



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I856588 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：112111880

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 29 日

(51)Int. Cl. : G03F1/24 (2012.01)

G03F1/48 (2012.01)

G03F1/80 (2012.01)

(30)優先權：2022/04/01 日本

2022-061684

(71)申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)

日本

(72)發明人：加藤匠馬 KATO, TAKUMA (JP)；赤木大二郎 AKAGI, DAIJIRO (JP)；岡東健 OKATO, TAKESHI (JP)；大石竜輔 OISHI, RYUSUKE (JP)；小野佑介 ONO, YUSUKE (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201842396A

TW 201928505A

TW 202044339A

TW 202141164A

審查人員：吳彥華

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：9 共 39 頁

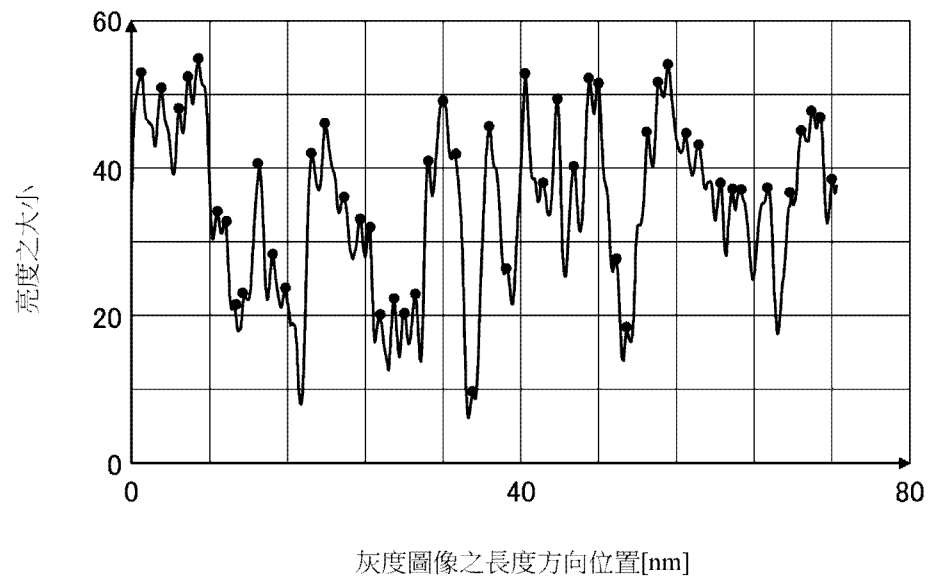
(54)名稱

反射型遮罩基底、反射型遮罩、反射型遮罩基底之製造方法、及反射型遮罩之製造方法

(57)摘要

本發明之反射型遮罩基底依次具有基板、反射 EUV 光之多層反射膜、保護上述多層反射膜之保護膜、及吸收上述 EUV 光之吸收膜。上述保護膜含有 50at% 以上之銻(Rh)。若藉由利用穿透式電子顯微鏡(TEM)拍攝上述保護膜之剖面而取得平行於上述保護膜與上述多層反射膜之界面的帶狀之灰度圖像，製成上述灰度圖像之長度方向上之上述灰度圖像之亮度分佈，則上述灰度圖像之長度方向每 100nm 之上述亮度分佈之波峰數為 50 以上。

指定代表圖：



【圖7】

I856588

公告本
【發明摘要】

【中文發明名稱】

反射型遮罩基底、反射型遮罩、反射型遮罩基底之製造方法、及反射型遮罩之製造方法

【中文】

本發明之反射型遮罩基底依次具有基板、反射EUV光之多層反射膜、保護上述多層反射膜之保護膜、及吸收上述EUV光之吸收膜。上述保護膜含有50 at%以上之銻(Rh)。若藉由利用穿透式電子顯微鏡(TEM)拍攝上述保護膜之剖面而取得平行於上述保護膜與上述多層反射膜之界面的帶狀之灰度圖像，製成上述灰度圖像之長度方向上之上述灰度圖像之亮度分佈，則上述灰度圖像之長度方向每100 nm之上述亮度分佈之波峰數為50以上。

【指定代表圖】

圖7

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

反射型遮罩基底、反射型遮罩、反射型遮罩基底之製造方法、及反射型遮罩之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種反射型遮罩基底、反射型遮罩、反射型遮罩基底之製造方法、及反射型遮罩之製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著半導體器件之微細化，而開發有使用極紫外線(Extreme Ultra-Violet: EUV)之曝光技術即EUV微影術(EUVL)。所謂EUV，包含軟X射線及真空紫外線，具體而言係波長為0.2 nm~100 nm左右之光。目前，主要研究13.5 nm左右之波長之EUV。

【0003】 於EUVL中，使用反射型遮罩。反射型遮罩依次具有玻璃基板等基板、反射EUV光之多層反射膜、保護多層反射膜之保護膜、及吸收EUV光之吸收膜。於吸收膜形成開口圖案。於EUVL中，將吸收膜之開口圖案轉印至半導體基板等對象基板。所謂轉印，包含縮小轉印。

【0004】 專利文獻1之保護膜含有鈥(Ru)，進而含有選自鋁(Al)、釷(Y)、銦(Zr)、銻(Rh)及鈹(Hf)中之至少一種添加材料。添加材料之含量為5 at%以上且未達50 at%。即，專利文獻1之保護膜之主成分為Ru。於專利文獻2中亦揭示有相同之保護膜。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】 專利文獻1：日本專利特開2021-056502號公報

專利文獻2：日本專利特開2014-170931號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】 保護膜於使用蝕刻氣體在吸收膜形成開口圖案時，保護多層反射膜免受蝕刻氣體影響。作為蝕刻氣體，研究鹵素系氣體、氧系氣體或該等之混合氣體。

【0007】 於保護膜之主成分為Ru之情形時，保護膜之蝕刻耐性並不充分。尤其，於使用氧系氣體作為蝕刻氣體之情形時(包含使用混合氣體之情形)，保護膜之蝕刻耐性並不充分。

【0008】 本發明之一態樣提供一種提高保護膜之蝕刻耐性之技術。

[解決問題之技術手段]

【0009】 本發明之一態樣之反射型遮罩基底依次具有基板、反射EUV光之多層反射膜、保護上述多層反射膜之保護膜、及吸收上述EUV光之吸收膜。上述保護膜含有50 at%以上之Rh。若藉由利用穿透式電子顯微鏡(TEM)拍攝上述保護膜之剖面而取得與上述保護膜與上述多層反射膜之界面平行的帶狀之灰度圖像，製成上述灰度圖像之長度方向上之上述灰度圖像之亮度分佈，則上述灰度圖像之長度方向每100 nm之上述亮度分佈之波峰數為50以上。

[發明之效果]

【0010】 根據本發明之一態樣，藉由使用Rh作為保護膜之主成分並且提高保護膜之緻密性，可提高保護膜之蝕刻耐性。

【圖式簡單說明】

【0011】

圖1係表示一實施方式之反射型遮罩基底之剖視圖。

圖2係表示一實施方式之反射型遮罩之剖視圖。

圖3係表示由圖2之反射型遮罩反射之EUV光之一例的剖視圖。

圖4係表示變化例之反射型遮罩基底之剖視圖。

圖5係表示表1之例1之多層反射膜與保護膜之TEM圖像的圖。

圖6係於圖5中由虛線VI包圍之區域之放大圖。

圖7係表示圖6之亮度分佈之圖。

圖8係表示一實施方式之反射型遮罩基底之製造方法之流程圖。

圖9係表示一實施方式之反射型遮罩之製造方法之流程圖。

【實施方式】

【0012】 以下，參照圖式對用以實施本發明之形態進行說明。有時於各圖式中對相同或對應之構成標註相同之符號，並省略說明。於說明書中，表示數值範圍之「 \sim 」係指包含其前後記載之數值作為下限值及上限值。

【0013】 於圖1～圖6中，X軸方向、Y軸方向及Z軸方向係相互正交之方向。Z軸方向係相對於基板10之第1主面10a垂直之方向。X軸方向係與EUV光之入射面(包含入射光線與反射光線之面)正交之方向。如圖3所示，於自X軸方向觀察時，入射光線越朝向Z軸負方向越向Y軸正方向傾斜，反射光線越朝向Z軸正方向越向Y軸正方向傾斜。

【0014】 參照圖1，對一實施方式之反射型遮罩基底1進行說明。反射型遮罩基底1例如依次具有基板10、多層反射膜11、保護膜12、吸收膜13、及蝕刻遮罩膜14。多層反射膜11、保護膜12、吸收膜13、及蝕刻遮罩膜14依次形成於基板10之第1主面10a。再者，反射型遮罩基底1只要至

少具有基板10、多層反射膜11、保護膜12、及吸收膜13即可。

【0015】 反射型遮罩基底1亦可進而具有圖1中未圖示之功能膜。例如，反射型遮罩基底1亦可以基板10作為基準，於與多層反射膜11相反側，具有導電膜。導電膜形成於基板10之第2主面10b。第2主面10b係與第1主面10a相反方向之面。導電膜例如用於將反射型遮罩2吸附於曝光裝置之靜電吸盤。

【0016】 雖然未圖示，但是反射型遮罩基底1亦可於保護膜12與吸收膜13之間具有緩衝膜。緩衝膜對保護膜12進行保護，使其免受於吸收膜13形成開口圖案13a之蝕刻氣體影響。緩衝膜較吸收膜13緩慢地被蝕刻。緩衝膜與保護膜12不同，最終具有與吸收膜13之開口圖案13a相同之開口圖案。

【0017】 其次，參照圖2及圖3，對一實施方式之反射型遮罩2進行說明。反射型遮罩2例如使用圖1所示之反射型遮罩基底1來製作，於吸收膜13包含開口圖案13a。再者，圖1所示之蝕刻遮罩膜14於在吸收膜13形成開口圖案13a之後被去除。

【0018】 於EUVL中，將吸收膜13之開口圖案13a轉印至半導體基板等對象基板。所謂轉印，包含縮小轉印。以下，對基板10、多層反射膜11、保護膜12、吸收膜13、及蝕刻遮罩膜14依次進行說明。

【0019】 基板10例如係玻璃基板。基板10之材質較佳為含有TiO₂之石英玻璃。石英玻璃與普通的鈉鈣玻璃相比，線膨脹係數較小，由溫度變化所致之尺寸變化較小。石英玻璃可包含80質量%~95質量%之SiO₂、4質量%~17質量%之TiO₂。若TiO₂含量為4質量%~17質量%，則室溫附近之線膨脹係數大致為零，幾乎不會產生室溫附近之尺寸變化。石英玻璃

亦可包含 SiO_2 及 TiO_2 以外之第三成分或雜質。再者，基板10之材質亦可為析出 β 石英固溶體之結晶化玻璃、矽、或金屬等。

【0020】 基板10具有第1主面10a、及與第1主面10a相反方向之第2主面10b。於第1主面10a，形成多層反射膜11等。於俯視時(Z軸方向觀察)基板10之尺寸例如為縱152 mm、橫152 mm。縱向尺寸及橫向尺寸亦可為152 mm以上。第1主面10a與第2主面10b各自之中央具有例如正方形之品質保證區域。品質保證區域之尺寸例如為縱142 mm、橫142 mm。第1主面10a之品質保證區域較佳為具有0.150 nm以下之均方根粗糙度(RMS)、及100 nm以下之平坦度。又，第1主面10a之品質保證區域較佳為不具有產生相位缺陷之缺點。

【0021】 多層反射膜11反射EUV光。多層反射膜11例如係將高折射率層與低折射率層交替地積層而成者。高折射率層之材質例如為矽(Si)，低折射率層之材質例如為鉬(Mo)，使用Mo/Si多層反射膜。再者，Ru/Si多層反射膜、Mo/鈹(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多層反射膜等亦可作為多層反射膜11使用。

【0022】 構成多層反射膜11之各層之膜厚及層之重複單位之數量可根據各層之材質、及相對於EUV光之反射率來適當選擇。於多層反射膜11為Mo/Si多層反射膜之情形時，為了相對於入射角 θ (參照圖3)為 6° 之EUV光達成60%以上之反射率，只要將膜厚 2.3 ± 0.1 nm之Mo膜、膜厚 4.5 ± 0.1 nm之Si膜以重複單位數量成為30以上60以下之方式積層即可。多層反射膜11較佳為相對於入射角 θ 為 6° 之EUV光具有60%以上之反射率。反射率更佳為65%以上。

【0023】構成多層反射膜11之各層之成膜方法例如為DC(direct current，直流)濺鍍法、磁控濺鍍法、或離子束濺鍍法等。於使用離子束濺鍍法形成Mo/Si多層反射膜之情形時，Mo膜與Si膜各自之成膜條件之一例如下。

< Si膜之成膜條件 >

靶：Si靶，

濺鍍氣體：氬(Ar)氣體，

氣體壓力：0.013 Pa~0.027 Pa，

離子加速電壓：300 V~1500 V，

成膜速度：0.030 nm/sec~0.300 nm/sec，

Si膜之膜厚：4.5±0.1 nm。

< Mo膜之成膜條件 >

靶：Mo靶，

濺鍍氣體：Ar氣體，

氣體壓力：0.013 Pa~0.027 Pa，

離子加速電壓：300 V~1500 V，

成膜速度：0.030 nm/sec~0.300 nm/sec，

Mo膜之膜厚：2.3±0.1 nm。

< Si膜與Mo膜之重複單位 >

重複單位數量：30~60(較佳為40~50)。

【0024】保護膜12形成於多層反射膜11與吸收膜13之間，保護多層反射膜11。保護膜12保護多層反射膜11免受於吸收膜13形成開口圖案13a(參照圖2)之蝕刻氣體影響。保護膜12於反射型遮罩2之製造時不被去

除，而殘留於多層反射膜11之上。

【0025】 蝕刻氣體例如為鹵素系氣體、氧系氣體、或該等之混合氣體。作為鹵素系氣體，可例舉氯系氣體、及氟系氣體。氯系氣體例如為 Cl_2 氣體、 SiCl_4 氣體、 CHCl_3 氣體、 CCl_4 氣體、 BCl_3 氣體或該等之混合氣體。氟系氣體例如為 CF_4 氣體、 CHF_3 氣體、 SF_6 氣體、 BF_3 氣體、 XeF_2 氣體或該等之混合氣體。氧系氣體為 O_2 氣體、 O_3 氣體或該等之混合氣體。氧系氣體適合用於吸收膜13之主成分為鈦(Ru)之情形時。

【0026】 將蝕刻氣體對吸收膜13之蝕刻速度 ER_1 相對於蝕刻氣體對保護膜12之蝕刻速度 ER_2 的比(ER_1/ER_2)亦稱為選擇比。選擇比越大，則吸收膜13之加工性越好。選擇比較佳為10以上，更佳為30以上。選擇比較佳為200以下，更佳為100以下。

【0027】 保護膜12含有50 at%以上100 at%以下之Rh。自生產性之觀點而言，保護膜12較佳為如圖1等所示包括單層，但自多功能化之觀點而言，亦可如圖4所示包括複數層。例如，保護膜12亦可具有下層12L及上層12U。下層12L與上層12U依次形成於多層反射膜11之上。總之，保護膜12只要整體上含有50 at%以上之Rh即可。

【0028】 保護膜12含有Rh作為主成分。藉由代替Ru而使用Rh作為保護膜12之主成分，可提高保護膜12之蝕刻耐性。尤其，於使用氧系氣體作為蝕刻氣體之情形時(包含使用混合氣體之情形)，可提高保護膜12之蝕刻耐性。

【0029】 又，藉由代替Ru而使用Rh作為保護膜12之主成分，亦可提高相對於硫酸過氧化氫混合物之耐性。硫酸過氧化氫混合物用於下述抗蝕劑膜之去除、或反射型遮罩2之洗淨等。進而，藉由代替Ru而使用Rh作

為保護膜12之主成分，可抑制相對於EUV光之反射率降低。

【0030】 保護膜12中，下述灰度圖像之長度方向每100 nm之亮度分佈之波峰數 N_p 為50以上。以下，將灰度圖像之長度方向每100 nm之亮度分佈之波峰數 N_p 亦簡記為波峰數 N_p 。

【0031】 灰度圖像係藉由利用穿透式電子顯微鏡(TEM：Transmission Electron Microscope)拍攝保護膜12之剖面而獲得。TEM之電子之加速電壓例如為200 kV。灰度圖像例如係諧調為256階段，倍率為250萬倍，解像度為0.16 nm/pixel。

【0032】 利用TEM拍攝之灰度圖像如圖5所示除了包含保護膜12之剖面以外，亦可包含多層反射膜11之剖面。製成亮度分佈之灰度圖像(於圖5中由虛線VI包圍之區域之圖像)為平行於保護膜12與多層反射膜11之界面之帶狀，且於保護膜12之厚度方向中心線上切出。

【0033】 製成亮度分佈之灰度圖像係縱向尺寸為1 nm，橫向尺寸為74 nm。所謂縱向，係指垂直於保護膜12與多層反射膜11之界面之方向(Z軸方向)。所謂橫向，係指平行於保護膜12與多層反射膜11之界面之方向(Y軸方向或X軸方向)。再者，橫向尺寸只要為60 nm以上即可。

【0034】 亮度分佈係使用美國國立衛生研究所(NIH：National Institutes of Health)發佈之ImageJ(版本1.53e)之Plot profile之功能來製成。ImageJ係開源的、公用域的圖像處理軟體。

【0035】 亮度分佈之亮度作為縱向之1 nm之平均值輸出。亮度分佈藉由最小平方法之多項式近似而平滑化。平滑化使用Python 3，使用Savitzky-Golay濾波器。上述濾波器於Python碼中按照以下之方式表述。

```
savgol__filter(x, y, z)
```

x：亮度

y：window__length(平滑化時之濾波器之粗糙度)

z：polynomial__order(平滑化時使用之多項式近似之次數)

x係自TEM像朝向上述橫向取得之亮度分佈中之所有亮度。y為11。z為5。

【0036】圖7表示平滑化後之亮度分佈之一例。於圖7中，橫軸表示灰度圖像之長度方向位置，縱軸表示亮度之大小，黑圓圈表示波峰之位置。平滑化後之亮度分佈之峰值藉由scipy. signal. argrelmax而檢測。signal. argrelmax之order值為2。

【0037】上述波峰數 N_p 使用下述式(1)而算出，即，

$$N_p = N_{p0} \times (100/L_{x0}) \quad (1)$$

於上述式(1)中， N_{p0} 為亮度分佈之波峰數， L_{x0} 為亮度分佈之橫向尺寸(單位：nm)。 L_{x0} 例如為74 nm。再者， L_{x0} 只要為60 nm以上即可。

【0038】於利用TEM拍攝之灰度圖像中，圖像之亮度於結晶內部與晶界中不同。於圖像中晶界較結晶內部明亮。保護膜12越緻密，則結晶粒徑越小，晶界越多，波峰數 N_p 越多。而且，保護膜12越緻密，則蝕刻耐性越好。因此，波峰數 N_p 越多，則蝕刻耐性越好。波峰數 N_p 較佳為50以上，更佳為55以上。又，波峰數 N_p 較佳為120以下，更佳為100以下。

【0039】根據本案發明者之知識見解，於保護膜12之主成分為Rh之情形時，若於利用磁控濺鍍法形成多層反射膜11之後，利用離子束濺鍍法形成保護膜12，則保護膜12之緻密性較低，導致波峰數 N_p 未達50。再者，於保護膜12之主成分為Ru之情形時，即便於利用磁控濺鍍法形成多層反射膜11之後，利用離子束濺鍍法形成保護膜12，保護膜12之緻密性

亦較高，波峰數 N_p 成為50以上。

【0040】於利用不同方法形成多層反射膜11與保護膜12之情形時，用於多層反射膜11之成膜之真空腔室、與用於保護膜12之成膜之真空腔室分開設置。因此，於多層反射膜11之成膜後且保護膜12之成膜前，多層反射膜11曝露於大氣中，導致多層反射膜11之最上層被氧化。所謂多層反射膜11之最上層，係指構成多層反射膜11之複數層中與保護膜12相接之層。於保護膜12之主成分為Rh之情形時，與保護膜12之主成分為Ru之情形時不同，認為若多層反射膜11之最上層被氧化，則保護膜12之緻密性變低。

【0041】本案發明者詳細地於實施例之欄中進行說明，查明即便於保護膜12之主成分為Rh之情形時，藉由依次於相同之真空腔室內成膜多層反射膜11與保護膜12，亦可提高保護膜12之緻密性。即，本案發明者查明，即便於保護膜12之主成分為Rh之情形時，亦可藉由抑制多層反射膜11之大氣暴露，抑制多層反射膜11之最上層之氧化，來提高保護膜12之緻密性。

【0042】多層反射膜11較佳為具有氧原子之含量為15 at%以下之Si膜，作為與保護膜12相接之最上層。作為多層反射膜11之最上層之Si膜之氧原子之含量例如藉由TEM-EDX(Transmission Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray，穿透式電子顯微鏡-能量色散X射線光譜儀)而測定。

【0043】藉由依次於相同之真空腔室內成膜多層反射膜11與保護膜12，可抑制作為多層反射膜11之最上層之Si膜氧化，可將作為最上層之Si膜之氧(O)含量降低至15 at%以下。最上層Si膜之O含量更佳為10 at%以

下，進而較佳為5 at%以下。

【0044】較佳為，於保護膜12之成膜時將真空腔室之壓力控制為0.035 Pa以下。若真空腔室之壓力為0.035 Pa以下，則真空度較高，可抑制氧化。真空腔室之壓力更佳為0.030 Pa以下。又，真空腔室之壓力可為0.001 Pa以上。

【0045】多層反射膜11與保護膜12由於在相同之真空腔室內成膜，故而利用相同之成膜方法來成膜。作為成膜方法，自真空度之觀點而言，離子束濺鍍法為宜。根據離子束濺鍍法，可將真空腔室與電漿源分離，可提高真空腔室之真空度。

【0046】根據本案發明者之知識見解，例如於利用離子束濺鍍法形成保護膜時，藉由調整離子加速電壓，可調整保護膜12之波峰數 N_p 。藉由使離子加速電壓變小而濺鍍粒子之能量降低，保護膜12之緻密性變高，保護膜12之氣體阻隔性提高。具體而言，藉由使離子加速電壓為400 V以上800 V以下，可使波峰數 N_p 為50以上。

【0047】根據本案發明者之知識見解，例如於利用離子束濺鍍法形成保護膜時，藉由調整濺鍍氣體(例如Ar)之氣體壓力，可調整保護膜12之波峰數 N_p 。藉由調整濺鍍氣體之氣體壓力，而濺鍍粒子之能量降低，保護膜12之緻密性變高。因此，可使波峰數 N_p 為50以上。具體而言，藉由使濺鍍氣體之氣體壓力為0.0050 Pa以上0.050 Pa以下，可使波峰數 N_p 為50以上。

【0048】保護膜12中，作為金屬元素，可僅含有Rh，亦可除Rh以外還含有選自Ru、鈀(Pd)、銱(Ir)、鉑(Pt)、Zr、鈮(Nb)、鉭(Ta)及鈦(Ti)中之至少一種元素X。保護膜12由Rh單體或Rh化合物形成。Rh化合物含

有Rh與X。Ru、Zr、Nb及Ti可提高相對於EUV光之反射率。Pd、Ir及Pt可提高蝕刻耐性。Ta可提高相對於氫之耐性。

【0049】 於保護膜12除了包含Rh以外還包含選自Ru、Pd、Ir、Pt、Zr、Nb、Ta及Ti中之至少一種元素X作為金屬元素之情形時，Rh與X之元素比(Rh：X)較佳為50：50～99：1。於本說明書中，所謂元素比係指莫耳比。元素比(Rh：X)更佳為70：30～95：5。

【0050】 保護膜12除了含有上述金屬元素以外，亦可含有選自O、氮(N)、碳(C)及硼(B)中之至少一種非金屬元素。構成保護膜12之Rh化合物可至少含有Rh與非金屬元素，亦可進而含有X。藉由於金屬元素中添加非金屬元素，可抑制保護膜12之結晶化，可平滑地形成保護膜12之表面。因此，可平滑地形成將形成在保護膜12之上的吸收膜13等。又，可提高相對於EUV光之反射率。

【0051】 保護膜12之厚度較佳為1.5 nm以上4.0 nm以下，更佳為2.0 nm以上3.5 nm以下。若保護膜12之厚度為1.5 nm以上，則蝕刻耐性良好。又，若保護膜12之厚度為4.0 nm以下，則可抑制相對於EUV光之反射率降低。

【0052】 保護膜12之膜密度較佳為10.0 g/cm³以上14.0 g/cm³以下。若保護膜12之膜密度為10.0 g/cm³以上，則蝕刻耐性良好。又，若保護膜12之膜密度為14.0 g/cm³以下，則可抑制相對於EUV光之反射率降低。

【0053】 保護膜12之上表面、即保護膜12之形成有吸收膜13之表面之均方根粗糙度RMS較佳為0.300 nm以下，更佳為0.150 nm以下。若均方根粗糙度RMS為0.300 nm以下，則可於保護膜12之上平滑地形成吸收膜13等。又，可抑制EUV光之散射，可提高相對於EUV光之反射率。均

方根粗糙度RMS較佳為0.050 nm以上。

【0054】如圖4所示，保護膜12亦可包括複數層，例如亦可包含下層12L與上層12U。下層12L與上層12U依次形成於多層反射膜11之上。即，下層12L設置於上層12U與多層反射膜11之間。

【0055】上層12U含有50 at%以上100 at%以下之Rh。藉由上層12U之主成分為Rh，而獲得下述(A)~(C)之效果。(A)可提高吸收膜13之蝕刻耐性。尤其於使用氧系氣體作為蝕刻氣體之情形時，可提高保護膜12之蝕刻耐性。(B)可提高對於硫酸過氧化氫混合物之耐性。(C)可提高相對於EUV光之反射率。

【0056】上層12U中，作為金屬元素，可僅含有Rh，亦可除了含有Rh以外還含有選自Ru、Pd、Ir、Pt、Zr、Nb、Ta及Ti中之至少一種元素X。上層12U由Rh單體或Rh化合物形成。Rh化合物含有Rh與X。上層12U中之Rh與X之元素比(Rh：X)較佳為99：1~1：1，更佳為70：30~95：5。

【0057】上層12U亦可除了含有上述金屬元素以外，還含有選自O、N、C及B中之至少一種非金屬元素。構成上層12U之Rh化合物可至少含有Rh與非金屬元素，亦可進而含有X。藉由對金屬元素添加非金屬元素，可抑制保護膜12之結晶化，可平滑地形成保護膜12之表面。因此，可於保護膜12之上平滑地形成吸收膜13等。又，可抑制EUV光之散射，可提高相對於EUV光之反射率。

【0058】上層12U之厚度較佳為0.1 nm以上4.0 nm以下，更佳為0.2 nm以上3.5 nm以下，進而較佳為0.5 nm以上3.0 nm以下，特佳為1.0 nm以上2.5 nm以下。若上層12U之厚度為0.1 nm以上，則蝕刻耐性良好。又，

若上層12U之厚度為4.0 nm以下，則可抑制相對於EUV光之反射率降低。

【0059】 下層12L較佳為含有50 at%以上100 at%以下之Ru、Pd、Ir、Pt、Zr、Nb、Ta或Ti。即，下層12L之主成分係Rh以外之金屬元素，較佳為Ru、Pd、Ir、Pt、Zr、Nb、Ta或Ti。即，下層12L由上述金屬元素之單體或化合物形成。Ru、Zr、Nb及Ti可提高相對於EUV光之反射率。Pd、Ir及Pt可提高保護膜12之蝕刻耐性。Ta可提高對於氫之耐性。下層12L之主成分更佳為Ru。

【0060】 下層12L亦可除了含有上述金屬元素以外，還含有選自O、N、C及B中之至少一種非金屬元素。構成下層12L之金屬化合物亦可至少含有上述金屬元素與非金屬元素。

【0061】 下層12L之厚度較佳為0.5 nm以上2.0 nm以下，更佳為0.5 nm以上1.5 nm以下。若下層12L之厚度為0.5 nm以上，則可抑制上層12U之材料擴散至多層反射膜11內。又，若下層12L之厚度為2.0 nm以下，則可抑制相對於EUV光之反射率降低。包含Rh以外之金屬元素作為主成分之下層12L之厚度較佳為較包含Rh作為主成分之上層12U之厚度薄。但是，保護膜12只要整體上含有50 at%以上之Rh即可，下層12L之厚度亦可較上層12U之厚度厚。

【0062】 於使用離子束濺鍍法形成Ru膜作為下層12L之情形時，成膜條件之一例如下。

< Ru膜(下層)之成膜條件 >

靶：Ru靶，

濺鍍氣體：Ar氣體，

氣體壓力：0.010 Pa~0.020 Pa，

離子加速電壓：300 V～1500 V，

成膜速度：0.010 nm/sec～0.100 nm/sec，

Ru膜之膜厚：0.5 nm～2.0 nm。

【0063】於使用離子束濺鍍法形成Rh膜作為上層12U之情形時，成膜條件之一例如下。

<Rh膜(上層)之成膜條件>

靶：Rh靶，

濺鍍氣體：Ar氣體，

氣體壓力：0.010 Pa～0.035 Pa，

離子加速電壓：300 V～1500 V，

成膜速度：0.010 nm/sec～0.100 nm/sec，

Rh膜之膜厚：0.5 nm～4.0 nm。

【0064】吸收膜13係形成有開口圖案13a之膜。開口圖案13a未於反射型遮罩基底1之製造工序中形成，而於反射型遮罩2之製造工序中形成。吸收膜13不僅吸收EUV光，亦可使EUV光之相位偏移。即，吸收膜13亦可為相位偏移膜。相位偏移膜相對於圖3所示之第1EUV光L1，而使第2EUV光L2之相位偏移。

【0065】第1EUV光L1係不透過吸收膜13而通過開口圖案13a，由多層反射膜11反射，再次不透過吸收膜13而通過開口圖案13a之光。第2EUV光L2係被吸收膜13吸收並且透過吸收膜13，由多層反射膜11反射，再次被吸收膜13吸收並且透過吸收膜13之光。

【0066】第1EUV光L1與第2EUV光L2之相位差(≥ 0)例如為 $170^\circ \sim 250^\circ$ 。第1EUV光L1之相位可較第2EUV光L2之相位快，亦可較第2EUV

光L2之相位慢。吸收膜13利用第1EUV光L1與第2EUV光L2之干涉，提高轉印像之對比度。轉印像係將吸收膜13之開口圖案13a轉印至對象基板之像。

【0067】 於EUVL中，產生所謂投影效應(遮蔽效應)。所謂遮蔽效應，係指起因於EUV光之入射角 θ 並非 0° (例如為 6°)，而於開口圖案13a之側壁附近，產生由側壁遮蔽EUV光之區域，產生轉印像之位置偏移或尺寸偏移。為了減少遮蔽效應，有效的是使開口圖案13a之側壁之高度變低，且有效的是使吸收膜13變薄。

【0068】 為了減少遮蔽效應，吸收膜13之膜厚例如為60 nm以下，較佳為50 nm以下。為了確保第1EUV光L1與第2EUV光L2之相位差，吸收膜13之膜厚較佳為20 nm以上，更佳為30 nm以上。

【0069】 吸收膜13較佳為含有選自Ru、Ta、鉻(Cr)、Nb、Pt、Ir、銻(Re)、鎢(W)、錳(Mn)、金(Au)、Si及Al中之至少一種金屬元素。該等金屬元素由於具有相對較小之折射率，故而可確保相位差，且使相位偏移膜之膜厚變小。吸收膜13較佳為於上述金屬元素之中亦含有Ru。吸收膜13由上述金屬元素之單體或化合物形成。

【0070】 吸收膜13除了含有上述金屬元素以外，還含有選自O、N、C及B中之至少一種非金屬元素。構成吸收膜13之化合物亦可含有上述金屬元素與非金屬元素。藉由對金屬元素添加非金屬元素，可抑制吸收膜13之結晶化，可使開口圖案13a之側壁之粗糙度變小。吸收膜13中，作為非金屬元素，較佳為含有氧，更佳為含有氧與氮。

【0071】 吸收膜13之折射率n較佳為0.930以下，更佳為0.920以下，進而較佳為0.910以下，特佳為0.90以下。又，折射率n較佳為0.885

以上。於本說明書中，折射率係相對於波長13.5 nm之光之折射率。

【0072】 吸收膜13之消光係數 k 較佳為0.015以上，更佳為0.020以上。又，消光係數 k 較佳為0.065以下。於本說明書中，消光係數係相對於波長13.5 nm之光之消光係數。

【0073】 硫酸過氧化氫混合物對吸收膜13之蝕刻速度較佳為0 nm/min~0.05 nm/min。若硫酸過氧化氫混合物對吸收膜13之蝕刻速度為0.05 nm/min以下，則於洗淨時可抑制吸收膜13之損傷。

【0074】 吸收膜13之成膜方法例如為DC濺鍍法、磁控濺鍍法、離子束濺鍍法或反應性濺鍍等。可藉由濺鍍氣體中之 O_2 氣體之含量來控制吸收膜13之含氧量。又，可藉由濺鍍氣體中之 N_2 氣體之含量來控制吸收膜13之含氮量。

【0075】 於使用反應性濺鍍法形成RuN膜作為吸收膜13之情形時，成膜條件之一例如下。

< RuN膜之成膜條件 >

靶：Ru靶，

濺鍍氣體：Ar氣體與 N_2 氣體之混合氣體，

濺鍍氣體中之 N_2 氣體之體積比($N_2/(Ar + N_2)$)：0.3~0.7，

氣體壓力：0.05 Pa~0.40 Pa，

輸入電力：100 W~300 W，

成膜速度：0.010 nm/sec~0.030 nm/sec，

膜厚：20 nm~60 nm。

【0076】 蝕刻遮罩膜14以吸收膜13為基準形成於與保護膜12相反側，用以於吸收膜13形成開口圖案13a。於蝕刻遮罩膜14之上，設置未圖

示之抗蝕劑膜。於反射型遮罩2之製造工序中，首先於抗蝕劑膜形成第1開口圖案，其次使用第1開口圖案於蝕刻遮罩膜14形成第2開口圖案，其次使用第2開口圖案於吸收膜13形成第3開口圖案13a。第1開口圖案、第2開口圖案及第3開口圖案13a於俯視(自Z軸方向觀察)時具有相同之尺寸及相同之形狀。蝕刻遮罩膜14能夠實現抗蝕劑膜之薄膜化。

【0077】 蝕刻遮罩膜14較佳為含有選自Cr、Nb、Ti、Mo、Ta及Si中之至少一種金屬元素。蝕刻遮罩膜14由上述金屬元素之單體或化合物形成。蝕刻遮罩膜14除了含有上述金屬元素以外，亦可含有選自O、N、C及B中之至少一種非金屬元素。構成蝕刻遮罩膜14之化合物亦可含有上述金屬元素與非金屬元素。

【0078】 蝕刻遮罩膜14之膜厚較佳為2 nm以上30 nm以下，更佳為2 nm以上25 nm以下，進而較佳為2 nm以上10 nm以下。

【0079】 蝕刻遮罩膜14之成膜方法例如為DC濺鍍法、磁控濺鍍法、或離子束濺鍍法等。

【0080】 其次，參照圖8，對一實施方式之反射型遮罩基底1之製造方法進行說明。反射型遮罩基底1之製造方法例如具有圖8所示之步驟S101~S105。於步驟S101中，準備基板10。於步驟S102中，於基板10之第1主面10a形成多層反射膜11。於步驟S103中，於多層反射膜11之上形成保護膜12。於步驟S104中，於保護膜12之上形成吸收膜13。於步驟S105中，於吸收膜13之上形成蝕刻遮罩膜14。

【0081】 再者，反射型遮罩基底1之製造方法只要至少具有步驟S101~S104即可。反射型遮罩基底1之製造方法亦可進而具有圖8中未圖示之形成功能膜之步驟。

【0082】 其次，參照圖9，對一實施方式之反射型遮罩2之製造方法進行說明。反射型遮罩2之製造方法具有圖9所示之步驟S201～S204。於步驟S201中，準備反射型遮罩基底1。於步驟S202中，加工蝕刻遮罩膜14。於蝕刻遮罩膜14之上，設置未圖示之抗蝕劑膜。首先於抗蝕劑膜形成第1開口圖案，其次使用第1開口圖案於蝕刻遮罩膜14形成第2開口圖案。於步驟S203中，使用第2開口圖案於吸收膜13形成第3開口圖案13a。於步驟S203中，使用蝕刻氣體來蝕刻吸收膜13。於步驟S204中，將抗蝕劑膜及蝕刻遮罩膜14去除。抗蝕劑膜之去除例如使用硫酸過氧化氫混合物。蝕刻遮罩膜14之去除例如使用蝕刻氣體。步驟S204(蝕刻遮罩膜14之去除)中所使用之蝕刻氣體亦可與步驟S203(吸收膜13之蝕刻)中所使用之蝕刻氣體為相同種類。再者，反射型遮罩2之製造方法至少具有步驟S201及S203即可。

實施例

【0083】 以下，對實驗資料進行說明。下述之例1～例2及例4為實施例，例3及例5為比較例。

【0084】 [例1]

於例1中，製作依次包含基板、多層反射膜、保護膜及吸收膜之反射型遮罩基底。作為基板，準備SiO₂-TiO₂系之玻璃基板(外形6英吋(152 mm)見方，厚度為6.3 mm)。該玻璃基板於20℃下之熱膨脹係數為 $0.02 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，楊氏模數為67 GPa，泊松比為0.17，比模數為 $3.07 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{s}^2$ 。基板之第1主面之品質保證區域藉由研磨而具有0.150 nm以下之均方根粗糙度(RMS)、與100 nm以下之平坦度。於基板之第2主面，使用磁控濺鍍法成膜有厚度100 nm之Cr膜。Cr膜之薄片電阻為100 Ω/□。

【0085】 作為多層反射膜，形成Mo/Si多層反射膜。Mo/Si多層反射膜藉由將使用離子束濺鍍法成膜Si膜(膜厚4.5 nm)與Mo膜(膜厚2.3 nm)的操作重複40次而形成。Mo/Si多層反射膜之合計膜厚為272 nm((4.5 nm + 2.3 nm)×40)。最上層使用Si膜來防止Mo膜之氧化。一般而言，Mo膜與Si膜相比容易氧化。

【0086】 Si膜與Mo膜之成膜條件如下。

< Si膜之成膜條件 >

靶：Si靶(摻雜硼)，

濺鍍氣體：Ar氣體，

氣體壓力：0.020 Pa，

離子加速電壓：700 V，

成膜速度：0.077 nm/sec，

膜厚：4.5 nm。

< Mo膜之成膜條件 >

靶：Mo靶，

濺鍍氣體：Ar氣體，

氣體壓力：0.020 Pa，

離子加速電壓：700 V，

成膜速度：0.064 nm/sec，

膜厚：2.3 nm。

【0087】 作為保護膜，形成Rh膜(單層)。Rh膜係使用離子束濺鍍法來形成。依次於相同之真空腔室中成膜多層反射膜與保護膜。於多層反射膜之成膜後且保護膜之成膜前，多層反射膜不暴露於大氣，多層反射膜之

最上層不被氧化。Rh膜之成膜條件如下。

< Rh膜(單層)之成膜條件 >

靶：Rh靶，

濺鍍氣體：Ar氣體，

氣體壓力：0.027 Pa，

離子加速電壓：600 V，

成膜速度：0.077 nm/sec，

膜厚：3.0 nm。

【0088】作為吸收膜，形成RuN膜(膜厚39 nm)。RuN膜係使用反應性濺鍍法來形成。RuN膜之成膜條件如下。

< RuN膜之成膜條件 >

靶：Ru靶，

濺鍍氣體：Ar氣體與N₂氣體之混合氣體，

濺鍍氣體中之N₂氣體之體積比(N₂/(Ar + N₂))：0.5，

氣體壓力：0.20 Pa，

輸入電力：200 W，

成膜速度：0.017 nm/sec，

膜厚：39 nm。

【0089】按照上述順序獲得反射型遮罩基底。作為多層反射膜之最上層之Si膜之O含量、保護膜之波峰數N_p、保護膜之蝕刻耐性係於成膜吸收膜之前之狀態下測定。

【0090】作為多層反射膜之最上層之Si膜之O含量於進行下述蝕刻試驗之前，使用TEM-EDX(日本電子公司製造，商品名ARM200F)來測

定。測定下限為4 at%。

【0091】保護膜之波峰數 N_p 係於進行下述蝕刻試驗之前，使用TEM(日本電子公司製造，商品名ARM200F)來測定。測定之順序如上文所述。認為波峰數 N_p 越多，則保護膜越緻密。

【0092】蝕刻試驗係使用ICP(inductively coupled plasma，感應耦合電漿)(感應耦合方式)電漿蝕刻裝置來進行。具體性的蝕刻條件如下。

<蝕刻條件>

ICP天線偏壓：200 W，

基板偏壓：550 W，

蝕刻時間：15 sec，

觸發壓力： 3.5×10^2 Pa，

蝕刻壓力： 3.0×10^{-1} Pa，

蝕刻氣體： Cl_2 氣體與 O_2 氣體之混合氣體，

氣體流量(Cl_2 氣體/ O_2 氣體)：10 sccm/10 sccm。

【0093】保護膜之蝕刻耐性利用蝕刻氣體之透過量、即多層反射膜中之氯原子或氧原子之增加量來評估。

【0094】於蝕刻試驗之前，多層反射膜不包含氯原子。因此，於蝕刻試驗之後，使用TEM-EDX來取得深度方向(於圖5中為Z軸負方向)上之氯原子之含量(單位：at%)之譜線輪廓，求出該譜線輪廓之最大值 T_{Clmax} 。 T_{Clmax} 越小，則氯原子越不易透過保護膜，保護膜之蝕刻耐性越好。

【0095】於蝕刻試驗之前，多層反射膜可包含氧原子。多層反射膜於成膜時會被氧化。因此，於蝕刻試驗之前後，使用TEM-EDX來取得深度方向(於圖5中為Z軸負方向)上之氧原子之含量(單位：at%)之譜線輪

廓，求出2個譜線輪廓之差(> 0)之最大值 T_{Omax} 。 T_{Omax} 越小，則氧原子越不易透過保護膜，保護膜之蝕刻耐性越好。

【0096】 [例2]

於例2中，除了利用下述條件成膜Ru膜(下層)與Rh膜(上層)作為保護膜以外，利用與例1相同之條件製作EUV遮罩基底。依次於相同之真空腔室中成膜多層反射膜與保護膜。於多層反射膜之成膜後且保護膜之成膜前，多層反射膜不暴露於大氣，多層反射膜之最上層不被氧化。又，於例2中，按照與例1相同之順序，測定保護膜之波峰數 N_p 、與保護膜之蝕刻耐性。

< Ru膜(下層)之成膜條件 >

靶：Ru靶，

濺鍍氣體：Ar氣體，

氣體壓力：0.027 Pa，

離子加速電壓：600 V，

成膜速度：0.056 nm/sec，

膜厚：1.0 nm。

< Rh膜(上層)之成膜條件 >

靶：Rh靶，

濺鍍氣體：Ar氣體，

氣體壓力：0.027 Pa，

離子加速電壓：600 V，

成膜速度：0.077 nm/sec，

膜厚：1.5 nm。

【0097】 [例3]

於例3中，除了利用下述條件成膜Rh膜(單層)作為保護膜以外，利用與例1相同之條件製作EUV遮罩基底。Rh膜利用DC磁控濺鍍法成膜。因此，多層反射膜與保護膜於不同之真空腔室中成膜。於多層反射膜之成膜後且保護膜之成膜前，多層反射膜暴露於大氣，多層反射膜之最上層被氧化。又，於例3中，按照與例1相同之順序，測定保護膜之波峰數 N_p 、與保護膜之蝕刻耐性。

< Rh膜(單層)之成膜條件 >

靶：Rh靶，

濺鍍氣體：Ar氣體，

氣體壓力：0.130 Pa，

輸入電力：300 W，

成膜速度：0.090 nm/sec，

膜厚：2.5 nm。

【0098】 [例4]

於例4中，形成Rh膜(單層)作為保護膜。除了Rh膜(單層)之膜厚以外，利用與例1相同之條件製作EUV遮罩基底。依次於相同之真空腔室中成膜多層反射膜與保護膜。於多層反射膜之成膜後且保護膜之成膜前，多層反射膜不暴露於大氣，多層反射膜之最上層不被氧化。又，於例4中，按照與例1相同之順序，測定保護膜之波峰數 N_p 、與保護膜之蝕刻耐性。

< Rh膜(單層)之成膜條件 >

靶：Rh靶，

濺鍍氣體：Ar氣體，

氣體壓力：0.027 Pa，
離子加速電壓：600 V，
成膜速度：0.077 nm/sec，
膜厚：2.5 nm。

【0099】 [例5]

於例5中，除了利用下述條件成膜Ru膜(下層)與Rh膜(上層)作為保護膜以外，利用與例1相同之條件製作EUV遮罩基底。多層反射膜與保護膜依次於真空腔室中成膜。於多層反射膜之成膜後且作為保護膜之Ru膜(下層)之成膜前，多層反射膜不暴露於大氣。Ru膜(下層)之成膜後，Ru膜(下層)暴露於大氣，多層反射膜之最上層被氧化。於暴露於大氣之後，在Ru膜(下層)之上成膜Rh膜(上層)。又，於例5中，按照與例1相同之順序，測定保護膜之波峰數 N_p 、與保護膜之蝕刻耐性。

< Ru膜(下層)之成膜條件 >

靶：Ru靶，
濺鍍氣體：Ar氣體，
氣體壓力：0.027 Pa，
離子加速電壓：600 V，
成膜速度：0.056 nm/sec，
膜厚：1.0 nm。

< Rh膜(上層)之成膜條件 >

靶：Rh靶，
濺鍍氣體：Ar氣體，
氣體壓力：0.027 Pa，

離子加速電壓：600 V，

成膜速度：0.077 nm/sec，

膜厚：2.0 nm。

【0100】 [結果]

表1表示例1～例5之結果。

【0101】 [表1]

	多層反射膜		保護膜							
	有無暴露於大氣	最上層之O含量[at%]	層數	構成	膜厚[nm]	膜密度[g/cm ³]	Np [個]	RMS [nm]	T _{Clmax} [at%]	T _{Omax} [at%]
例1	無	4.0	1	Rh (單層)	3.0	12.18	66	0.111	1.4	0.3
例2	無	4.0	2	Rh (上層) Ru (下層)	2.5	-	56	0.111	2.9	1.5
例3	有	19.5	1	Rh (單層)	2.5	12.23	31	0.156	5.4	26.7
例4	無	6.1	1	Rh (單層)	2.5	12.10	73	-	0.8	0.0
例5	無	15.6	2	Rh (上層) Ru (下層)	3.0	-	43	-	5.2	6.6

如表1所示，於例1～例2及例4中，與例3及例5不同，由於多層反射膜與保護膜不暴露於大氣而持續形成，故而作為多層反射膜之最上層之Si膜不被氧化，Si膜之O含量為15 at%以下。又，於例1～例2及例4中，與例3及例5不同，保護膜之波峰數Np為50以上，與例3相比T_{Clmax}與T_{Omax}較小。進而，於例1～例2中，與例3相比保護膜之表面之均方根粗糙度RMS較小。

【0102】 以上，對本發明之反射型遮罩基底、反射型遮罩、反射型遮罩基底之製造方法、及反射型遮罩之製造方法進行了說明，但本發明並不限定於上述實施方式等。於申請專利範圍中所記載之範疇內，能夠進行

各種變更、修正、替換、附加、刪除、及組合。其等亦當然屬於本發明之技術範圍內。

【0103】 本申請案係主張基於2022年4月1日於日本專利廳提出申請之特願2022-061684號之優先權，並將特願2022-061684號之所有內容引用於本申請案中。

【符號說明】

【0104】

1:反射型遮罩基底

2:反射型遮罩

10:基板

10a:第1主面

10b:第2主面

11:多層反射膜

12:保護膜

12L:下層

12U:上層

13:吸收膜

13a:開口圖案

14:蝕刻遮罩膜

L1:第1EUV光

L2:第2EUV光

S101～S105:步驟

S201～S204:步驟

θ :入射角

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種反射型遮罩基底，其係依次具有基板、反射EUV光之多層反射膜、保護上述多層反射膜之保護膜、及吸收上述EUV光之吸收膜者，且上述保護膜含有50 at%以上之銠(Rh)，

若藉由利用穿透式電子顯微鏡(TEM)拍攝上述保護膜之剖面而取得平行於上述保護膜與上述多層反射膜之界面的帶狀之灰度圖像，製成上述灰度圖像之長度方向上之上述灰度圖像之亮度分佈，則上述灰度圖像之長度方向每100 nm之上述亮度分佈之波峰數為50以上。

【請求項2】

如請求項1之反射型遮罩基底，其中上述多層反射膜具有氧原子之含量為15 at%以下之矽(Si)膜，作為與上述保護膜相接之最上層。

【請求項3】

如請求項1之反射型遮罩基底，其中上述保護膜中，作為金屬元素，僅含有Rh，或者除了含有Rh以外還含有選自鈥(Ru)、鈀(Pd)、銱(Ir)、鉑(Pt)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鉭(Ta)及鈦(Ti)中之至少一種元素。

【請求項4】

如請求項1之反射型遮罩基底，其中上述保護膜中，作為金屬元素，除了含有Rh以外還含有選自Ru、Pd、Ir、Pt、Zr、Nb、Ta及Ti中之至少一種非Rh金屬元素，

上述保護膜中，Rh與上述非Rh金屬元素之元素比(Rh：非Rh金屬元素)為50：50～99：1。

【請求項5】

如請求項1之反射型遮罩基底，其中上述保護膜具有含有50 at%以上之Rh之上層、及含有50 at%以上之Ru、Pd、Ir、Pt、Zr、Nb、Ta或Ti之下層，

上述下層設置於上述上層與上述多層反射膜之間。

【請求項6】

如請求項5之反射型遮罩基底，其中上述保護膜中，上述下層之厚度為0.5 nm以上2.0 nm以下，上述上層之厚度為0.5 nm以上4.0 nm以下。

【請求項7】

如請求項1之反射型遮罩基底，其中上述保護膜包括含有50 at%以上之Rh之單層。

【請求項8】

如請求項1之反射型遮罩基底，其中上述保護膜之厚度為1.5 nm以上4.0 nm以下。

【請求項9】

如請求項1之反射型遮罩基底，其中上述保護膜之膜密度為10.0 g/cm³以上14.0 g/cm³以下。

【請求項10】

如請求項1之反射型遮罩基底，其中上述保護膜之形成有上述吸收膜之表面之均方根粗糙度RMS為0.300 nm以下。

【請求項11】

如請求項1之反射型遮罩基底，其中上述吸收膜含有選自Ru、Ta、鉻(Cr)、Nb、Pt、Ir、銻(Re)、鎢(W)、錳(Mn)、金(Au)、Si及鋁(Al)中之至少一種金屬元素。

【請求項12】

如請求項11之反射型遮罩基底，其中上述吸收膜進而含有選自氧(O)、氮(N)、碳(C)及硼(B)中之至少一種非金屬元素。

【請求項13】

如請求項1之反射型遮罩基底，其中於以上述吸收膜為基準於與上述保護膜相反側，具有蝕刻遮罩膜，

上述蝕刻遮罩膜含有選自Cr、Nb、Ti、鉬(Mo)、Ta及Si中之至少一種金屬元素。

【請求項14】

如請求項13之反射型遮罩基底，其中上述蝕刻遮罩膜進而含有選自O、N、C及B中之至少一種非金屬元素。

【請求項15】

一種反射型遮罩，其具備如請求項1至14中任一項之反射型遮罩基底，

於上述吸收膜包含開口圖案。

【請求項16】

一種反射型遮罩基底之製造方法，其係製造如請求項1至14中任一項之反射型遮罩基底者，且具有以下步驟，

依次於相同之真空腔室中成膜上述多層反射膜與上述保護膜。

【請求項17】

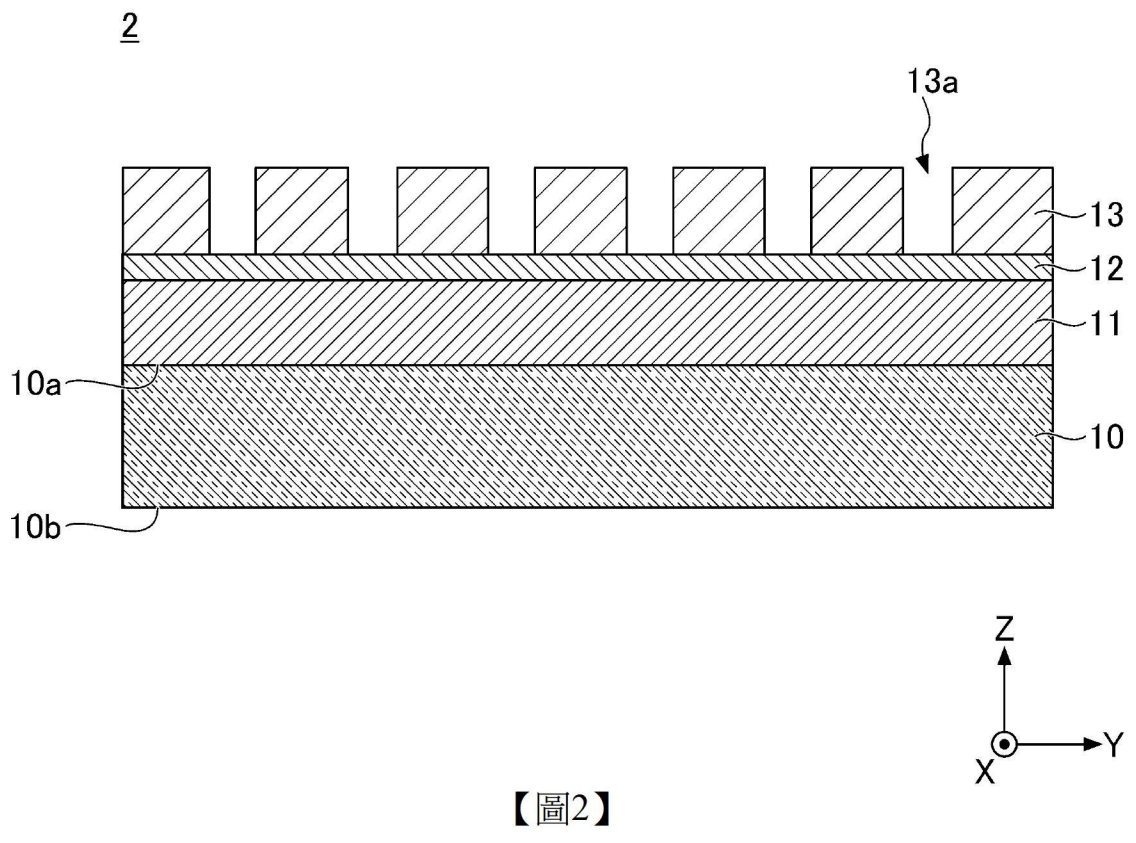
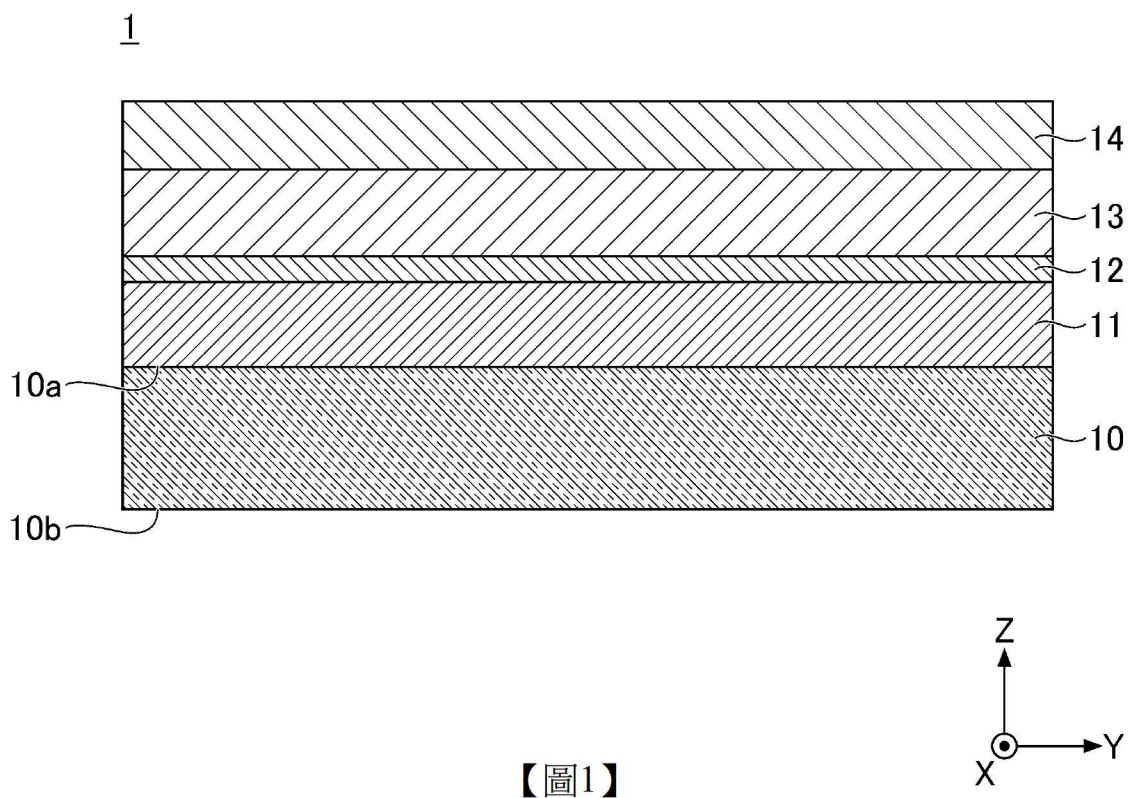
如請求項16之反射型遮罩基底之製造方法，其具有於上述保護膜之成膜時將上述真空腔室之壓力控制為0.035 Pa以下之步驟。

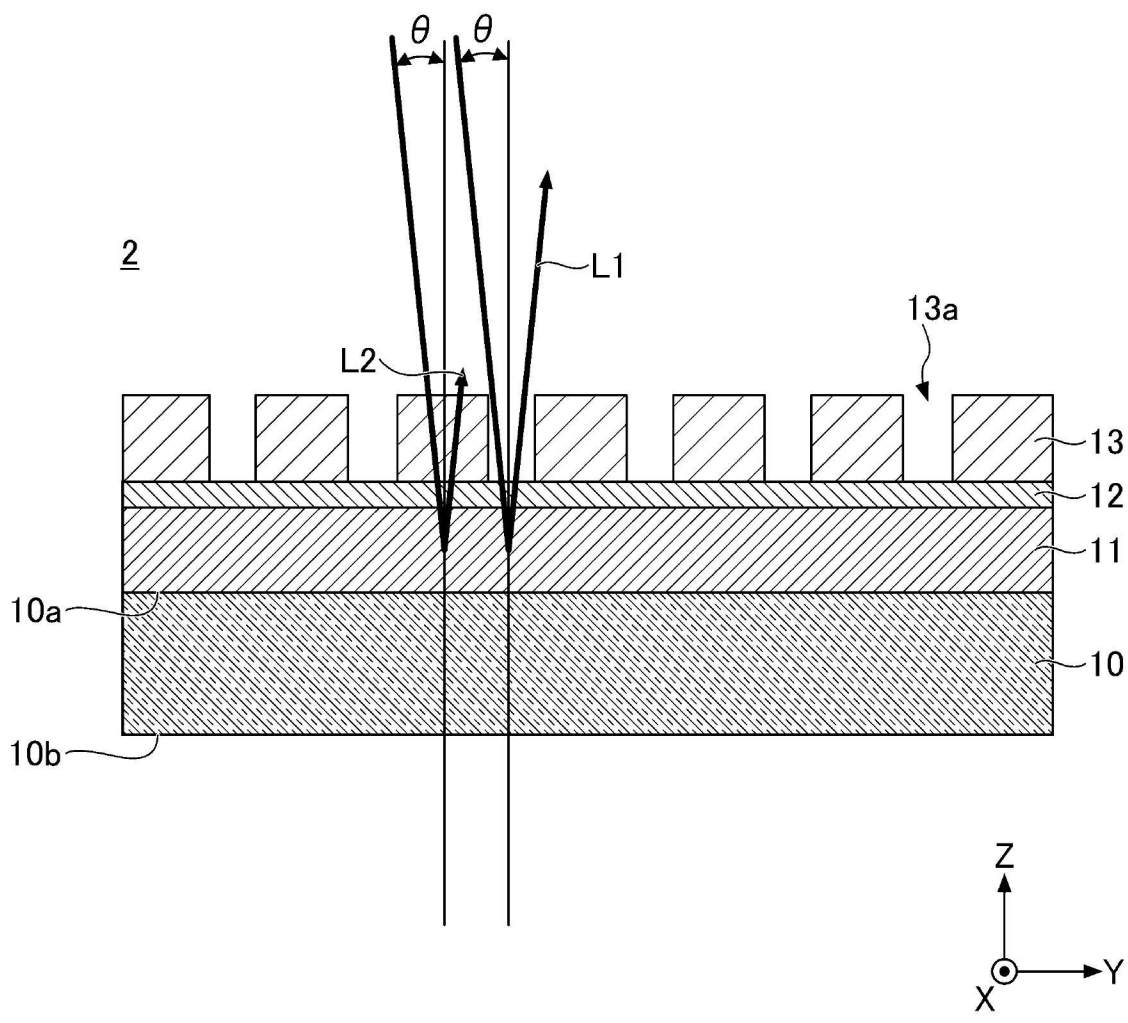
【請求項18】

一種反射型遮罩之製造方法，其具有以下步驟：

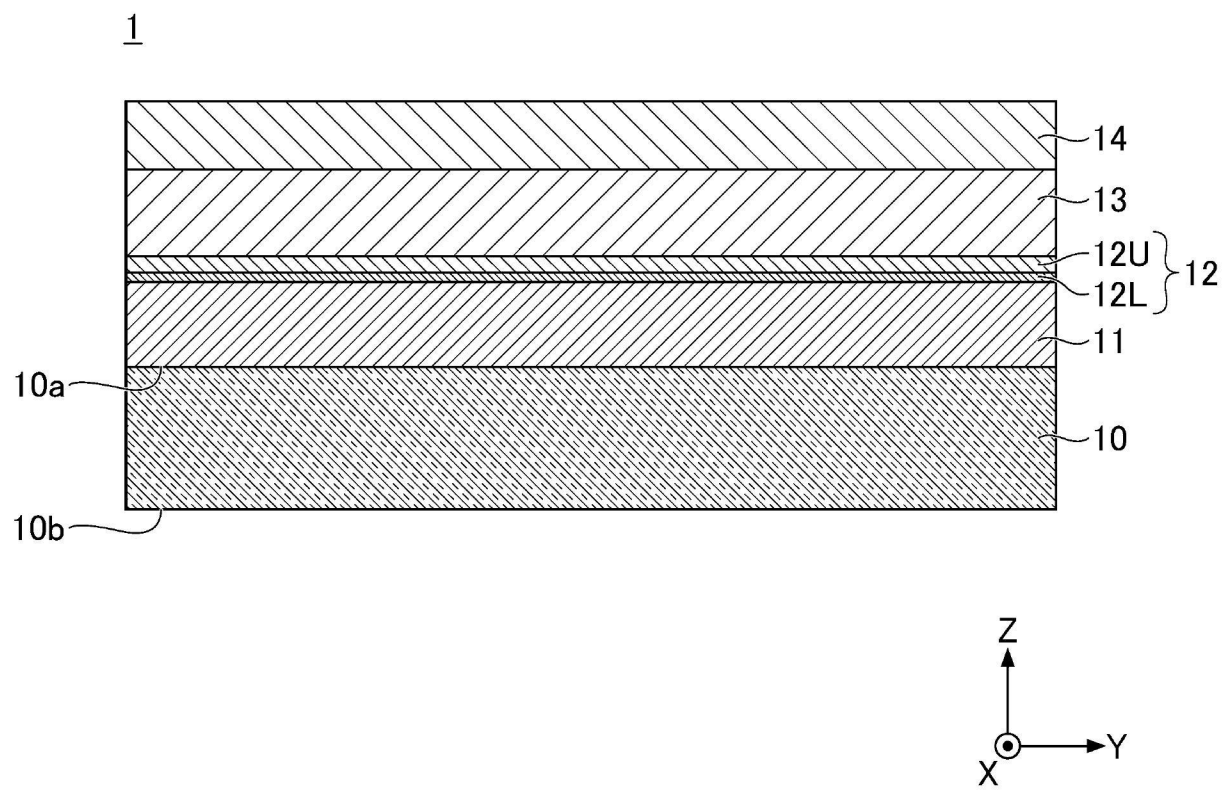
準備如請求項1至14中任一項之反射型遮罩基底；及
於上述吸收膜形成開口圖案。

【發明圖式】

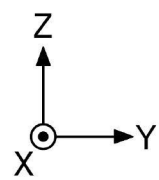
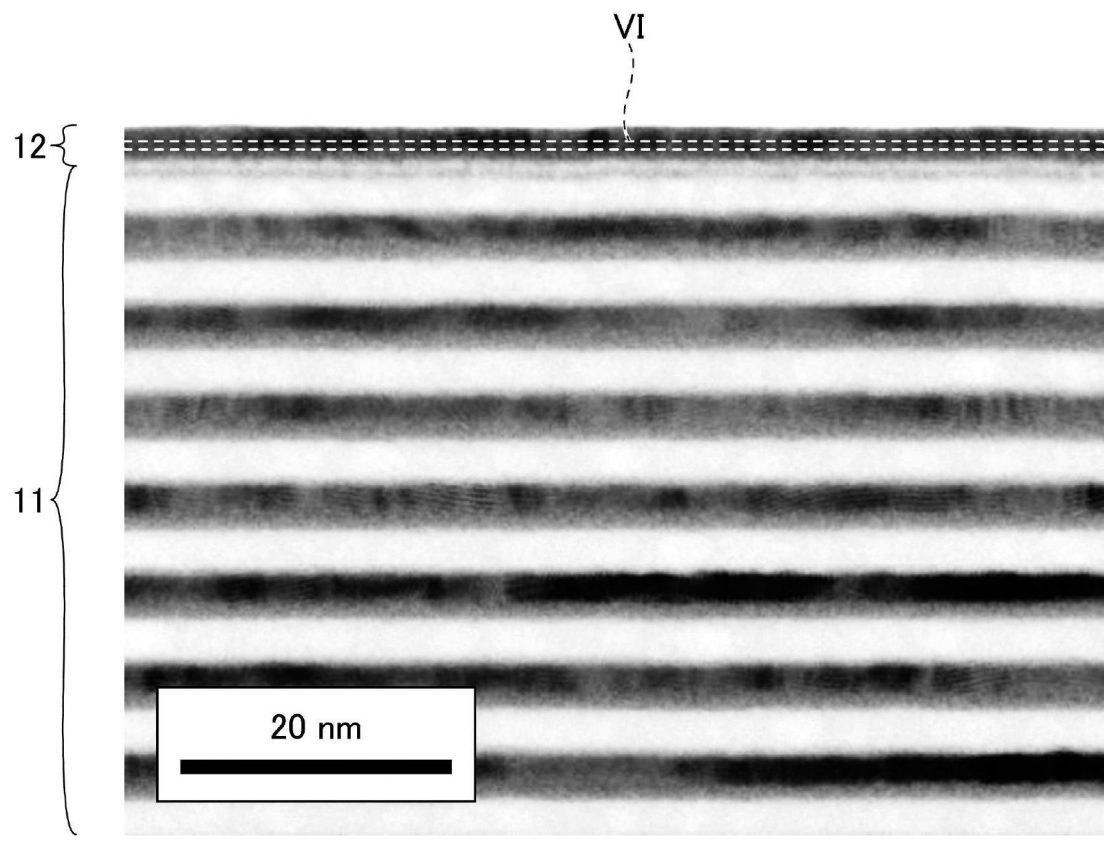




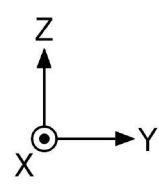
【圖3】



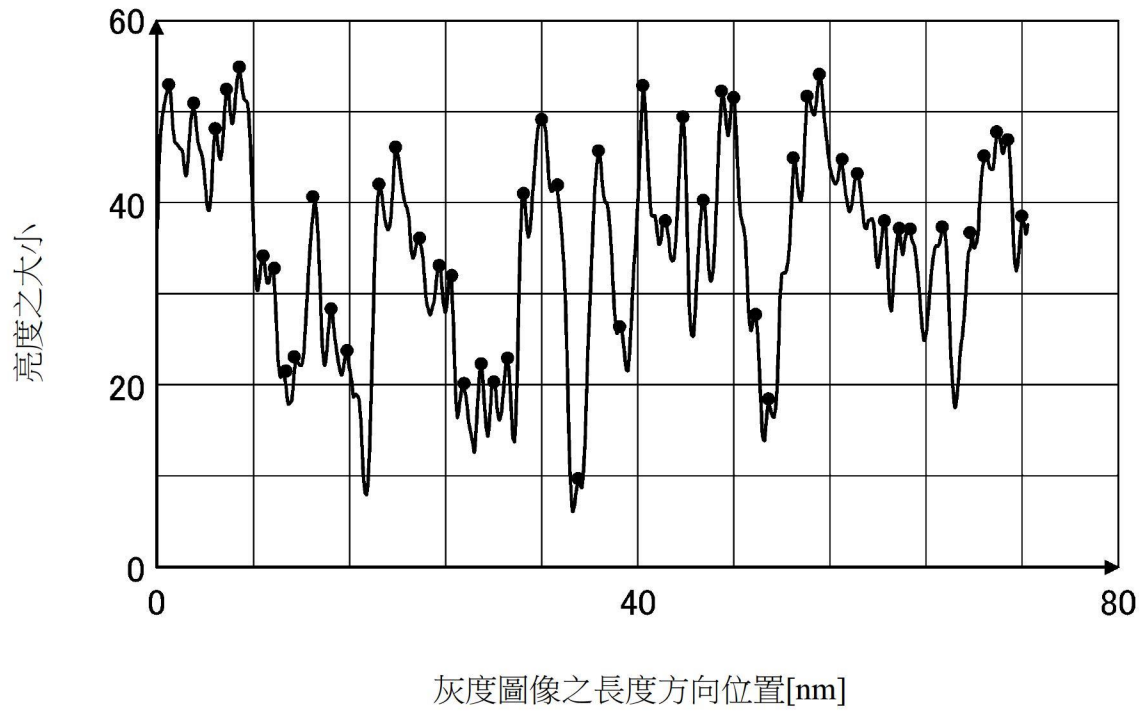
【圖4】



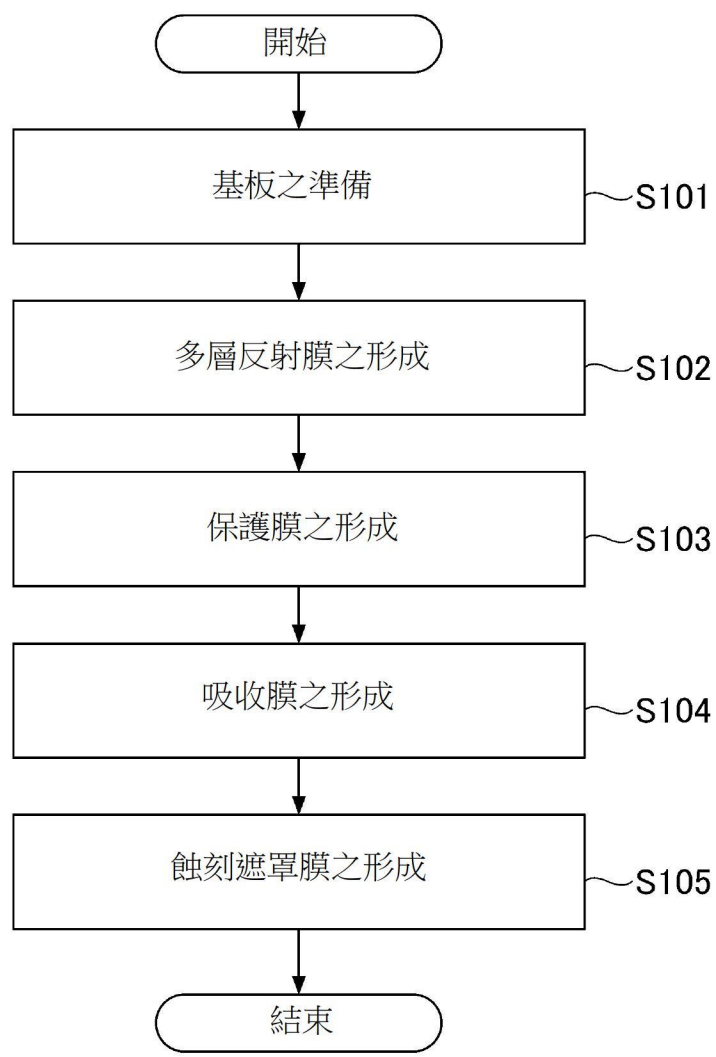
【圖5】



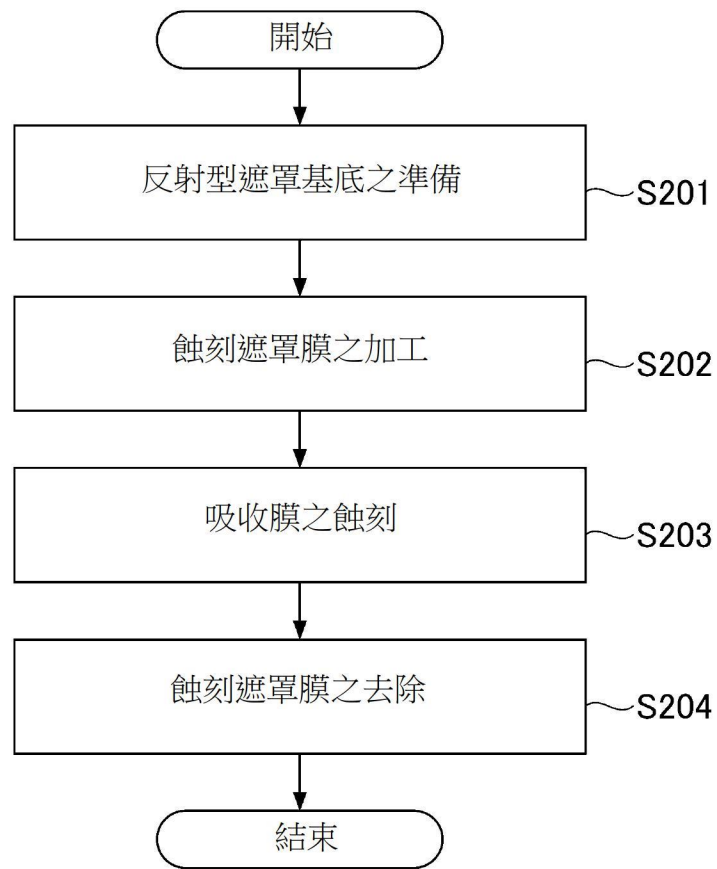
【圖6】



【圖7】



【圖8】



【圖9】