお、図4及び図5に示すように保護膜12と位相シフト膜13の間にバッファ膜15が存在する場合、第1選択比は1.0よりも大きければよく、保護膜12は例えばRu膜又はSiO膜であってもよい。保護膜12がRu膜又はSiO膜である場合、第1選択比は3.0未満になる。

[0036] バッファ膜15が存在する場合、位相シフト膜13の加工性は下記の第2選択比で表される。第2選択比とは、エッチングガスを用いたバッファ膜15のエッチング速度ER3に対する、エッチングガスを用いた位相シフト膜13のエッチング速度ER1の比（ $ER1/ER3$ ）のことである。第2選択比が大きいほど、位相シフト膜13の加工性が良い。第2選択比は、好ま

しくは3.0以上である。第2選択比は、好ましくは200以下であり、より好ましくは100以下である。

[0037] バッファ膜15は、タンタル(Ta)を含むか、Taに加えて酸素(O)及び窒素(N)からなる群から選択される少なくとも1つの元素を含むことが好ましい。詳しくは実施例の欄で説明するが、バッファ膜15が窒化タンタル(TaN)又は酸窒化タンタル(TaON)である場合、第2選択比が3.0以上になる。

[0038] バッファ膜15の膜厚は、1.0nm以上10nm以下が好ましい。バッファ膜15の膜厚が1.0nm以上であれば、バッファ膜15が保護膜12を保護できる。バッファ膜15の膜厚が10nm以下であれば、下記のシャドーイング効果の増大を抑制しつつ位相シフト膜13の膜厚を厚くでき、位相シフト効果を十分に得られる。

[0039] 保護膜12の説明に戻る。保護膜12は、洗浄液である硫酸過水(SPM : Sulfuric acid-hydrogen Peroxide Mixture)に対し耐性を有し、硫酸過水から多層反射膜11を保護する。硫酸過水は、例えば、不図示のレジスト膜の除去、又は反射型マスク2の洗浄などに用いられる。レジスト膜は、エッチングマスク膜14(エッチングマスク膜14が存在しない場合には位相シフト膜13)の上に形成される。

[0040] 保護膜12の膜厚は、1.0nm以上10.0nm以下が好ましく、2.0nm以上3.5nm以下がより好ましい。

[0041] 保護膜12の二乗平均平方根粗さRqは、0.3nm以下が好ましく、0.1nm以下がより好ましい。

[0042] 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： $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^0 \text{ Pa}$

ターゲット面積当たりの投入電力密度： $1.0 \text{ W/cm}^2 \sim 8.5 \text{ W/cm}^2$

成膜速度： $0.020 \text{ nm/sec} \sim 1.000 \text{ nm/sec}$

Rh膜の膜厚： $1 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ 。

[0043] なお、Rh膜を形成する場合、スパッタガスとして、 N_2 ガス、又はArガスと N_2 の混合ガスを使用してもよい。スパッタガス中の N_2 ガスの体積比（ $\text{N}_2 / (\text{Ar} + \text{N}_2)$ ）は0.05以上1.0以下である。

[0044] DCスパッタリング法を用いて、RhO膜を形成する場合、成膜条件の一例は下記の通りである。

<RhO膜の成膜条件>

ターゲット：Rhターゲット

スパッタガス： O_2 ガス、又はArガスと O_2 の混合ガス

スパッタガス中の O_2 ガスの体積比（ $\text{O}_2 / (\text{Ar} + \text{O}_2)$ ）： $0.05 \sim 1.0$

ガス圧： $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^0 \text{ Pa}$

ターゲット面積当たりの投入電力密度： $1.0 \text{ W/cm}^2 \sim 8.5 \text{ W/cm}^2$

成膜速度： $0.020 \text{ nm/sec} \sim 1.000 \text{ nm/sec}$

RhO膜の膜厚： $1 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ 。

[0045] DCスパッタリング法を用いて、RhRu膜を形成する場合、成膜条件の一例は下記の通りである。

<RhRu膜の成膜条件>

ターゲット：Rhターゲット及びRuターゲット（又はRhRuターゲット）

スパッタガス：Arガス

ガス圧： $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa} \sim 1.0 \times 10^0 \text{ Pa}$

ターゲット面積当たりの投入電力密度： $1.0 \text{ W/cm}^2 \sim 8.5 \text{ W/cm}^2$

成膜速度：0.020nm/sec～1.000nm/sec

RhRu膜の膜厚：1nm～10nm。

- [0046] 位相シフト膜13は、開口パターン13aが形成される予定の膜である。開口パターン13a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。位相シフト膜13は、図3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。
- [0047] 第1EUV光L1は、位相シフト膜13を透過することなく開口パターン13aを通過し、多層反射膜11で反射され、再び位相シフト膜13を透過することなく開口パターン13aを通過した光である。第2EUV光L2は、位相シフト膜13に吸収されながら位相シフト膜13を透過し、多層反射膜11で反射され、再び位相シフト膜13に吸収されながら位相シフト膜13を透過した光である。
- [0048] 第1EUV光L1と第2EUV光L2の位相差 (≥ 0) は、例えば200°～250°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。位相シフト膜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、位相シフト膜13の開口パターン13aを対象基板に転写した像である。
- [0049] 位相シフト膜13の膜厚が小さいほど、射影効果（シャドーイング効果）が低減される。シャドーイング効果とは、例えば、図3に示すように、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13aの開口縁付近に、位相シフト膜13がEUV光を遮る領域が生じ、転写像の寸法が所望の寸法からずれることをいう。位相シフト膜13の膜厚が小さいほど、開口パターン13aの加工精度が良い。
- [0050] 位相シフト膜13の膜厚は、射影効果を低減すべく、例えば50nm以下であり、好ましくは45nm以下であり、より好ましくは35nm以下である。位相シフト膜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15nm以上であり、より好ましくは20n

m以上である。

- [0051] 第1 EUV光L1と第2 EUV光L2の位相差を確保しつつ、射影効果を低減すべく位相シフト膜13の膜厚を小さくするには、位相シフト膜13の屈折率を小さくすることが有効であり、位相シフト膜13がルテニウム(Ru)を含むことが有効である。Ru単体の屈折率は0.893である。但し、Ruは、上記の第1選択比、及び上記の第2選択比を低下させてしまう。その結果、位相シフト膜13の加工性が低下してしまう。
- [0052] 本発明者は、位相シフト膜13の材料としてRu化合物を検討した。Ru化合物は、一般的には塩素系ガスと酸素系ガスの混合ガス、例えばCl₂ガスとO₂ガスの混合ガスを用いてエッチングする。本発明者は、Cl₂ガスとO₂ガスの混合ガスによるRu化合物のエッチング速度と、Ru化合物に占める元素X2の割合との関係を調べた。元素X2は、Ruとは異なる元素であって、例えば金属元素又は半金属元素である。
- [0053] 図9に、Cl₂ガスとO₂ガスの混合ガスによるRu化合物のエッチング速度と、Ru化合物に占める元素X2の割合との関係の一例を示す。Ru化合物のエッチング速度は、Ru単体のエッチング速度で規格化した。元素X2の割合が多いほどRu化合物のエッチング速度が低く、Ru単体の代わりにRu化合物を用いることでエッチング速度を向上することはできなかった。
- [0054] 次に、本発明者は、フッ素系ガスと酸素系ガスの混合ガスを用いて、Ru化合物をエッチングすることを検討した。フッ素系ガスは、Ru化合物をフッ化させ、フッ化物を揮発させることで、Ru化合物を除去する。酸素系ガスは、Ru化合物を酸化させ、酸化物を揮発させることで、Ru化合物を除去する。フッ素系ガスと酸素系ガスは、Ru化合物をフッ化、酸化もしくは酸フッ化させ、フッ化物、酸化物もしくは酸フッ化物を揮発させることで、Ru化合物を除去する。
- [0055] 本発明者は、Ru化合物の酸化物の融点MP1と、Ru化合物のフッ化物又は酸フッ化物の融点MP2に着目した。融点MP1が低いほど、酸化物が揮発しやすく、エッチング速度が速くなると考えられる。同様に、融点MP

2が低いほど、フッ化物又は酸フッ化物が揮発しやすく、エッチング速度が速くなると考えられる。なお、酸フッ化物の揮発はフッ化物の揮発よりも優先的に生じるので、酸フッ化物が生じる場合には融点MP 2として酸フッ化物の融点を採用する。

[0056] 本発明者は、詳しくは実施例の欄で説明するが、実験によって、融点MP 1、MP 2が下記式(1)を満たすRu化合物で位相シフト膜13を構成することで、位相シフト膜13のエッチング速度を速くでき、位相シフト膜13の加工性を向上できることを見出した。

[0057] [数2]

$$0.625MP1 + MP2 \leq 1000 \quad \dots(1)$$

[0058] また、本発明者は、詳しくは実施例の欄で説明するが、実験によって、融点MP 1、MP 2が上記式(1)と下記式(2)の両方を満たすRu化合物で位相シフト膜13を構成することで、位相シフト膜13のエッチング速度をより速くでき、位相シフト膜13の加工性をより向上できることを見出した。

[0059] [数3]

$$-0.500MP1 + MP2 \leq 400 \quad \dots(2)$$

[0060] 図6に、実施例の欄で説明する表1に示す融点MP 1、MP 2と、式(1)と、式(2)の関係を示す。図6において直線Lは、式(1)が成立する領域と成立しない領域の境界線である。例2、例3、例5～例17、例21、例24及び例25は、式(1)を満たすRu化合物の例である。一方、例4、例18～例20及び例22～例23は、式(1)を満たさないRu化合物の例である。なお、例1は、Ru単体の例である。

[0061] また図6において直線LAは、下記の式(2)が成立する領域と成立しない

い領域の境界線である。例2、例3、例5～例8、例10～例12、例14～例16、例24及び例25は、式(1)と式(2)の両方を満たすRu化合物の例である。一方、例9、例13及び例17及び例21は、式(1)を満たすが式(2)を満たさないRu化合物の例である。

[0062] 位相シフト膜13は、Ru及びX2を含む化合物を含む。X2は、Ruとは異なる元素であって、例えば金属元素又は半金属元素である。位相シフト膜13は、好ましくは、元素X2として、Ta、W、Re及びCrからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む。位相シフト膜13は、より好ましくは、元素X2として、Ta、W及びReからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む。

[0063] 位相シフト膜13が元素X2としてTaを含む場合、TaとRuの元素比(Ta:Ru)が例えば1:99～1:1である。Ta:Ruが1:99～1:1であれば、上記式(1)が成立し、Ru単体よりも高いエッチング速度が得られる。比の値(Ta/Ru)が1/1以下であれば、0.925以下の屈折率と硫酸過水に対する高い耐性とを有するRuTa膜が得られる。比の値(Ta/Ru)が1/99未満では、Ruよりも高いエッチング速度は得られず、比の値(Ta/Ru)が52/48以上では、0.926以上の屈折率のRuTa膜となる。またTaとRuの元素比(Ta:Ru)は、1:99～1:1が好ましく、5:95～1:1がより好ましく、1:9～1:1が更に好ましい。

[0064] 位相シフト膜13が元素X2としてWを含む場合、WとRuの元素比(W:Ru)が例えば1:99～1:1である。W:Ruが1:99～1:1であれば、上記式(1)が成立し、Ru単体よりも高いエッチング速度が得られる。比の値(W/Ru)が1/1以下であれば、0.925以下の屈折率と硫酸過水に対する高い耐性とを有するRuW膜が得られる。またWとRuの元素比(W:Ru)は、1:99～1:1が好ましく、5:95～1:1がより好ましく、1:9～1:1が更に好ましい。

[0065] 位相シフト膜13が元素X2としてReを含む場合、ReとRuの元素比

($R_e : R_u$) が例えば $1 : 99 \sim 1 : 1$ である。 $R_e : R_u$ が $1 : 99 \sim 1 : 1$ であれば、上記式 (1) が成立し、 R_u 単体よりも高いエッチング速度が得られる。比の値 (R_e / R_u) が $1 / 1$ 以下であれば、 0.925 以下の屈折率と硫酸過水に対する高い耐性とを有する $R_u R_e$ 膜が得られる。また R_e と R_u の元素比 ($R_e : R_u$) は、 $1 : 99 \sim 1 : 1$ が好ましく、 $5 : 95 \sim 1 : 1$ がより好ましく、 $1 : 9 \sim 1 : 1$ が更に好ましい。

[0066] 位相シフト膜 13 が元素 X2 として Cr を含む場合、Cr と R_u の元素比 ($C_r : R_u$) が例えば $1 : 99 \sim 4 : 1$ である。 $C_r : R_u$ が $1 : 99 \sim 4 : 1$ であれば、上記式 (1) が成立し、 R_u 単体よりも高いエッチング速度が得られる。比の値 (C_r / R_u) が $4 / 1$ 以下であれば、 0.925 以下の屈折率と硫酸過水に対する高い耐性とを有する $R_u C_r$ 膜が得られる。比の値 (C_r / R_u) が $1 / 99$ 未満では、 R_u よりも高いエッチング速度は得られず、比の値 (C_r / R_u) が $83 / 17$ 以上では、 0.926 以上の屈折率の $R_u C_r$ 膜となる。また Cr と R_u の元素比 ($C_r : R_u$) は、 $1 : 99 \sim 4 : 1$ が好ましく、 $5 : 95 \sim 4 : 1$ がより好ましく、 $5 : 95 \sim 42 : 58$ が更に好ましく、 $1 : 9 \sim 42 : 58$ が特に好ましい。

[0067] 位相シフト膜 13 は、 R_u と X2 に加えて、B、C、O 及び N からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素 Y2 を含んでもよい。例えば、位相シフト膜 13 は、 $R_u T a N$ を含んでもよい。位相シフト膜 13 は、特に限定されないが、例えば元素 Y2 を $0.01 \text{ at} \% \sim 59 \text{ at} \%$ 含む。

[0068] 位相シフト膜 13 の屈折率 n は、例えば 0.925 以下であり、好ましくは 0.920 以下であり、より好ましくは 0.910 以下であり、更に好ましくは 0.90 以下である。また、屈折率 n は、好ましくは 0.885 以上である。本明細書において、屈折率は、波長 13.5 nm の光に対する屈折率である。

[0069] 位相シフト膜 13 の消衰係数 k は、例えば 0.024 以上であり、好ましくは 0.030 以上であり、より好ましくは 0.035 以上である。また、消衰係数 k は、好ましくは 0.065 以下である。本明細書において、消衰

係数は、波長13.5nmの光に対する消衰係数である。

[0070] 位相シフト膜13の光学特性（屈折率nと消衰係数k）は、Center for X-Ray Optics, Lawrence Berkeley National Laboratoryのデータベースの値、または後述する反射率の「入射角の依存性」から算出した値を用いる。

[0071] EUV光の入射角 θ と、EUV光に対する反射率Rと、位相シフト膜13の屈折率nと、位相シフト膜13の消衰係数kとは、下記の式（3）を満たす。

$$R = \left| \frac{\sin \theta - \left((n + ik)^2 - \cos^2 \theta \right)^{1/2}}{\sin \theta + \left((n + ik)^2 - \cos^2 \theta \right)^{1/2}} \right|^2 \dots (3)$$

入射角 θ と反射率Rの組み合わせを複数測定し、複数の測定データと式（3）との誤差が最小になるように、最小二乗法で屈折率nと消衰係数kを算出する。

[0072] 位相シフト膜13は、硫酸過水によるエッチング速度が0nm/min～0.05nm/minである。硫酸過水は、レジスト膜の除去、又は反射型マスク2の洗浄などに用いられる。位相シフト膜13の硫酸過水によるエッチング速度が0.05nm/minであれば、洗浄時に位相シフト膜13の損傷を抑制できる。

[0073] 位相シフト膜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。

[0074] エッチングマスク膜14は、位相シフト膜13の上に形成され、位相シフト膜13に開口パターン13aを形成するのに用いられる。エッチングマスク膜14の上には、不図示のレジスト膜が設けられる。反射型マスク2の製造工程では、先ずレジスト膜に第1開口パターンを形成し、次に第1開口パターンを用いてエッチングマスク膜14に第2開口パターンを形成し、次に第2開口パターンを用いて位相シフト膜13に第3開口パターン13aを形成する。第1開口パターンと第2開口パターンと第3開口パターン13aは、平面視（Z軸方向視）で同一の寸法及び同一の形状を有する。エッチング

マスク膜14は、レジスト膜の薄膜化を可能にする。

[0075] エッチングマスク膜14は、アルミニウム(A l)、ハフニウム(H f)、イットリウム(Y)、クロム(C r)、ニオブ(N b)、チタン(T i)、モリブデン(M o)、タンタル(T a)、ルテニウム(R u)及びシリコン(S i)からなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む。エッチングマスク膜14は、上記の元素に加えて、酸素(O)、窒素(N)、炭素(C)及びホウ素(B)からなる群から選択される少なくとも1つの元素を含んでもよい。エッチングマスク膜14は、好ましくはO、N及びBからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含み、より好ましくはO及びNからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む。

[0076] エッチングマスク膜14の膜厚は、2nm以上30nm以下が好ましく、2nm以上25nm以下がより好ましく、2nm以上10nm以下がさらに好ましい。

[0077] エッチングマスク膜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。

[0078] 次に、図7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7に示すステップS101～S105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1主面10aに多層反射膜11を形成する。ステップS103では、多層反射膜11の上に保護膜12を形成する。ステップS104では、保護膜12の上に位相シフト膜13を形成する。ステップS105では、位相シフト膜13の上にエッチングマスク膜14を形成する。

[0079] なお、反射型マスクブランク1の製造方法は、少なくとも、ステップS101、S102及びS104を有していればよい。反射型マスクブランク1の製造方法は、図7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。例えば、反射型マスクブランク1の製造方法は、保護膜12と位相シ

フト膜13の間にバッファ膜15を形成するステップを有してもよい。

[0080] 次に、図8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8に示すステップS201～S204を有する。ステップS201では、反射型マスクブランク1を準備する。ステップS202では、エッチングマスク膜14を加工する。エッチングマスク膜14の上には、不図示のレジスト膜が設けられる。先ずレジスト膜に第1開口パターンを形成し、次に第1開口パターンを用いてエッチングマスク膜14に第2開口パターンを形成する。ステップS203では、第2開口パターンを用いて位相シフト膜13に第3開口パターン13aを形成する。ステップS203では、エッチングガスを用いて位相シフト膜13をエッチングする。ステップS204では、レジスト膜及びエッチングマスク膜14を除去する。レジスト膜の除去には、例えば硫酸過水が用いられる。エッチングマスク膜14の除去には、例えばエッチングガスが用いられる。ステップS204（エッチングマスク膜14の除去）で用いられるエッチングガスは、ステップS203（開口パターン13aの形成）で用いられるエッチングガスと同種であってもよい。なお、反射型マスク2の製造方法は、少なくとも、ステップS201及びS203を有していればよい。

実施例

[0081] 以下、実験データについて説明する。下記の例2、例3、例5～例17、例21、例24及び例25は実施例であり、下記の例4、例18～例20及び例22～例23は比較例であり、下記の例1は参考例である。

[0082] 例1では、基板と多層反射膜と保護膜と位相シフト膜を含むEUVマスクブランクを作製した。

[0083] 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。基板の第1主面の品質保証領域は、研磨によって0.15nm以下の二

乗平均平方根粗さ R_q 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 $100\ \Omega/\square$ であった。

[0084] 多層反射膜としては、 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 層（膜厚 4.5 nm ）と Mo 層（膜厚 2.3 nm ）を成膜することを40回繰り返すことにより形成した。 Mo/Si 多層反射膜の合計膜厚は 272 nm （ $(4.5\text{ nm} + 2.3\text{ nm}) \times 40$ ）であった。

[0085] 保護膜としては、 Rh 膜（膜厚 2.5 nm ）を形成した。 Rh 膜は、DCスパッタリング法を用いて形成した。保護膜を形成した後の多層反射膜によるEUV光の反射率、つまり、図3に示す第1EUV光L1の反射率は、最大で 64.5% であった。

[0086] 例1では、位相シフト膜として、 Ru 膜（膜厚 32 nm 、 Ru 含有量 $100\text{ at}\%$ ）を形成した。 Ru 膜は、DCスパッタリング法を用いて形成した。位相シフト膜の特性を表1に示す。

[0087] 例2～例25では、位相シフト膜の化学組成と膜厚以外、例1と同じ条件でEUVマスクブランクを作製した。位相シフト膜の特性を表1に示す。なお、位相シフト膜は、例2～例25では合金膜であった。

[0088]

[表1]

	組成			光学定数		膜厚 (nm)	SPM 耐性	MP1 (°C)	MP2 (°C)	式 (1)	式 (2)	エッチング	
	物質	X2 (at%)	X2 (at%)	n	k							CF ₄ : O ₂	ER (nm/min)
例1	Ru	-	0	0.893	0.016	-	-	25	600	-	-	-	18
例2	RuTa	Ta	18	0.904	0.019	45	OK	358	509	OK	OK	4:28	31
例3	RuTa	Ta	46	0.922	0.024	50	OK	876	369	OK	OK	8:24	27
例4	RuTa	Ta	62	0.932	0.027	56	OK	1172	288	NG	NG	8:24	10
例5	RuW	W	20	0.901	0.019	42	OK	320	501	OK	OK	4:28	35
例6	RuW	W	33	0.906	0.022	42	OK	512	437	OK	OK	4:28	26
例7	RuW	W	47	0.912	0.024	47	OK	718	367	OK	OK	8:24	24
例8	RuW	W	70	0.921	0.028	50	NG	1058	254	OK	OK	8:24	26
例9	RuRe	Re	20	0.895	0.018	40	OK	100	498	OK	NG	4:28	21
例10	RuRe	Re	34	0.897	0.021	42	OK	153	427	OK	OK	4:28	27
例11	RuRe	Re	45	0.900	0.023	42	OK	194	371	OK	OK	4:28	42
例12	RuRe	Re	68	0.904	0.028	42	NG	280	253	OK	OK	4:28	58
例13	RuCr	Cr	6	0.895	0.017	40	OK	163	567	OK	NG	4:28	19
例14	RuCr	Cr	14	0.899	0.019	40	OK	347	524	OK	OK	4:28	27
例15	RuCr	Cr	23	0.902	0.021	42	OK	553	475	OK	OK	4:28	37
例16	RuCr	Cr	41	0.909	0.025	43	OK	966	377	OK	OK	4:28	36
例17	RuHf	Hf	11	-	-	-	OK	331	647	OK	NG	4:28	20
例18	RuHf	Hf	20	-	-	-	OK	580	685	NG	NG	8:24	13
例19	RuHf	Hf	29	-	-	-	OK	830	723	NG	NG	4:28	3
例20	RuHf	Hf	48	-	-	-	OK	1357	804	NG	NG	4:28	0
例21	RuAl	Al	6	-	-	-	OK	147	699	OK	NG	4:28	23
例22	RuAl	Al	20	-	-	-	OK	431	930	NG	NG	-	-
例23	RuAl	Al	30	-	-	-	OK	634	1095	NG	NG	-	-
例24	RuTa	Ta	26	0.910	0.021	45	OK	506	469	OK	OK	8:24	33
例25	RuTa	Ta	37	0.917	0.023	49	OK	710	414	OK	OK	8:24	26

表1において、RuX2膜の酸化物の融点MP1は、下記の式(4)を用いて算出した。

[0089]

[数4]

$$MP1 = MP1_A \times (100 - a)/100 + MP1_B \times a/100 \quad \dots (4)$$

式(4)中、 $MP1_A$ はRuの酸化物の融点であり、 $MP1_B$ はX2の酸化物の融点であり、 a はRuX2に占めるX2の割合(at%)である。

[0090] 表1に示すRuX2のフッ化物又は酸フッ化物の融点MP2は、下記の式(5)を用いて算出した。

[0091] [数5]

$$MP2 = MP2_A \times (100 - a)/100 + MP2_B \times a/100 \quad \dots (5)$$

式(5)中、 $MP2_A$ はRuのフッ化物の融点であり、 $MP2_B$ はX2のフッ化物又は酸フッ化物の融点であり、 a はRuX2に占めるX2の割合(at%)である。

[0092] 表2に、Ruの酸化物の融点、X2の酸化物の融点、Ruのフッ化物の融点、及びX2のフッ化物又は酸フッ化物の融点の一例を示す。

[0093]

[表2]

純物質	酸化物		フッ化物		酸フッ化物	
	化学式	融点 (°C)	化学式	融点 (°C)	化学式	融点 (°C)
Ru	RuO_4	25.4	RuF_3	600		
Ta	Ta_2O_5	1875	TaF_5	96.9		
W	WO_2	1500			WOF_4	105
Re	ReO_3	400			ReO_2F_3	90
Cr	Cr_2O_3	2320			CrOF_4	55
Hf	HfO_2	2800	HfF_4	1025		
Al	Al_2O_3	2054	AlF_3	2250		

表2に記載の融点は、文献 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 93rd Edition) に記載の値を採用した。各純物質の酸化物、フッ化物又は酸フッ化物は、発明者

の知見、及びエッチングの文献に基づき選定し、記載した。

[0094] 表1に示す融点MP 1、MP 2は、表2に示すデータと、上記式(4)、(5)を用いて算出した。なお、Ru化合物が表2に記載がない純物質を元素X 2として含む場合、元素X 2の酸化物、フッ化物又は酸フッ化物は、エッチングの文献などに基づき選定し、文献などが無い場合は、価数が最も低い化合物を選定することが望ましい。それらの融点と上記式(4)、(5)を用いて、MP 1及びMP 2を算出する。

[0095] 表1に示す屈折率nは、表1に示す融点MP 1、MP 2と同様に、Ru X 2に占めるX 2の割合(at%)と、下記の表3に示す純物質のデータとに基づき算出した。

[0096] [表3]

物質	光学定数	
	n	k
Ru	0.8930	0.0160
Ta	0.9567	0.0343
W	0.9329	0.0329
Re	0.9149	0.0399
Cr	0.9325	0.0389

表3から、Ruの屈折率が低いことが分かる。

[0097] 表1において、位相シフト膜のSPM耐性と、位相シフト膜のエッチング速度ERは、下記の条件で測定した。

[0098] 位相シフト膜のSPM耐性は、EUVマスクブランクを、100℃の硫酸過水に20分間浸漬し、X線反射率法(XRR: X-ray Reflectance)

tometry) で位相シフト膜の膜厚の変化を測定し、位相シフト膜の硫酸過水に対するエッチング速度で評価した。硫酸過水は、濃硫酸と過酸化水素水を75体積%：25体積%（濃硫酸：過酸化水素水）で混合して得た。濃硫酸は、硫酸を96体積%、水を4体積%含むものであった。過酸化水素水は、過酸化水素を30体積%～35体積%、水を65体積%～70体積%含むものであった。SPM耐性が「OK」であることは、位相シフト膜の硫酸過水に対するエッチング速度が0.05nm/min以下であることを意味する。SPM耐性が「NG」であることは、位相シフト膜の硫酸過水に対するエッチング速度が0.05nm/minよりも大きいことを意味する。

[0099] 位相シフト膜のエッチング速度ERは、EUVマスクブランクを、ICP（誘導結合方式）プラズマエッチング装置の試料台上に設置し、下記の条件でICPプラズマエッチングを実施し、求めた。

<ICPプラズマエッチングの条件>

ICPアンテナバイアス：200W

基板バイアス：40W

トリガー圧力： $3.5 \times 10^0 \text{ Pa}$

エッチング圧力： $3.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$

エッチングガス： O_2 と CF_4 との混合ガス

ガス流量（ CF_4/O_2 ）： $24/8 \text{ sccm} \sim 4/28 \text{ sccm}$ 。

[0100] 表1から明らかなように、例2、例3、例5～例17、例21、例24及び例25では、融点MP1、MP2が式(1)を満足しており、例1よりもエッチング速度ERが速く、例1よりも加工性が良かった。一方、例4、例18～例20及び例22～例23では、融点MP1、MP2が式(1)を満足しておらず、例1よりもエッチング速度ERが遅く、例1よりも加工性が悪かった。

[0101] また表1から明らかなように、例2、例3、例5～例8、例10～例12、例14～例16、例24及び例25では、融点MP1、MP2が式(1)と式(2)の両方を満足しており、よりエッチング速度ERが速く、より加

工性が良かった。

[0102] 例2、例3、例5～例7、例9～例11、例14～例16、例24及び例25では、TaとRuの元素比（Ta：Ru）が1：99～1：1であるか、WとRuの元素比（W：Ru）が1：99～1：1であるか、ReとRuの元素比（Re：Ru）が1：99～1：1であるか、CrとRuの元素比（Cr：Ru）が1：99～4：1であった。それゆえ、屈折率が0.925以下であって、且つSPM耐性が良好であった。

[0103] 一方、例8では、比の値（W/Ru）が1/1を超えていたので、SPM耐性が悪かった。また例12では、比の値（Re/Ru）が1/1を超えていたので、SPM耐性が悪かった。

[0104] 表4に、保護膜又はバッファ膜の材料と、各材料のエッチング速度ERに対する例2のRuTaのエッチング速度ERの比（選択比）を示す。

[0105] [表4]

物質	ER (nm/min)	選択比
Rh	1	31.0
Ru	20	1.6
SiO	11	2.8
TaN	1	31.0
TaON	8	3.9
CrN	13	2.4

表4に示す各材料のエッチング速度は、例2のRuTaのエッチング速度と同じ条件で測定した。保護膜の材料としてRhを用いれば選択比が10.0以上になり、保護膜の材料としてRu又はSiOを用いれば選択比が10

、0未満になってしまう。バッファ膜の材料としてT a N又はT a O Nを用い
れば選択比が3. 0以上になり、バッファ膜の材料としてS i O又はC r
Nを用いれば選択比が3. 0未満になってしまう。

[0106] 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。

[0107] 本出願は、2021年8月27日に日本国特許庁に出願した特願2021
-138856号に基づく優先権を主張するものであり、特願2021-1
38856号の全内容を本出願に援用する。

符号の説明

- [0108] 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
12 保護膜
13 位相シフト膜
14 エッチングマスク膜
15 バッファ膜

請求の範囲

[請求項1] 基板と、EUV光を反射する多層反射膜と、前記EUV光の位相をシフトさせる位相シフト膜と、をこの順で有する、反射型マスクブランクであって、

前記位相シフト膜は、Ru及びRuとは異なる元素X2を含む化合物を含み、

前記化合物の酸化物の融点MP1と、前記化合物のフッ化物又は酸フッ化物の融点MP2とが、下記式(1)を満たす、反射型マスクブランク。

[数1]

$$0.625MP1 + MP2 \leq 1000 \quad \dots(1)$$

[請求項2] 前記位相シフト膜は、前記元素X2として、Ta、W、Re及びCrからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む、請求項1に記載の反射型マスクブランク。

[請求項3] 前記位相シフト膜は、屈折率が0.925以下であって、且つ硫酸過水によるエッチング速度が0nm/min~0.05nm/minであり、

前記位相シフト膜は、TaとRuの元素比(Ta:Ru)が1:99~1:1であるか、WとRuの元素比(W:Ru)が1:99~1:1であるか、ReとRuの元素比(Re:Ru)が1:99~1:1であるか、CrとRuの元素比(Cr:Ru)が1:99~4:1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] 前記位相シフト膜は、TaとRuの元素比(Ta:Ru)が1:99~1:1である、請求項3に記載の反射型マスクブランク。

[請求項5] 前記位相シフト膜は、CrとRuの元素比(Cr:Ru)が5:95~42:58である、請求項3に記載の反射型マスクブランク。

[請求項6] 前記化合物の酸化物の融点MP1と、前記化合物のフッ化物又は酸フッ化物の融点MP2とが、下記式(2)を満たす、請求項1～5のいずれか1項に記載の反射型マスクブランク。

[数2]

$$-0.500MP1 + MP2 \leq 400 \quad \dots(2)$$

[請求項7] 前記多層反射膜と前記位相シフト膜の間に、前記位相シフト膜をエッチングするエッチングガスから前記多層反射膜を保護する保護膜を有し、

前記エッチングガスを用いた前記保護膜のエッチング速度に対する、前記エッチングガスを用いた前記位相シフト膜のエッチング速度の比が10以上である、請求項1～5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] 前記保護膜は、RhまたはRhとRu、Si、Al、Hf、Y、Ta、Nb、Mo及びIrからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む、請求項7に記載の反射型マスクブランク。

[請求項9] 前記多層反射膜と前記位相シフト膜の間に、前記位相シフト膜をエッチングするエッチングガスから前記多層反射膜を保護する保護膜を有し、更に前記保護膜と前記位相シフト膜の間に、前記エッチングガスから前記保護膜を保護するバッファ膜を有し、

前記エッチングガスを用いた前記バッファ膜のエッチング速度に対する、前記エッチングガスを用いた前記位相シフト膜のエッチング速度の比が3以上である、請求項1～5のいずれか1項に記載の反射型マスクブランク。

[請求項10] 前記バッファ膜は、TaまたはTaに加えてO及びNからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む、請求項9に記載の反射型マスクブランク。

- [請求項11] 前記位相シフト膜の上に、エッチングマスク膜を有し、
前記エッチングマスク膜は、Al、Hf、Y、Cr、Nb、Ti、Mo、Ta、Ru及びSiからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項12] 前記位相シフト膜は、RuとX2に加えて、B、C、O及びNからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項13] 前記位相シフト膜は、前記元素X2として、Ta、W及びReからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項14] 請求項1～5のいずれか1項に記載の反射型マスクブランクを備え、
前記位相シフト膜に開口パターンを含む、反射型マスク。
- [請求項15] 基板の上に、EUV光を反射する多層反射膜を形成することと、
前記多層反射膜の上に、前記EUV光の位相をシフトさせる位相シフト膜を形成することと、を有し、
前記位相シフト膜は、Ru及びRuとは異なる元素X2を含む化合物を含み、
前記化合物の酸化物の融点MP1と、前記化合物のフッ化物又は酸フッ化物の融点MP2とが、下記式(1)を満たす、反射型マスクブランクの製造方法。

[数3]

$$0.625MP1 + MP2 \leq 1000 \quad \dots(1)$$

- [請求項16] 前記位相シフト膜は、前記元素X2として、Ta、W、Re及びCrからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む、請求項1

5に記載の反射型マスクブランクの製造方法。

[請求項17] 前記位相シフト膜は、屈折率が0.925以下であって、且つ硫酸過水によるエッチング速度が $0\text{ nm}/\text{min}\sim 0.05\text{ nm}/\text{min}$ であり、

前記位相シフト膜は、TaとRuの元素比(Ta:Ru)が1:99~1:1であるか、WとRuの元素比(W:Ru)が1:99~1:1であるか、ReとRuの元素比(Re:Ru)が1:99~1:1であるか、CrとRuの元素比(Cr:Ru)が1:99~4:1である、請求項15又は16に記載の反射型マスクブランクの製造方法。

[請求項18] 請求項15又は16に記載の製造方法を用いて製造した反射型マスクブランクを準備することと、

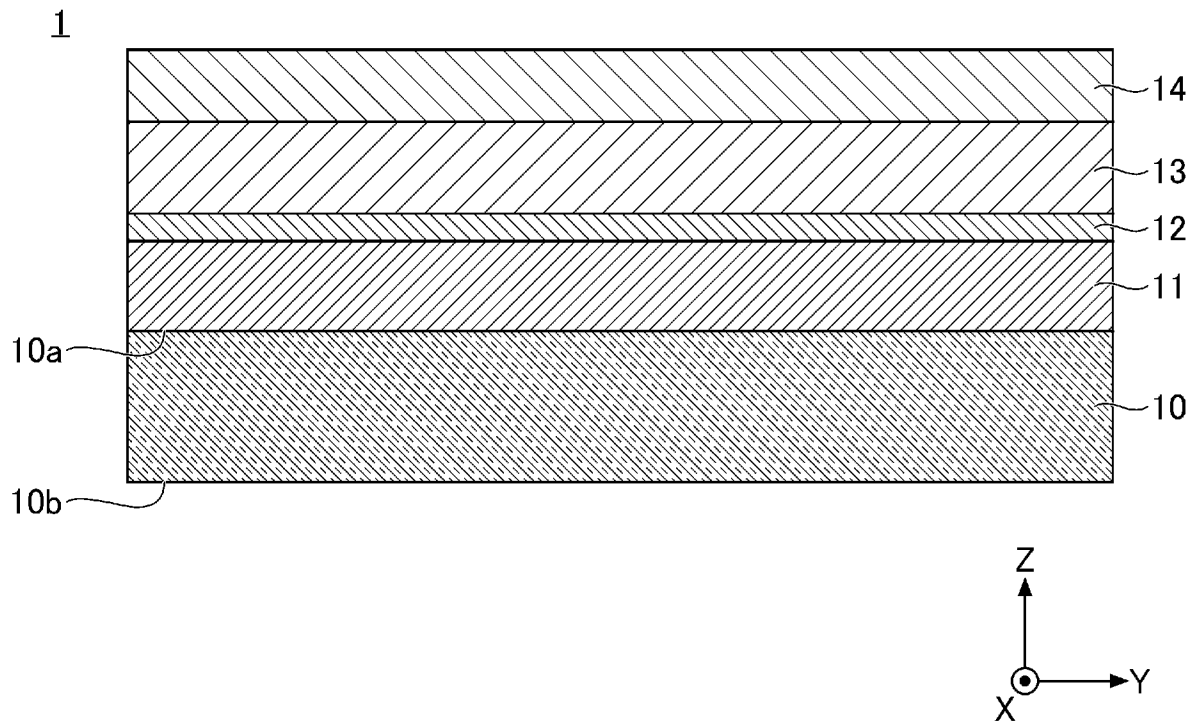
前記位相シフト膜に開口パターンを形成することと、
を有する、反射型マスクの製造方法。

[請求項19] 前記位相シフト膜に開口パターンを形成する際に用いるエッチングガスは、フッ素系ガスと酸素系ガスの混合ガスである、請求項18に記載の反射型マスクの製造方法。

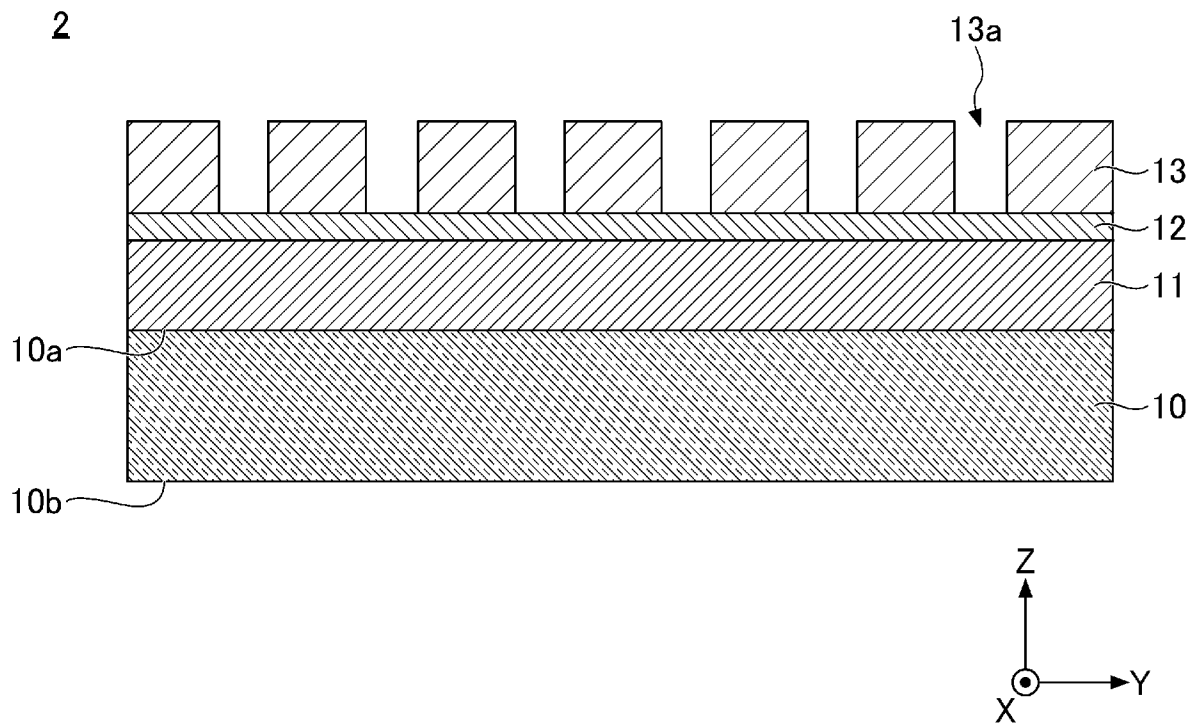
[請求項20] 前記フッ素系ガスは、 CF_4 ガス、 CHF_3 ガス、 SF_6 ガス、 BF_3 ガス、 XeF_2 ガス又はこれらの混合ガスである、請求項19に記載の反射型マスクの製造方法。

[請求項21] 前記酸素系ガスと前記フッ素系ガスの体積比(酸素系ガス:フッ素系ガス)は、10:90~50:50である、請求項19に記載の反射型マスクの製造方法。

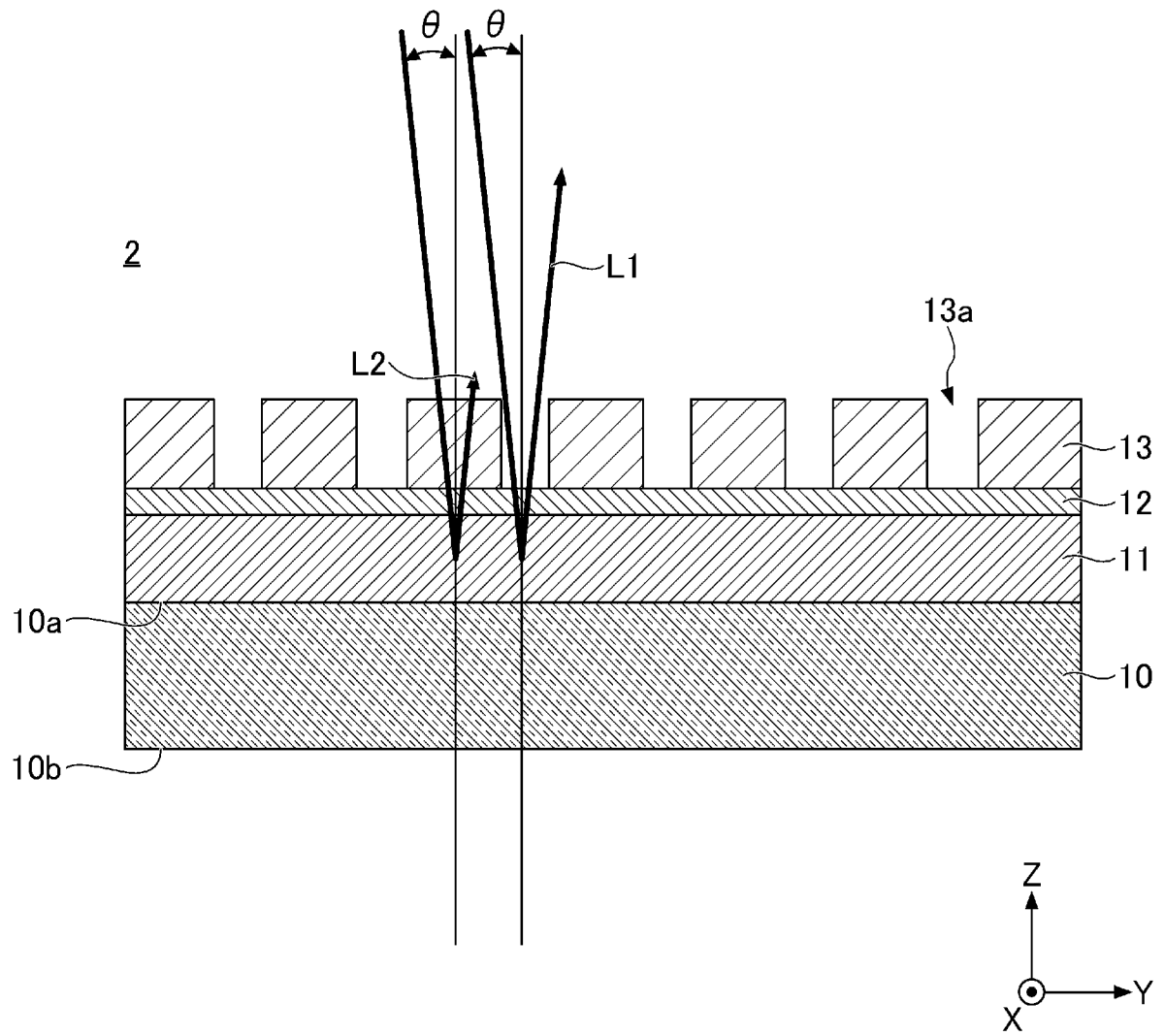
[図1]



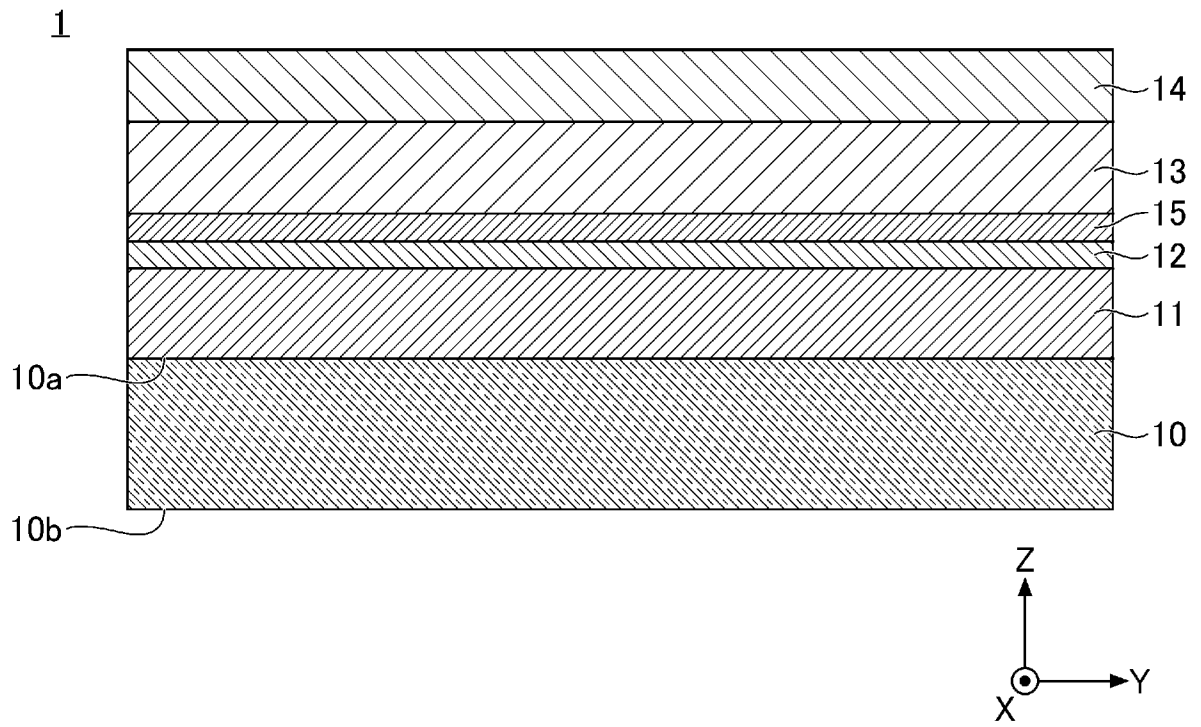
[図2]



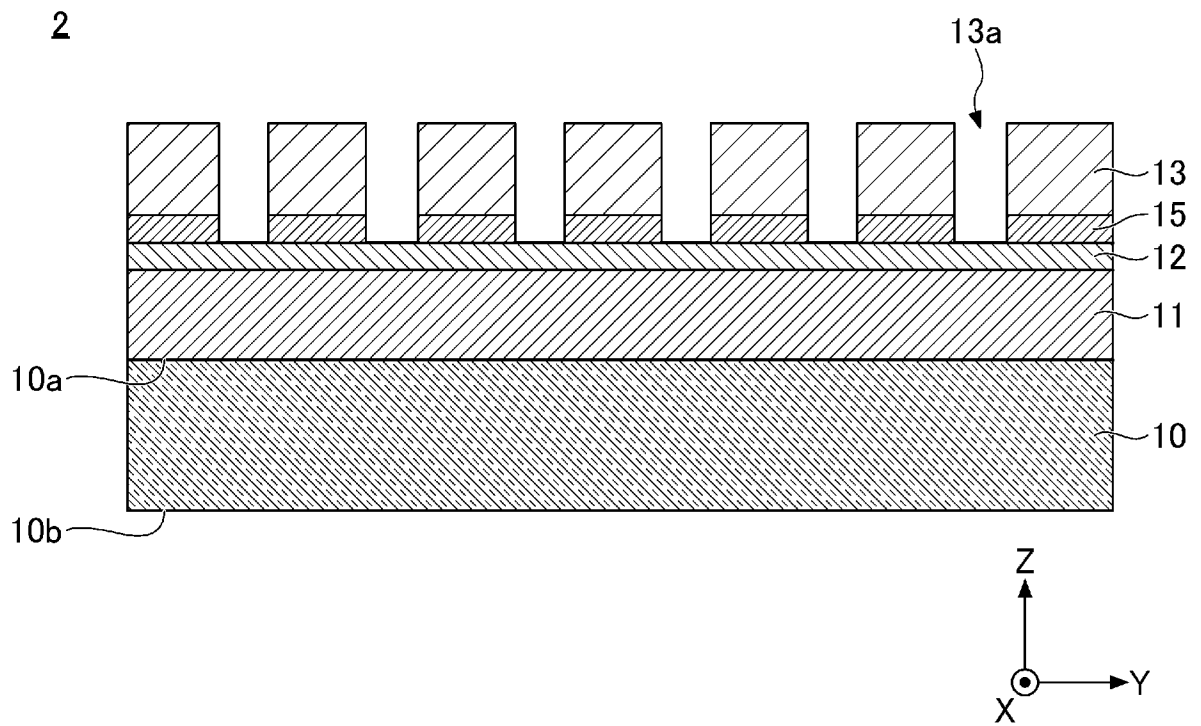
[図3]



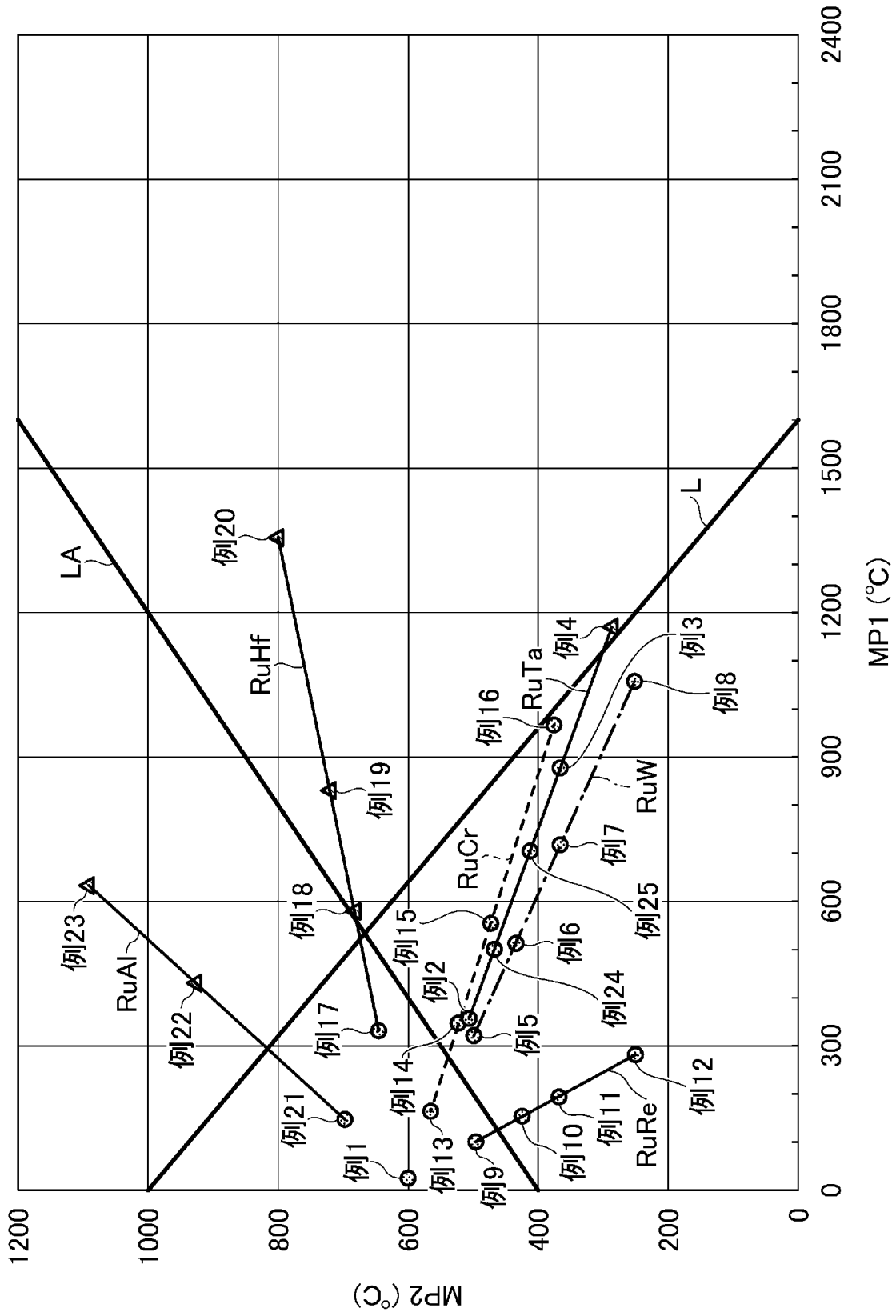
[図4]



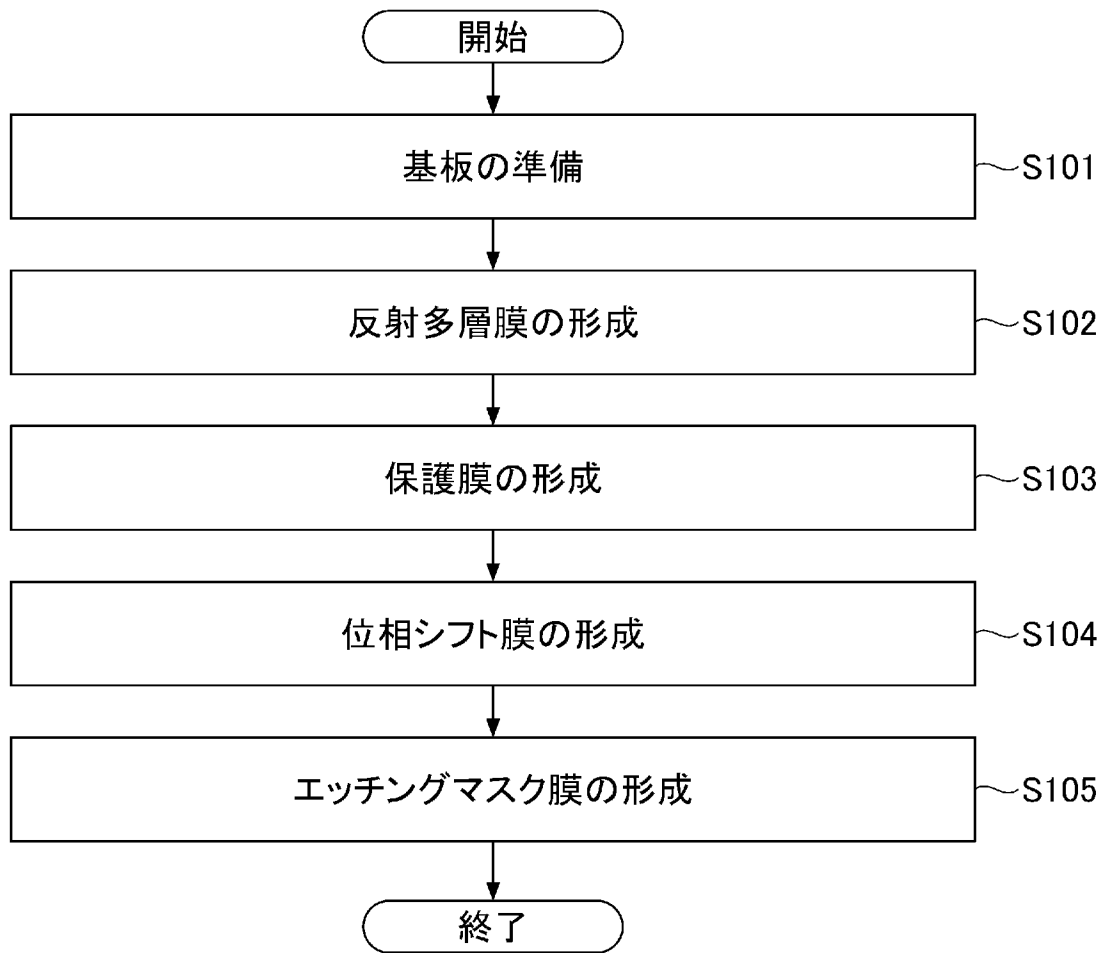
[図5]



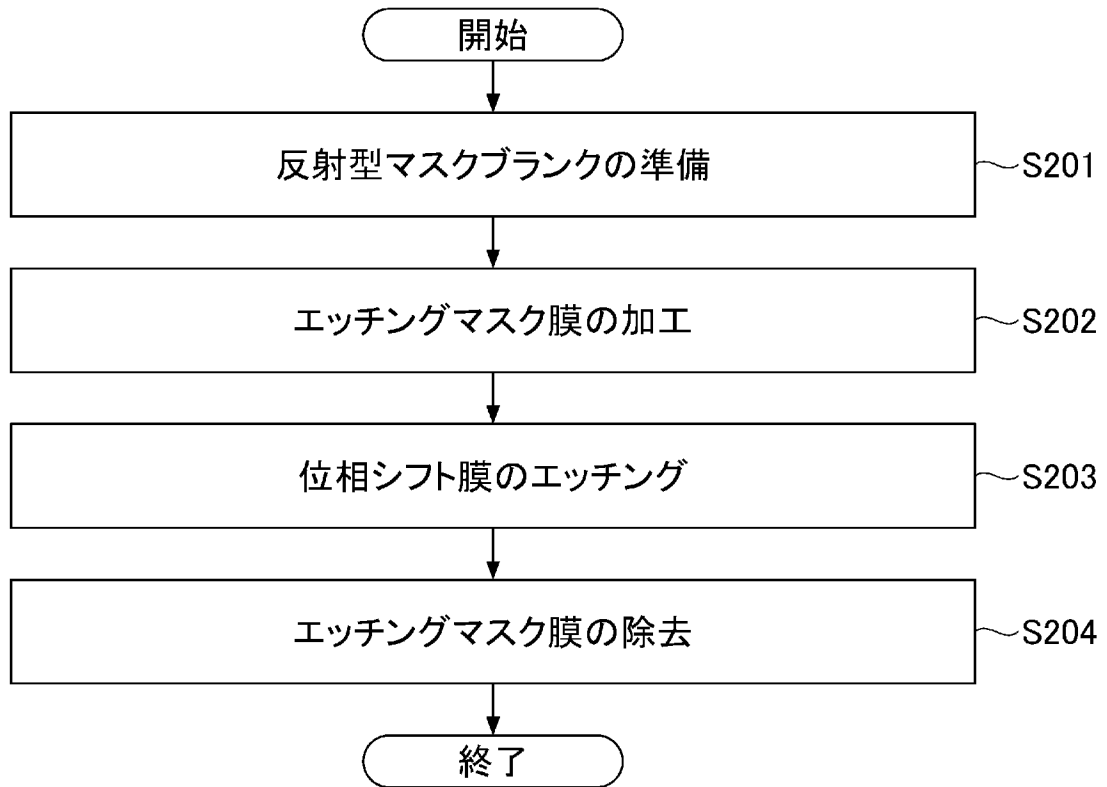
[図6]



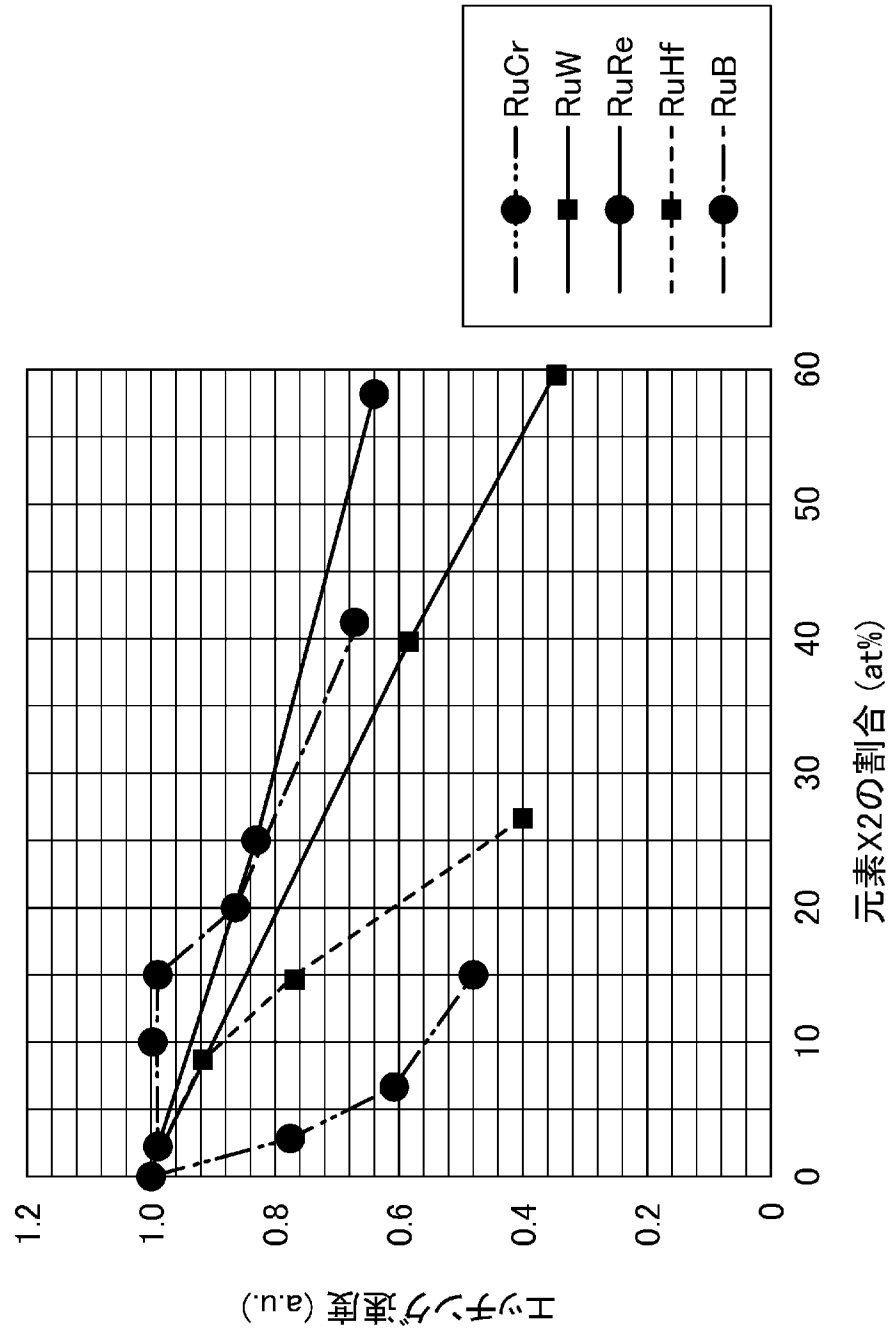
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/030631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G03F 1/24</i> (2012.01)i; <i>G03F 1/32</i> (2012.01)i; <i>G03F 1/54</i> (2012.01)i FI: G03F1/24; G03F1/54; G03F1/32		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F1/24; G03F1/32; G03F1/54		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021/100383 A1 (HOYA CORP) 27 May 2021 (2021-05-27) paragraphs [0133]-[0156], table 1, fig. 1-4	1-21
A	WO 2020/160851 A1 (ASML NETHERLANDS B.V.) 13 August 2020 (2020-08-13) paragraphs [0115]-[0122], table 1, fig. 2, 14	1-21
A	WO 2019/225736 A1 (HOYA CORP) 28 November 2019 (2019-11-28) paragraphs [0058]-[0130], fig. 1-3	1-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 October 2022		Date of mailing of the international search report 01 November 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/030631

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/100383	A1	27 May 2021	JP 2021-81644 TW 202125090	A A
WO	2020/160851	A1	13 August 2020	US 2022/0121105 paragraphs [0137]-[0144], table 1, fig. 2, 14 EP 3693792 CN 113396363 KR 10-2021-0124252	A1 A1 A A
WO	2019/225736	A1	28 November 2019	US 2021/0208498 paragraphs [0077]-[0151], fig. 1-3 KR 10-2021-0014619 SG 11202011370V TW 202004327	A1 A A A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 1/24(2012.01)i; G03F 1/32(2012.01)i; G03F 1/54(2012.01)i FI: G03F1/24; G03F1/54; G03F1/32		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G03F1/24; G03F1/32; G03F1/54 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2021/100383 A1 (HOYA株式会社) 27.05.2021 (2021 - 05 - 27) 段落[0133]-[0156], 表1, 図1-4	1-21
A	WO 2020/160851 A1 (ASML NETHERLANDS B.V.) 13.08.2020 (2020 - 08 - 13) 段落[0115]-[0122], 表1, 図2, 図14	1-21
A	WO 2019/225736 A1 (HOYA株式会社) 28.11.2019 (2019 - 11 - 28) 段落[0058]-[0130], 図1-3	1-21
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	18.10.2022	国際調査報告の発送日 01.11.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 植木 隆和 2G 3706 電話番号 03-3581-1101 内線 3226	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/030631

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/100383	A1	27.05.2021	JP	2021-81644	A	
				TW	202125090	A	
WO	2020/160851	A1	13.08.2020	US	2022/0121105	A1	
				段落[0137]-[0144], 表1, 図2, 図14			
				EP	3693792	A1	
				CN	113396363	A	
				KR	10-2021-0124252	A	
WO	2019/225736	A1	28.11.2019	US	2021/0208498	A1	
				段落[0077]-[0151], 図1-3			
				KR	10-2021-0014619	A	
				SG	11202011370V	A	
				TW	202004327	A	