

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7416343号
(P7416343)

(45)発行日 令和6年1月17日(2024.1.17)

(24)登録日 令和6年1月9日(2024.1.9)

(51)国際特許分類

G 0 3 F 1/24 (2012.01)

F I

G 0 3 F 1/24

請求項の数 14 (全22頁)

(21)出願番号	特願2023-552062(P2023-552062)	(73)特許権者	000000044 A G C 株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(86)(22)出願日	令和4年12月26日(2022.12.26)	(74)代理人	100107766 弁理士 伊東 忠重
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/047930	(74)代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
(87)国際公開番号	WO2023/127799	(72)発明者	赤木 大二郎 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
(87)国際公開日	令和5年7月6日(2023.7.6)	(72)発明者	岩岡 啓明 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
審査請求日	令和5年8月25日(2023.8.25)	(72)発明者	西田 航 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 最終頁に続く
(31)優先権主張番号	特願2021-214753(P2021-214753)		
(32)優先日	令和3年12月28日(2021.12.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

(54)【発明の名称】 反射型マスクプランク、反射型マスク、反射型マスクプランクの製造方法、及び反射型マスクの製造方法

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

基板と、EUV光を反射する多層反射膜と、前記多層反射膜を保護する保護膜と、前記EUV光を吸収する吸収膜とを下から上にこの順で有する、EUVリソグラフィ用反射型マスクプランクであって、

前記保護膜が、

R_h、又はR_hと、N、O、C、B、R_u、N_b、M_o、T_a、I_r、P_d、Z_r及びT_iからなる群から選択される少なくとも1つの元素とを含む、R_hを50～100原子%含むロジウム系材料からなる上層と、

R_u、N_b、M_o、Z_r、Y、C及びBからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含み、EUV域において下式(I)

$$k < -0.15n + 0.16 \dots (I)$$

[式中、nは屈折率であり、kは消衰係数である]を満たす下層とを備えた、反射型マスクプランク。

【請求項2】

前記下層は、R_u及びN_bからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む、請求項1に記載の反射型マスクプランク。

【請求項3】

前記下層の屈折率nは、0.92以下である、請求項1又は2に記載の反射型マスクプランク。

10

20

【請求項 4】

前記下層は R u を含む、請求項 1 又は 2 に記載の反射型マスクプランク。

【請求項 5】

前記上層の厚みが 0 . 5 nm 以上 3 . 5 nm 以下であり、

前記下層の厚みが 0 . 4 nm 以上 2 . 5 nm 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の反射型マスクプランク。

【請求項 6】

前記吸収膜は、

R u、I r、P t、P d、A u、T a 及び C r から選択される少なくとも 1 つの元素と、

O、B 及び C から選択される少なくとも 1 つの非金属元素とを含む、請求項 1 又は 2 に記載の反射型マスクプランク。 10

【請求項 7】

前記吸収膜の上にエッティングマスク膜を有し、

前記エッティングマスク膜が、Al、H f、Y、C r、N b、T i、M o、T a 及び 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、請求項 1 又は 2 に記載の反射型マスクプランク。

【請求項 8】

請求項 1 又は 2 に記載の反射型マスクプランクの前記吸収膜に、パターンが形成されている、反射型マスク。

【請求項 9】

基板上に、

E U V 光を反射する多層反射膜を形成し、

前記多層反射膜を保護する保護膜を形成し、

前記 E U V 光を吸収する吸収膜を形成することを含み、

前記保護膜の形成が、

(i) R u、N b、M o、Z r、Y、C 及び B からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素を含み、E U V 域において下式 (I)

$$k < -0 . 15 n + 0 . 16 \quad (I)$$

[式中、n は屈折率であり、k は消衰係数である] を満たす下層と、

(ii) R h、又は R h と、N、O、C、B、R u、N b、M o、T a、I r、P d、Z r 及び T i からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素とを含む、R h を 50 ~ 100 原子% 含むロジウム系材料からなる上層とを形成することを含む、反射型マスクプランクの製造方法。 30

【請求項 10】

前記保護膜の前記下層形成開始から前記保護膜の前記上層形成を完了するまでは大気開放せずに連続して成膜する、請求項 9 記載の反射型マスクプランクの製造方法。

【請求項 11】

前記多層反射膜の形成開始から前記保護膜の前記下層及び前記上層形成を完了するまでは大気開放せずに連続して成膜する、請求項 10 記載の反射型マスクプランクの製造方法。

【請求項 12】

前記保護膜の前記下層及び前記上層をそれぞれ、マグнет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を用いて成膜する、請求項 10 又は 11 記載の反射型マスクプランクの製造方法。 40

【請求項 13】

前記多層反射膜、並びに前記保護膜の前記下層及び前記上層をそれぞれ、マグネッ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を用いて成膜する、請求項 11 記載の反射型マスクプランクの製造方法。

【請求項 14】

請求項 9 に記載の製造方法を用いて反射型マスクプランクを準備し、

前記吸収膜に開口パターンを形成することを含む、反射型マスクの製造方法。 50

【発明の詳細な説明】**【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リソグラフィー（EUVL）が開発されている。EUVとは、軟X線及び真空紫外線を含み、具体的には波長が0.2nm～100nm程度の光のことである。現時点では、13.5nm程度の波長のEUVが主に検討されている。10

【0003】

EUVLには、反射型マスクが用いられる。反射型マスクは、基板と、多層反射膜と、開口パターンが形成された吸収膜と、をこの順で含む。EUVLにおいては、反射型マスクの開口パターンが半導体基板等の対象基板に転写される。

【0004】

反射型マスクの構成としては、多層反射膜と吸収膜との間にさらに保護膜が設けられたものも知られている。保護膜は、マスクの製造時に吸収膜に開口パターンを形成する際に施されるエッチング処理等から多層反射膜を保護する機能を有し、製造後も反射型マスクに残される膜である。20

【0005】

例えば、特許文献1には、基板と、該基板上に形成されて露光光を反射する多層反射膜と、該多層反射膜上に形成されて前記露光光を選択的に吸収する吸収膜と、前記多層反射膜と吸収膜との間に形成されて吸収膜のエッチング環境に耐性を有する中間層とからなる反射型マスクブランクであって、中間層の材料がCr、Ru、Rhから選ばれる少なくとも一つの元素とSiとを含むものが記載されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0006】**

【文献】日本国特許第4346656号公報30

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

保護膜の材料は、吸収膜の材料、及びその吸収膜に応じたエッチング条件に鑑みて選択される。しかしながら、近年、吸収膜として様々な材料が検討されている。吸収膜の材料及びその吸収膜のエッチング条件によっては、従来の保護膜の材料の耐性が十分でなく、多層反射膜を十分に保護できない場合がある。また一方で、保護膜の材料の選択に際しては、保護膜と直下の多層反射膜との間でのミキシングや、露光光の反射率への影響にも配慮する必要がある。40

【0008】

よって、本開示の一態様は、優れたエッチング耐性を有すると共に、多層反射膜とのミキシングが抑制された保護膜を備えた構成を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】**【0009】**

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、前記多層反射膜を保護する保護膜と、前記EUV光を吸収する吸収膜とを下から上にこの順で有する、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランクであって、前記保護膜が、Rh、又はRhと、N、O、C、Ru、Nb、Mo、Ta、Ir、Pd、Zr及びTiからなる群から選択される少なくとも1つの元素とを含む、Rhを50～100原子

50

%含むロジウム系材料からなる上層と、R u、N b、M o、Z r、Y、C及びBからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含み、E U V域において、 $k < -0.15n + 0.16$ [式中、nは屈折率であり、kは消衰係数である]を満たす下層と、を備えている。

【発明の効果】

【0010】

本開示の一態様によれば、優れたエッティング耐性を有すると共に、多層反射膜とのミキシングが抑制された保護膜を備えた構成を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

10

【図1】一実施形態に係る反射型マスクプランクを示す断面図である。

【図2】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】各物質の屈折率及び消衰係数の一例を示す図である。

【図5】一実施形態に係る反射型マスクプランクの製造方法を示すフローチャートである。

【図6】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7】例1の反射型マスクプランクの分析・観察結果を示す図である。

【図8】例2の反射型マスクプランクの分析・観察結果を示す図である。

【図9】例3の反射型マスクプランクの分析・観察結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

20

【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3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の面方向に対して垂直な方向であり、Z軸の正方向(+Z方向)を上方向とし、Z軸の負方向(-Z方向)を下方向とする。ここで、EUV光が照射される側が上側、その反対方向が下側である。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。なお、図3に示すように、X軸方向から見たときに、入射光線及び反射光線は、-Z軸方向又は-Z軸方向に向かうほどY軸方向に傾斜している。

30

【0014】

図1を参照して、一実施形態に係る反射型マスクプランク1について説明する。反射型マスクプランク1は、少なくとも、基板10と、多層反射膜11と、保護膜12と、吸収膜13と、エッティングマスク膜14と、を下から上へこの順番で有する。また、図1に示すように、本実施形態では、保護膜12は、下層12Lと、下層12Lの上に形成された上層12Uとを少なくとも備えている。多層反射膜11と、保護膜12の下層12Lと、保護膜12の上層12Uと、吸収膜13と、エッティングマスク膜14とは、下から上へこの順番で、基板10の上側の主面(上面)10aに形成される。

40

【0015】

反射型マスクプランク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、反射型マスクプランク1は、下側に導電膜を有してもよい。例えば、導電膜は、基板10の上面10aと反対側の面である下面10bに形成され得る。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。

【0016】

反射型マスクプランク1は、図示しないが、保護膜12と吸収膜13との間にバッファ膜を有してもよい。バッファ膜は、吸収膜13に開口パターン13aを形成するエッティングガスから、保護膜12を保護する。バッファ膜は、吸収膜13よりも緩やかにエッチング

50

グされる。バッファ膜は、保護膜 12 とは異なり、最終的に吸収膜 13 の開口パターン 13 a と同一の開口パターンを有することになる。

【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。反射型マスク 2 は、例えば、図 1 に示す反射型マスクプランク 1 における吸収膜 13 に、所望される半導体デバイスのパターンに対応する開口パターン 13 a が形成されたものである。なお、図 1 に示すエッチングマスク膜 14 は、吸収膜 13 に開口パターン 13 a を形成した後に除去される。EUVL では、吸収膜 13 の開口パターン 13 a が、半導体基板等の対象基板に転写される。転写することは、縮小して転写することを含む。

【0018】

以下、基板 10、多層反射膜 11、保護膜 12、吸収膜 13、及びエッチングマスク膜 14 について説明する。

【0019】

基板 10 は、例えばガラス基板である。基板 10 の材質は、TiO₂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、SiO₂を 80 質量% ~ 95 質量%、TiO₂を 4 質量% ~ 17 質量% 含んでよい。TiO₂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、SiO₂及び TiO₂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、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。

【0020】

上述のように、基板 10 の上面 10 a には、多層反射膜 11 等が形成される。平面視 (Z 軸方向視) にて基板 10 のサイズは、例えば縦 152 mm、横 152 mm である。縦寸法及び横寸法は、152 mm 以上であってもよい。基板 10 の上面 10 a 及び下面 10 b は、各々の中央に、例えば縦 142 mm、横 142 mm の正方形の品質保証領域を有する。上面 10 a の品質保証領域は、0.15 nm 以下の二乗平均粗さ (RMS) と、100 nm 以下の平坦度とを有することが好ましい。また、上面 10 a 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。

【0021】

多層反射膜 11 は、EUV 光を反射する膜であり、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) である。よって、多層反射膜としては、Mo / Si 多層反射膜を用いることができる。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 多層反射膜等も、多層反射膜 11 として使用可能である。

【0022】

多層反射膜 11 を構成する各層の厚み及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 (図 3) 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、厚み 2.3 ± 0.1 nm の Mo 層と、厚み 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 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。

【0023】

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、マグネッ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。

10

20

30

40

50

< Si 層の成膜条件 >

ターゲット：Si ターゲット

スパッタガス：Ar ガス

ガス圧： 1.3×10^{-2} Pa ~ 2.7×10^{-2} Pa

イオン加速電圧：300 V ~ 1500 V

成膜速度：0.030 nm/sec ~ 0.300 nm/sec

Si 層の厚み：4.5 ± 0.1 nm

< Mo 層の成膜条件 >

ターゲット：Mo ターゲット

スパッタガス：Ar ガス

ガス圧： 1.3×10^{-2} Pa ~ 2.7×10^{-2} Pa

イオン加速電圧：300 V ~ 1500 V

成膜速度：0.030 nm/sec ~ 0.300 nm/sec

Mo 層の厚み：2.3 ± 0.1 nm

< Si 層と Mo 層の繰り返し単位 >

繰り返し単位数：30 ~ 60（好みしくは 40 ~ 50）。

【 0024 】

保護膜 12 は、多層反射膜 11 と吸収膜 13 の間に形成され、多層反射膜 11 を保護する機能を有する膜である。保護膜 12 は、吸収膜 13 に開口パターン 13a（図 2 及び図 3）を形成するエッチングガスから多層反射膜 11 を保護する。また、保護膜 12 は、反射型マスク 2 の製造の際に除去されず、多層反射膜 11 の上に留まるものである。保護膜 12 は、多層反射膜 11 による EUV 光の反射を妨げないか、反射率の低下を最小限に抑える。

【 0025 】

吸収膜 13 における開口パターン 13a を形成するためのエッチングガスは、例えば酸素系ガス、ハロゲン系ガス、又はこれらの混合ガスであってよく、酸素系ガスであると好みしい。酸素系ガスは、吸収膜 13 がルテニウム系材料を含む場合に好適に用いられる。酸素系ガスとしては、O₂ ガス、O₃ ガス等が挙げられる。ハロゲン系ガスとしては、塩素系ガス、フッ素系ガスが挙げられる。上記のエッチングガス、特に酸素系ガスは、反射型マスクの製造工程中のみならず、反射型マスクの使用を開始した後のメンテナンス時に、反射型マスクの表面をクリーニングするためにも使用され得る。

【 0026 】

エッチング選択比、すなわちエッチングガスによる保護膜 12 のエッチング速度 E_R2 に対する、エッチングガスによる吸収膜 13 のエッチング速度 E_R1 の比 (E_R1 / E_R2) は、好みしくは 10 以上、より好みしくは 30 以上、また好みしくは 200 以下、より好みしくは 100 以下であってよい。

【 0027 】

図 1 ~ 図 3 に示すように、保護膜 12 は、下層 12L 及び上層 12U を有する。下層 12L は、多層反射膜 11 の最上面に接触して形成された層であり、上層 12U は吸収膜 13 の最下面に接触している。このように、保護膜 12 を複数層構造として、所定の機能に優れた材料を各層に使用できるので、保護膜 12 全体の多機能化を図ることができる。

【 0028 】

上層 12U は、ロジウム (Rh) 系材料であってよい。ロジウム系材料は、Rh のみを含んでもよいし、Rh と Rh 以外の元素とを含んでもよい。上層 12U に含まれる材料の内、at% 基準 (原子% 基準) で Rh が最も多く含むことが好みしい。また、ロジウム系材料は、Rh を主成分とする、すなわち Rh の含有量が 50 at% 以上であるものが好みしい。ロジウム系材料における Rh の含有量は、好みしくは 50 at% ~ 100 at%、より好みしくは 50 at% 超 ~ 100 at% であってよい。上層 12U がロジウム系材料であることにより、反射型マスク 2 の製造時における吸収膜 13 のエッチング工程におい

10

20

30

40

50

て、保護膜 1 2 がエッティングガスに対する高いエッティング耐性が得られる。例えば、上層 1 2 U がロジウム系材料である場合、上層 1 2 U がルテニウム系材料である場合に比べて、特に酸素系エッティングガスに対する高いドライエッティング耐性が得られる。そのため、吸収膜 1 3 に開口パターン 1 3 a を形成する際に保護膜 1 2 が削れて多層反射膜 1 1 にダメージが生じることを防止できる。また、反射型マスクの使用開始後に反射型マスク 2 の表面をクリーニングする際にエッティングガス、特に酸素系エッティングガスが用いられた場合にも、保護膜 1 2 のエッティング耐性を高めることができ、反射型マスク 2 の耐用年数を長くできる。

【 0 0 2 9 】

また、上層 1 2 U をロジウム系材料から形成することで、保護膜 1 2 の、硫酸 - 過酸化水素水混合液 (S P M 洗浄液) 等に対する耐性も向上する。そのため、レジスト膜の除去 (後述) 、又は反射型マスク 2 の洗浄等の工程においても、保護膜 1 2 が維持され、多層反射膜 1 1 へのダメージを抑制できる。さらに、ロジウム系材料を上層 1 2 U に使用することで、E U V 光に対して比較的高い反射率を維持できる。

10

【 0 0 3 0 】

なお、上層 1 2 U が、 R h 以外の元素を含む場合、 R h 以外の元素として、 N 、 O 、 C 、 B 、 R u 、 N b 、 M o 、 T a 、 I r 、 P d 、 Z r 及び T i からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素を含むことが好ましい。中でも、上層 1 2 U に含まれる R h 以外の元素が、 N 、 O 、 C 及び B からなる群から選択される少なくとも 1 つである場合、上層 1 2 U の結晶性を低下させて平滑性を向上させるという観点から、好ましい。また、上層 1 2 U に含まれる R h 以外の元素が、 R u 、 N b 、 M o 、 Z r 及び T i からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素を含む場合、屈折率 n の増大を抑制しつつ消衰係数 k を小さくでき、 E U V 光に対する反射率を向上できるという観点から、好ましい。

20

【 0 0 3 1 】

上層 1 2 U が R h と R h 以外の元素とを含む場合、上層 1 2 U に含まれる R h と R h 以外の元素との元素比は、好ましくは 5 0 : 5 0 ~ 9 9 : 1 、より好ましくは 7 0 : 3 0 ~ 9 5 : 5 であってよい。本明細書において、元素比とはモル比のことである。 R h と R h 以外の元素との元素比を上記範囲とすることで、屈折率 n の増大を抑制しつつ消衰係数 k を小さくできるので E U V 光に対する反射率を向上でき、また上層 1 2 U の結晶化を抑制できる。

30

【 0 0 3 2 】

ここで、エッティングガスに対する耐性の向上等の観点からは、保護膜 1 2 の材料として上述のロジウム系材料を用いることが好ましい。しかしながら、ロジウム系材料からなる層を多層反射膜 1 1 上に直接形成した場合、各層の成膜方法、多層反射膜 1 1 の材料等によっては、保護膜 1 2 と多層反射膜 1 1 との間でミキシングが生じることがある。反射型マスクプランク 1 若しくは反射型マスク 2 における層間のミキシングは、 X P S による深さ分析やラザフォード後方散乱分析法等によって元素の分布状態を分析・観察することで、また電子顕微鏡写真等によって界面の乱れとしても視覚的に認識され得る。

【 0 0 3 3 】

本発明者らは、保護膜 1 2 の上層 1 2 U と多層反射膜 1 1 との間に、

40

$$k < -0.15n + 0.16 \dots \quad (I)$$

[式中、 n は屈折率であり、 k は消衰係数である] を E U V 域において満たす下層 1 2 L を設けることで、保護膜 1 2 と多層反射膜 1 1 との間でのミキシングを抑制できることを見出した。すなわち、本実施形態における上式 (I) を満たす下層 1 2 L を設けることによって、上層 1 2 U に含まれる物質が多層反射膜 1 1 に向かって下方に拡散することを防止でき、また下層 1 2 L に含まれる物質も多層反射膜 1 1 内へ拡散しにくいことを見出した。多層反射膜 1 1 が S i / M o 多層反射膜である場合には、保護膜 1 2 と、多層反射膜 1 1 の最上層を構成する S i 層とのミキシングを抑制できる。層間でのミキシングは反射率の低下や耐久性の低下に繋がるが、本実施形態の構成によって層間でのミキシングを抑制することで、反射型マスク 2 の E U V 光に対する反射率を維持できる。

50

【 0 0 3 4 】

また、図4に示すように、 $k < -0.15n + 0.16$ を満たす物質（単体及び／又は化合物）は、屈折率n及び消衰係数kと共に小さくできることから、下層12L自体によるEUV光の反射率への影響も抑えられる。

【 0 0 3 5 】

なお、膜若しくは層の屈折率n及び消衰係数kは、Center for X-Ray Optics, Lawrence Berkeley National Laboratoryのデータベースの値、又は下記の反射率の「入射角の依存性」から算出した値とすることができる。EUV光の入射角θと、EUV光に対する反射率Rと、膜の屈折率nと、膜の消衰係数kとは、下記の式(1)を満たす。

$$R = |(\sin \theta - ((n + ik)^2 - \cos^2 \theta)^{1/2}) / (\sin \theta + ((n + ik)^2 - \cos^2 \theta)^{1/2})| \cdots (1)$$

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(1)との誤差が最小になるようにフィッティングすることで屈折率nと消衰係数kを算出できる。

【 0 0 3 6 】

下層12Lは、Ru、Nb、Mo、Zr、Y、C及びBからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含むことが好ましく、Ruを含むことがより好ましい。下層12Lは、ルテニウム系材料であることが好ましい。ルテニウム系材料は、Ruのみを含んでもよいし、RuとRu以外の元素とを含んでもよい。ルテニウム系材料におけるRuの含有量は、好ましくは50at%～100at%である。下層12Lが上記元素を含むことで、多層反射膜11とのミキシングの抑制及び反射率の低下の抑制をより一層促進できる。

【 0 0 3 7 】

さらに、下層12Lの屈折率nは、0.875以上0.930以下が好ましく、0.875以上0.920以下がより好ましく、0.875以上0.910以下がさらに好ましく、0.875以上0.900以下であると特に好ましい。また、下層12Lの消衰係数kは、0.005以上0.03以下であると好ましい。

【 0 0 3 8 】

本実施形態における上式(I)を満たす下層12Lは、例えばイオンビームスパッタリングや反応性スパッタリングによって調整することができる。イオンビームスパッタリングによって調整した下層12Lは、緻密な膜となり、より薄い膜厚で保護膜12と多層反射膜11との間でのミキシングを抑制できる。また、下層12Lを反応性スパッタリングによって調整する場合、下層12L成膜時の活性なプラズマ種により、多層反射膜11を不活性化し、保護膜12と多層反射膜11との間でのミキシングを抑制できる。反応性スパッタリングで用いるガスとしては、窒素、酸素、CO₂、及びCH₄の1以上が好ましく、窒素がより好ましい。

【 0 0 3 9 】

このように、本実施形態では、保護膜12を、上層12Uと下層12Lとの組み合わせから構成することで、エッチングガス、特に酸素系エッチングガスに対する耐性が高く、且つ下層の多層反射膜11とのミキシングが抑制され、EUV光の反射率が良好に維持される保護膜12を備えた構成を提供できる。

【 0 0 4 0 】

上層12Uの厚みは、0.5nm以上3.5nm以下であると好ましく、0.9nm以上3.0nm以下であるとより好ましく、1.0nm以上2.5nm以下であるとさらに好ましい。上層12Uの厚みを上記範囲とすることで、反射型マスクの製造時のエッチング工程における多層反射膜11の保護機能が十分に確保されると共に、多層反射膜11の反射率の低下を抑えることができる。また、下層12Lの厚みは、0.4nm以上2.5nm以下であると好ましく、0.5nm以上2.5nm以下であるとより好ましく、0.5nm以上1.6nm以下であるとさらに好ましい。下層12Lの厚みを上記範囲とすることで、上層12Uの材料が多層反射膜11内に拡散することを十分に抑制でき、多層反射膜11の反射率の低下も抑えることができる。さらに、保護膜12全体の厚みは、1.

10

20

30

40

50

0 nm 以上 5 . 0 nm 以下であると好ましく、2 . 0 nm 以上 3 . 5 nm 以下であるとより好ましい。

【0041】

保護膜 12 の上面（吸収膜が形成される面）、すなわち上層 12U の上面の二乗平均粗さ（RMS）は、0 . 3 nm 以下が好ましく、0 . 1 nm 以下がより好ましい。

【0042】

保護膜 12 の成膜方法は、上層 12U 及び下層 12L 共に特に限定されず、例えば、DC スパッタリング法、マグнетロンスパッタリング法（以下、MS 法と記載する場合もある。）、イオンビームスパッタリング法（以下、IBD 法と記載する場合もある。）等であってよい。上層 12U 及び下層 12L は、成膜の間で大気中に晒すことなく（すなわち、大気開放せずに）連續で成膜することが好ましい。また、多層反射膜 11 の成膜後から、上層 12U 及び下層 12L の成膜を完了するまで大気開放せずに連續して成膜することがより好ましい。すなわち、多層反射膜 11 の成膜が完了した後に一旦大気開放してもよいが、多層反射膜 11 の成膜開始から保護膜の上層 12U の成膜が完了するまで大気開放せずに連續して成膜することがより好ましい。大気に晒すことなく連續して成膜することで、反射率の低下の原因となりうる酸化物の形成を抑制することができる。また、多層反射膜 11 の成膜後、上層 12U 及び下層 12L の成膜を完了し、その後吸収膜 13 の成膜が完了するまで大気開放せずに連續して成膜することがさらに好ましい。

10

【0043】

マグネットロンスパッタリング法を用いて上層 12U として 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。

20

< 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：0 . 10 Pa ~ 0 . 20 Pa

ターゲットの出力密度：1 . 0 W / cm² ~ 2 . 0 W / cm²

成膜速度：0 . 02 nm / sec ~ 0 . 07 nm / sec

Rh 膜の膜厚：0 . 5 nm ~ 3 . 5 nm。

【0044】

イオンビームスパッタリング法を用いて下層 12L として Ru 膜を形成する場合、成膜条件の一例は下記の通りである。

30

< Ru 膜の成膜条件 >

ターゲット：Ru ターゲット

スパッタガス：Ar ガスガス圧：0 . 010 Pa ~ 0 . 020 Pa

成膜速度：0 . 01 nm / sec ~ 0 . 10 nm / sec

Ru 膜の膜厚：0 . 5 nm ~ 2 . 5 nm。

【0045】

図 1 に示すように、反射型マスクブランク 1 における吸収膜 13 は、開口パターン 13a が形成される予定の膜である。すなわち、反射型マスク 2 の製造工程で、吸収膜 13 に開口パターン 13a が形成されることによって反射型マスクブランク 1 が加工され、反射型マスク 2 が得られる。

40

【0046】

吸収膜 13 は、EUV 光を吸収する。吸収膜 13 は、位相シフト膜であってもよく、EUV 光を吸収するだけではなく、例えば図 3 に示すように、第 1 EUV 光 L 1 に対して、第 2 EUV 光 L 2 の位相をシフトさせてもよい。第 1 EUV 光 L 1 は、吸収膜 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、再び吸収膜 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 2 EUV 光 L 2 は、吸収膜 13 に部分的に吸収されながら吸収膜 13 を透過し、多層反射膜 11 で反射され、再び吸収膜 13 に部分的に吸収されながら吸収膜 13 を透過した光である。

【0047】

第 1 EUV 光 L 1 と第 2 EUV 光 L 2 の位相差（θ）は、例えば 170° ~ 250°

50

である。第1EUV光L1の位相は、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できる。転写像は、吸収膜13の開口パターン13aを対象基板に転写した像となる。

【0048】

EUVLでは、いわゆる射影効果（シャドーイング効果）が生じる。シャドーイング効果とは、EUV光の入射角が 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の側壁付近に、側壁によってEUV光を遮る領域が生じ、転写像の位置ずれ又は寸法ずれが生じることをいう。シャドーイング効果を低減するには、開口パターン13aの側壁を低くすることが有効であり、吸収膜13の薄化が有効である。

10

【0049】

吸収膜13の膜厚は、シャドーイング効果を低減すべく、例えば60nm以下であり、好ましくは50nm以下である一方、第1EUV光L1と第2EUV光L2の位相差を確保すべく、好ましくは20nm以上であり、より好ましくは30nm以上である。

【0050】

吸収膜13は特に限定されないが、Ru、Ir、Pt、Pd、Au、Ta及びCrからなる群から選択される少なくとも1つの金属元素を含むことが好ましい。上記金属元素は、比較的小さな屈折率を有する（図4）、吸収膜（位相シフト膜）13の膜厚を小さくできる。これにより、第1EUV光L1と第2EUV光L2の位相差を確保しつつ、上記のシャドーイング効果を低減できる。吸収膜13は、上記金属元素の中でもRuを含むことが好ましい。このように吸収膜13がRuを含む場合であっても、本実施形態では上述のように保護膜12の上層12Uがロジウム系材料を含むため、吸収膜13と保護膜12との間での良好なエッチング選択比、特に酸素系ガスに対する良好なエッチング選択比を得ることができる。吸収膜13は、吸収膜下層と吸収膜上層の2層構造であってよい。吸収膜下層は、保護膜12の最上面に接触して形成された層である。2層構造にすることで、第1EUV光L1と第2EUV光L2の位相差を調整することができる。加工特性の観点から、吸収層13が吸収膜下層にTaを含み吸収膜上層にRuを含む構成や、吸収膜下層がRuを含み且つ吸収膜上層がIrを含む構成が好ましい。

20

【0051】

吸収膜13は、上記金属元素に加えて、N、O、B及びCから選択される少なくとも1つの非金属元素さらに含んでいてよい。上記非金属元素を含むことで、吸収膜13の結晶化を抑制でき、開口パターン13aの側壁のラフネスを小さくできる。非金属元素は、少なくとも酸素を含むことが好ましく、酸素と窒素とを含むことがより好ましい。吸収膜13が、金属元素に加え非金属元素をさらに含む場合、吸収膜13は、RuN膜、TaN膜、RuTaON膜、TaON膜等であってよい。

30

【0052】

吸収膜13の成膜方法は、DCスパッタリング法、マグネッ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、反応性スパッタリング等であってよい。

【0053】

反応性スパッタリング法を用いて吸収膜13として、RuTaON膜を形成する場合、成膜条件の一例は下記の通りである。

40

< RuTaON膜の成膜条件 >

ターゲット：Ruターゲット及びTaターゲット

Ruターゲットの出力密度：8.8W/cm²

Taターゲットの出力密度：0.41W/cm²

スパッタガス：ArガスとO₂ガスとN₂ガスとの混合ガス

スパッタガス中のO₂ガスの体積比(O₂ / (Ar + O₂ + N₂)) : 0.06

スパッタガス中のN₂ガスの体積比(N₂ / (Ar + O₂ + N₂)) : 0.21。

【0054】

エッチングマスク膜14は、吸収膜13の上に形成され、吸収膜13に開口パターン1

50

3 a を形成するのに用いられる。エッチングマスク膜 1 4 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 1 4 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吸収膜 1 3 に第 3 開口パターン 1 3 a 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 1 3 a 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 1 4 は、レジスト膜の薄膜化を可能にする。

【 0 0 5 5 】

エッチングマスク膜 1 4 は、A l、H f、Y、C r、N b、T i、M o、T a 及びS i からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素を含むことが好ましい。エッチングマスク膜 1 4 は、上記の元素に加えて、O、N 及びB からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素を含んでもよい。

10

【 0 0 5 6 】

エッチングマスク膜 1 4 の膜厚は、2 nm 以上 30 nm 以下が好ましく、2 nm 以上 2 5 nm 以下がより好ましく、2 nm 以上 10 nm 以下がさらに好ましい。エッチングマスク膜 1 4 の成膜方法は、例えば、D C スパッタリング法、マグネッ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等である。

20

【 0 0 5 7 】

また、本開示の一態様は、基板上に、E U V 光を反射する多層反射膜を形成し、前記多層反射膜を保護する保護膜を形成し、前記E U V 光を吸収する吸収膜を形成することを含み、前記保護膜の形成が、(i) E U V 域において $k < -0.15n + 0.16$ [式中、n は屈折率であり、k は消衰係数である] を満たす下層と、(ii) R h、又はR h と、N、O、C、B、R u、N b、M o、T a、I r、P d、Z r 及びT i からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素とを含む、ロジウム系材料からなる上層とを形成することを含む、反射型マスクブランクの製造方法であってよい。

20

【 0 0 5 8 】

図 5 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 5 に示すステップ S 1 0 1 ~ S 1 0 5 を有する。ステップ S 1 0 1 では、基板 1 0 を準備する。ステップ S 1 0 2 では、基板 1 0 の第 1 主面 1 0 a に多層反射膜 1 1 を形成する。ステップ S 1 0 3 では、多層反射膜 1 1 の上に保護膜 1 2 を形成する。ステップ S 1 0 4 では、保護膜 1 2 の上に吸収膜 1 3 を形成する。ステップ S 1 0 5 では、吸収膜 1 3 の上にエッチングマスク膜 1 4 を形成する。

30

【 0 0 5 9 】

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 S 1 0 1 ~ S 1 0 4 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 5 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。

30

【 0 0 6 0 】

さらに、本開示の一態様は、反射型マスクブランクを準備し、反射型マスクブランクにおける吸収膜に開口パターンを形成することを含む、反射型マスクの製造方法であってよい。

40

【 0 0 6 1 】

図 6 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 6 に示すステップ S 2 0 1 ~ S 2 0 4 を有する。ステップ S 2 0 1 では、反射型マスクブランク 1 を準備する。ステップ S 2 0 2 では、エッチングマスク膜 1 4 を加工する。エッチングマスク膜 1 4 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 1 4 に第 2 開口パターンを形成する。ステップ S 2 0 3 では、第 2 開口パターンを用いて吸収膜 1 3 に第 3 開口パターン 1 3 a を形成する。ステップ S 2 0 4 では、エッティングガスを用いて吸収膜 1 3 をエッティングする。ステップ S 2 0 4 では、レジス

50

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-過酸化水素水混合液が用いられる。エッチングマスク膜14の除去には、例えばエッティ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)で用いられるエッティングガスは、ステップS203(開口パターン13aの形成)で用いられるエッティ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】

【0062】

以下、実験データについて説明する。下記の例1、例2、例6～例13が実施例であり、例3～例5が比較例である。表1に、実施例及び比較例の成膜条件及び測定結果についてまとめる。また、参考例として、例14及び例15を示す。

10

【0063】

20

30

40

50

【表 1】

	保護膜				EUV光反射率 (%)
	下層		上層		
膜種	膜厚 (nm)	成膜方法	膜種	膜厚 (nm)	成膜方法
例1 Ru	1.0	IBD法	Rh	1.0	MS法
例2 Nb	0.5	MS法	Rh	2.5	MS法
例3 Rh	2.5	MS法	-	-	-
例4 Ta	0.5	MS法	Rh	2.5	MS法
例5 Ta	1.0	MS法	Rh	2.5	MS法
例6 Ru	0.9	IBD法	Rh	1.6	IBD法
例7 Ru	0.9	IBD法	Rh	1.8	IBD法
例8 Ru	0.9	IBD法	Rh	2.0	IBD法
例9 Ru	1.1	IBD法	Rh	1.6	IBD法
例10 Ru	1.1	IBD法	Rh	1.8	IBD法
例11 Ru	1.1	IBD法	Rh	2.0	IBD法
例12 Ru	1.6	IBD法	Rh	1.6	IBD法
例13 Ru	1.6	IBD法	Rh	1.8	IBD法

※保護膜形成後の反射率

10

20

30

40

【0064】

(例1)

基板と多層反射膜と保護膜と吸収膜とを含む反射型マスクブランクを作製した。基板として、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 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 0.02×10^{-7} /℃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。基板の表面（上面）の品質保証領域は、研磨によって0.15nm以下の二乗平均粗さ（RMS）と、100nm以下の平坦度と、を有していた。基板の裏面（下面）には、マグネットロンスパッタリング法を用いて厚さ100nmのC

50

r 膜を成膜した。Cr 膜のシート抵抗は 100 / であった。

【0065】

多層反射膜として、Mo / Si 多層反射膜を形成した。Mo / Si 多層反射膜は、得られた基板を平板状の静電チャックに裏面側の Cr 膜が対向するように固定し、該基板の表面上に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）の成膜と Mo 層（膜厚 2.3 nm）の成膜とを 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 nm + 2.3 nm) × 40) であった。

【0066】

さらに、Si / Mo 多層反射膜の最上層である Si 層上に、Ru 膜の下層と Rh 膜の上層とからなる保護膜を形成した。より具体的には、イオンビームスパッタリング法を用いて保護膜の下層として Ru 膜（膜厚 1.0 nm）を形成し、当該 Ru 膜の上に上層としてマグнетロンスパッタリング法を用いて Rh 膜（膜厚 1.0 nm）を形成した。下層に用いられた Ru は、 $k < -0.15n + 0.16$ ($n =$ 屈折率； $k =$ 消衰係数) を満たす材料である（図 4）。なお、本例では、Ru 膜の下層成膜後に一旦大気開放された。

10

【0067】

保護膜を形成した後に、EUV 光の反射率（図 3 に示す第 1 EUV 光 L 1 の反射率）を測定したところ、最大で 65.1 % であった。

【0068】

続いて、保護膜上に、吸収膜として、Ru 膜、TaN 膜、及び TaON 膜を下から上へ順に形成した。なお、Ru 膜は DC スパッタリング法により、TaN 膜、及び TaON 膜は反応性スパッタリング法により形成した。得られた反射型マスクプランクの、厚み方向（Z 方向）に沿って切った断面を、エネルギー分散型 X 線分析装置を搭載した TEM を用いて、元素分析と形状観察を行った。図 7 (a) に、保護膜を含む部分の断面の暗視野像を、図 7 (b) に、主たる元素について検出された元素マッピング像である。図 7 (b)においては、各像の厚み方向の位置は互いに揃えられている。図 7 (b) において各元素の濃度をグレースケールで表す。色の明るさが明るいほど、各元素の濃度が高い。図 8 (b) および図 9 (b) においても同様である。

20

【0069】

（例 2）

保護膜の成膜条件以外は例 1 と同様にして、反射型マスクプランクを作製した。例 2 では、Si / Mo 多層反射膜の最上層である Si 層上に、Nb 膜の下層と Rh 膜の上層とを有する 2 層構造の保護膜を形成した。より具体的には、マグネットロンスパッタリング法を用いて保護膜の下層として Nb 膜（膜厚 0.5 nm）を形成し、当該 Nb 膜の上に上層として Rh 膜（膜厚 2.5 nm）を形成した。下層に用いられた Nb は、 $k < -0.15n + 0.16$ ($n =$ 屈折率； $k =$ 消衰係数) を満たす材料である（図 4）。Si / Mo 多層反射膜の成膜後に大気開放し、Si / Mo 多層反射膜の成膜後から Nb 膜の下層及び Rh 膜の上層成膜が完了するまで大気開放せずに連続して成膜した。

30

【0070】

保護膜を形成した後、例 1 と同様にして EUV 光の反射率を測定したところ、最大で 65.0 % であった。

40

【0071】

さらに、例 1 と同様にして、保護膜上に吸収膜として、Ru 膜、TaN 膜、及び TaON 膜を下から上へ順に形成することにより、反射型マスクプランクを作製した。例 1 と同様にして、得られた反射型マスクプランクの、保護膜を含む部分の厚み方向（Z 方向）の断面を、分析・観察した。観察結果を図 8 (a) 及び (b) に示す。

【0072】

（例 3）

例 3 では、例 1 と同様にして形成された Si / Mo 多層反射膜の最上層である Si 層上に、マグネットロンスパッタリング法を用いて Rh 膜（膜厚 2.5 nm）を成膜することによって、保護膜を形成した。

50

【0073】

保護膜を形成した後に、例1と同様にしてEUV光の反射率を測定したところ、最大で63.9%であった。

【0074】

さらに、保護膜上に吸収膜として、DCスパッタリング法を用いてRh膜を形成することにより、反射型マスクブランクを作製した。例1と同様にして、得られた反射型マスクブランクの、保護膜を含む部分の厚み方向(Z方向)の断面を、分析・観察した。観察結果を、図9(a)及び(b)に示す。

【0075】

上述のように、保護膜形成後に測定されたEUV光の反射率は、Rh膜からなる上層と、 $k < -0.15n + 0.16$ を満たす材料を含む下層とからなる保護膜を形成した構成では最大で65.1%(例1)及び65.0%(例2)であった一方、Rh膜一層の保護膜を有する構成(例3)では63.9%と低下していた。

10

【0076】

また、図7~図9より、保護膜と、Mo/Si多層反射膜の最上層のSi膜との間の界面は、例1及び例2では平坦であったが(図7(a)及び図8(a))、例3では界面に乱れが観察され(図9(a))、ミキシングが生じていることが分かった。さらに、例1及び例2では、Rhの分布の範囲とSiの分布の範囲とがほぼ重なっておらず、Rhの拡散が抑制されていることが分かった(図7(b)及び図8(b))。例3では、Rhの分布の範囲とSiの分布の範囲とが重なっており、RhとSiとの間でミキシングが生じていることが分かった(図9(b))。

20

【0077】**(例4)**

保護膜の成膜条件以外は例1と同様にして、反射型マスクブランクを作製した。例4では、Si/Mo多層反射膜の最上層であるSi層上に、Ta膜の下層とRh膜の上層とを有する2層構造の保護膜を形成した。より具体的には、マグнетロンスパッタリング法を用いて保護膜の下層としてTa膜(膜厚0.9nm)を形成し、当該Ta膜の上に上層としてRh膜(膜厚2.3nm)を形成した。下層に用いられたTaは、 $k < -0.15n + 0.16$ (n=屈折率; k=消衰係数)を満たさない材料である(図4)。Si/Mo多層反射膜の成膜後に大気開放し、当該多層反射膜の成膜後からTa膜の下層及びRh膜の上層成膜が完了するまで大気開放せずに連続して成膜した。

30

【0078】

保護膜を形成した後、例1と同様にしてEUV光の反射率を測定したところ、最大で63.5%であった。

【0079】**(例5)**

Ta膜の下層膜厚以外は例4と同様にして、反射型マスクブランクを作製した。例5では、Si/Mo多層反射膜の最上層であるSi層上に、Ta膜の下層とRh膜の上層とを有する2層構造の保護膜を形成した。より具体的には、マグネットロンスパッタリング法を用いて保護膜の下層としてTa膜(膜厚1.3nm)を形成し、当該Ta膜の上に上層としてRh膜(膜厚2.4nm)をイオンビームスパッタリング法を用いて形成した。下層に用いられたTaは、 $k < -0.15n + 0.16$ (n=屈折率; k=消衰係数)を満たさない材料である(図4)。Si/Mo多層反射膜の成膜後に大気開放し、Si/Mo多層反射膜の成膜後からTa膜の下層及びRh膜の上層成膜が完了するまで大気開放せずに連続して成膜した。

40

【0080】

保護膜を形成した後、例1と同様にしてEUV光の反射率を測定したところ、最大で61.7%であった。

【0081】**(例6)**

50

保護膜の成膜条件以外は例 1 と同様にして、反射型マスクプランクを作製した。例 6 では、Si / Mo 多層反射膜の最上層である Si 層上に、Ru 膜の下層と Rh 膜の上層とを有する 2 層構造の保護膜を形成した。より具体的には、イオンビームスパッタリング法を用いて保護膜の下層として Ru 膜（膜厚 0.9 nm）を形成し、当該 Ru 膜の上に上層としてイオンビームスパッタリング法を用いて Rh 膜（膜厚 1.6 nm）を形成した。下層に用いられた Ru は、 $k < -0.15n + 0.16$ ($n = \text{屈折率} ; k = \text{消衰係数}$) を満たす材料である（図 4）。Si / Mo 多層反射膜の成膜開始から Ru 膜の下層及び Rh 膜の上層成膜を完了するまで大気開放せずに連続して成膜した。

【0082】

保護膜を形成した後、例 1 と同様にして EUV 光の反射率を測定したところ、最大で 6 10
5.8 % であった。

【0083】

（例 7）

保護膜の膜厚以外は例 6 と同様にして、反射型マスクプランクを作製した。例 7 では、Si / Mo 多層反射膜の最上層である Si 層上に、Ru 膜の下層と Rh 膜の上層とを有する 2 層構造の保護膜を形成した。より具体的には、イオンビームスパッタリング法を用いて保護膜の下層として Ru 膜（膜厚 0.9 nm）を形成し、当該 Ru 膜の上に上層としてイオンビームスパッタリング法を用いて Rh 膜（膜厚 1.8 nm）を形成した。下層に用いられた Ru は、 $k < -0.15n + 0.16$ ($n = \text{屈折率} ; k = \text{消衰係数}$) を満たす材料である（図 4）。Si / Mo 多層反射膜の成膜開始から Ru 膜の下層及び Rh 膜の上層成膜を完了するまで大気開放せずに連続して成膜した。20

【0084】

保護膜を形成した後、例 1 と同様にして EUV 光の反射率を測定したところ、最大で 6 5.7 % であった。

【0085】

（例 8）

保護膜の膜厚以外は例 6 と同様にして、反射型マスクプランクを作製した。例 8 では、Si / Mo 多層反射膜の最上層である Si 層上に、Ru 膜の下層と Rh 膜の上層とを有する 2 層構造の保護膜を形成した。より具体的には、イオンビームスパッタリング法を用いて保護膜の下層として Ru 膜（膜厚 0.9 nm）を形成し、当該 Ru 膜の上に上層としてイオンビームスパッタリング法を用いて Rh 膜（膜厚 2.0 nm）を形成した。下層に用いられた Ru は、 $k < -0.15n + 0.16$ ($n = \text{屈折率} ; k = \text{消衰係数}$) を満たす材料である（図 4）。Si / Mo 多層反射膜の成膜開始から Ru 膜の下層及び Rh 膜の上層成膜を完了するまで大気開放せずに連続して成膜した。30

【0086】

保護膜を形成した後、例 1 と同様にして EUV 光の反射率を測定したところ、最大で 6 5.3 % であった。

【0087】

（例 9）

保護膜の膜厚以外は例 6 と同様にして、反射型マスクプランクを作製した。例 9 では、Si / Mo 多層反射膜の最上層である Si 層上に、Ru 膜の下層と Rh 膜の上層とを有する 2 層構造の保護膜を形成した。より具体的には、イオンビームスパッタリング法を用いて保護膜の下層として Ru 膜（膜厚 1.1 nm）を形成し、当該 Ru 膜の上に上層としてイオンビームスパッタリング法を用いて Rh 膜（膜厚 1.6 nm）を形成した。下層に用いられた Ru は、 $k < -0.15n + 0.16$ ($n = \text{屈折率} ; k = \text{消衰係数}$) を満たす材料である（図 4）。Si / Mo 多層反射膜の成膜開始から Ru 膜の下層及び Rh 膜の上層成膜を完了するまで大気開放せずに連続して成膜した。40

【0088】

保護膜を形成した後、例 1 と同様にして EUV 光の反射率を測定したところ、最大で 6 5.7 % であった。

10

20

30

40

50

【0089】

(例10)

保護膜の膜厚以外は例6と同様にして、反射型マスクブランクを作製した。例10では、Si/Mo多層反射膜の最上層であるSi層上に、Ru膜の下層とRh膜の上層とを有する2層構造の保護膜を形成した。より具体的には、イオンビームスパッタリング法を用いて保護膜の下層としてRu膜（膜厚1.1nm）を形成し、当該Ru膜の上に上層としてイオンビームスパッタリング法を用いてRh膜（膜厚1.8nm）を形成した。下層に用いられたRuは、 $k < -0.15n + 0.16$ (n =屈折率； k =消衰係数) を満たす材料である（図4）。Si/Mo多層反射膜の成膜開始からRu膜の下層及びRh膜の上層成膜を完了するまで大気開放せずに連続して成膜した。

10

【0090】

保護膜を形成した後、例1と同様にしてEUV光の反射率を測定したところ、最大で65.5%であった。

【0091】

(例11)

保護膜の膜厚以外は例6と同様にして、反射型マスクブランクを作製した。例11では、Si/Mo多層反射膜の最上層であるSi層上に、Ru膜の下層とRh膜の上層とを有する2層構造の保護膜を形成した。より具体的には、イオンビームスパッタリング法を用いて保護膜の下層としてRu膜（膜厚1.1nm）を形成し、当該Ru膜の上に上層としてイオンビームスパッタリング法を用いてRh膜（膜厚2.0nm）を形成した。下層に用いられたRuは、 $k < -0.15n + 0.16$ (n =屈折率； k =消衰係数) を満たす材料である（図4）。Si/Mo多層反射膜の成膜開始からRu膜の下層及びRh膜の上層成膜を完了するまで大気開放せずに連続して成膜した。

20

【0092】

保護膜を形成した後、例1と同様にしてEUV光の反射率を測定したところ、最大で65.0%であった。

【0093】

(例12)

保護膜の膜厚以外は例6と同様にして、反射型マスクブランクを作製した。例12では、Si/Mo多層反射膜の最上層であるSi層上に、Ru膜の下層とRh膜の上層とを有する2層構造の保護膜を形成した。より具体的には、イオンビームスパッタリング法を用いて保護膜の下層としてRu膜（膜厚1.6nm）を形成し、当該Ru膜の上に上層としてイオンビームスパッタリング法を用いてRh膜（膜厚1.6nm）を形成した。下層に用いられたRuは、 $k < -0.15n + 0.16$ (n =屈折率； k =消衰係数) を満たす材料である（図4）。Si/Mo多層反射膜の成膜開始からRu膜の下層及びRh膜の上層成膜を完了するまで大気開放せずに連続して成膜した。

30

【0094】

保護膜を形成した後、例1と同様にしてEUV光の反射率を測定したところ、最大で65.3%であった。

【0095】

(例13)

保護膜の膜厚以外は例6と同様にして、反射型マスクブランクを作製した。例12では、Si/Mo多層反射膜の最上層であるSi層上に、Ru膜の下層とRh膜の上層とを有する2層構造の保護膜を形成した。より具体的には、イオンビームスパッタリング法を用いて保護膜の下層としてRu膜（膜厚1.6nm）を形成し、当該Ru膜の上に上層としてイオンビームスパッタリング法を用いてRh膜（膜厚1.8nm）を形成した。下層に用いられたRuは、 $k < -0.15n + 0.16$ (n =屈折率； k =消衰係数) を満たす材料である（図4）。Si/Mo多層反射膜の成膜開始からRu膜の下層及びRh膜の上層成膜を完了するまで大気開放せずに連続して成膜した。

40

【0096】

50

保護膜を形成した後、例1と同様にしてEUV光の反射率を測定したところ、最大で65.0%であった。

【0097】

(例14)

例14では、例1と同様にして形成されたSi/Mo多層反射膜の最上層であるSi層上に、Ru膜の下層とRh膜の上層とを有する2層構造の保護膜を形成した。より具体的には、イオンビームスパッタリング法を用いて保護膜の下層としてRu膜(膜厚0.9nm)を形成し、当該Ru膜の上に、マグнетロンスパッタリング法を用いて上層としてRh膜(膜厚1.6nm)を形成した。下層に用いられたRuは、 $k < -0.15n + 0.16$ (n=屈折率; k=消衰係数)を満たす材料である(図4)。なお、本例では、Ru膜の下層形成後に一旦大気開放した。

10

【0098】

さらに、保護膜上に吸収膜として、RuN膜、TaN膜及びTaON膜を下から上へ順に形成することにより、反射型マスクプランクを作製した。なお、上記吸収膜は全て反応性スパッタリング法によって形成した。

【0099】

(例15)

例15では、例1と同様にして形成されたSi/Mo多層反射膜の最上層であるSi層上に、Ru膜の下層とRh膜の上層とを有する2層構造の保護膜を形成した。より具体的には、イオンビームスパッタリング法を用いて保護膜の下層としてRu膜(膜厚0.9nm)を形成し、当該Ru膜の上に、マグネットロンスパッタリング法を用いて上層としてRh膜(膜厚1.6nm)を形成した。下層に用いられたRuは、 $k < -0.15n + 0.16$ (n=屈折率; k=消衰係数)を満たす材料である(図4)。なお、本例では、Ru膜の下層形成後に一旦大気開放した。

20

【0100】

さらに、保護膜上に吸収膜として、TaON膜及びRuTaON膜を下から上へ順に形成することにより、反射型マスクプランクを作製した。なお、上記吸収膜は全て反応性スパッタリング法によって形成した。

【0101】

以上、本開示に係る反射型マスクプランク、反射型マスク、反射型マスクプランクの製造方法、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。

30

【0102】

本出願は、2021年12月28日に日本国特許庁に出願した特願2021-214753号に基づく優先権を主張するものであり、その全内容を本出願に援用する。

【符号の説明】

【0103】

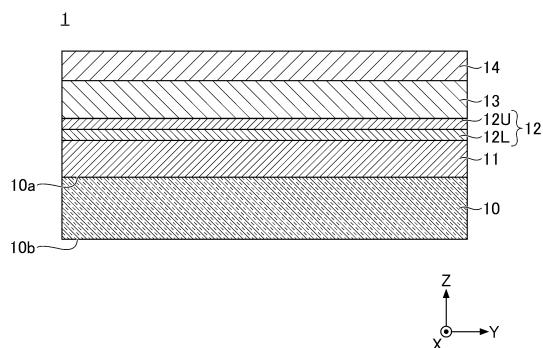
- 1 反射型マスクプランク
- 2 反射型マスク
- 10 基板
- 11 多層反射膜
- 12 保護膜
- 12L 保護膜の下層
- 12U 保護膜の上層
- 13 吸収膜
- 13a 開口パターン
- 14 エッチングマスク膜

40

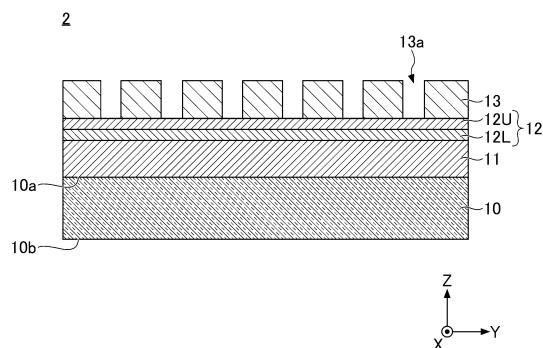
50

【図面】

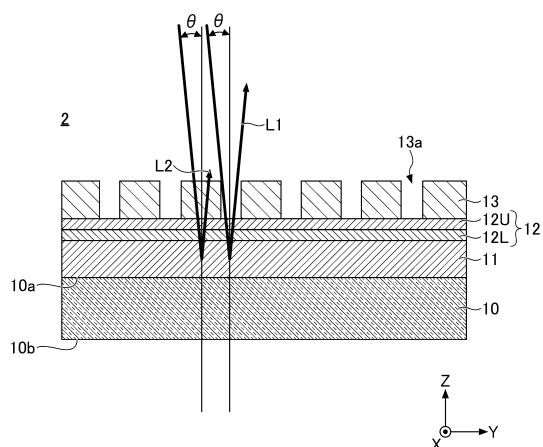
【図 1】



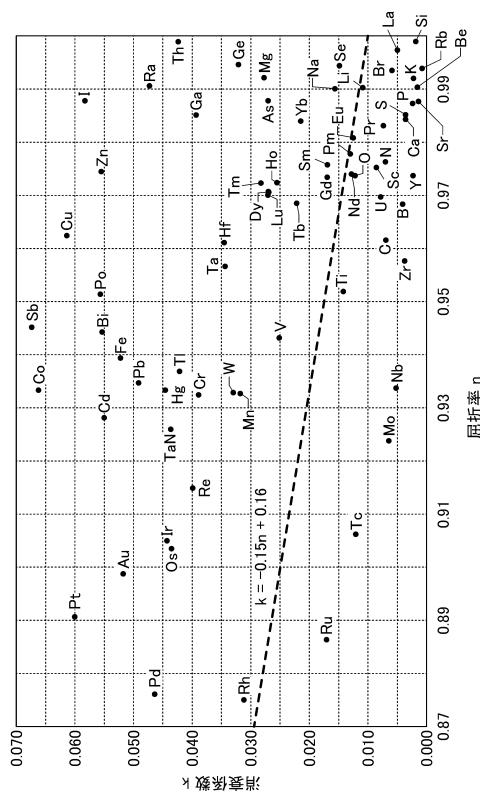
【図 2】



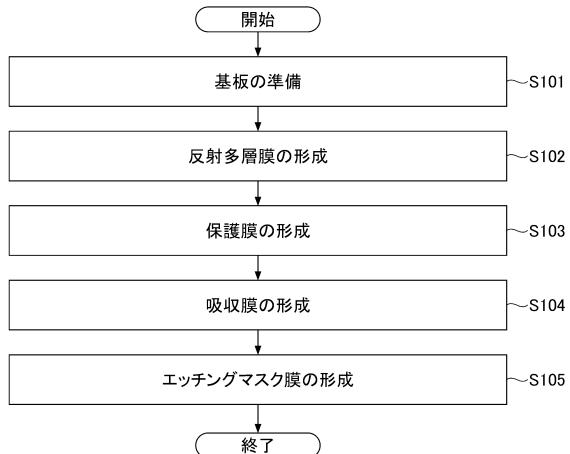
【図 3】



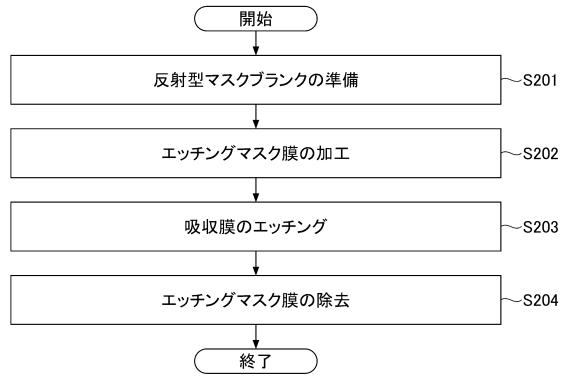
【図 4】



【図 5】

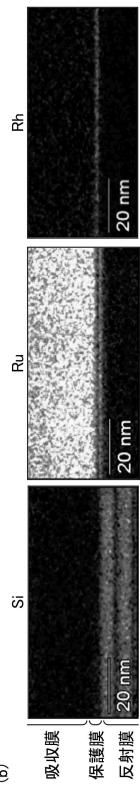
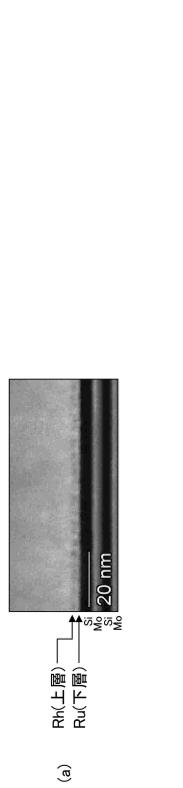


【図 6】

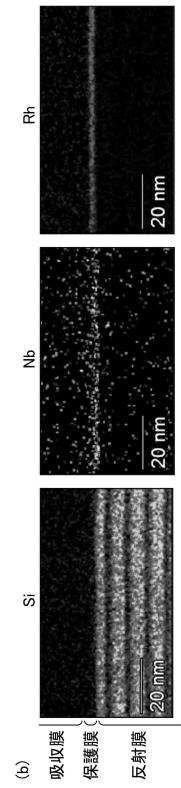


10

【図 7】



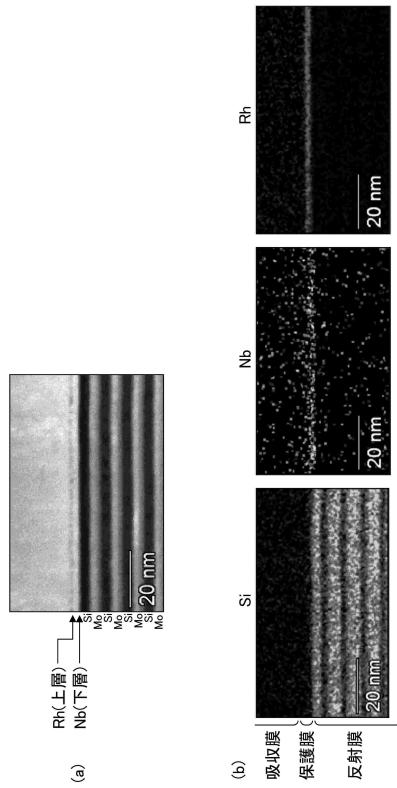
20



30

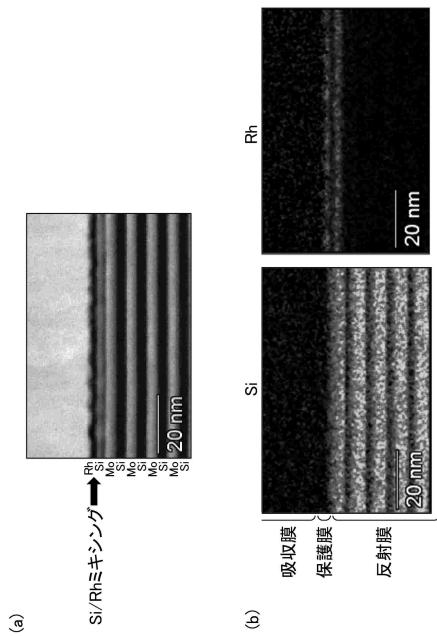
40

【図 8】



50

【図9】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

A G C 株式会社内

(72)発明者 石川 一郎

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

(72)発明者 佐々木 健一

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

審査官 植木 隆和

(56)参考文献 特開2004-363570 (JP, A)

特開2021-056502 (JP, A)

特開2021-184108 (JP, A)

国際公開第2011/071086 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01L 21/027

G03F 7/20

G03F 1/00 ~ 1/86