

(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
2021年10月7日(07.10.2021)



(10) 国際公開番号

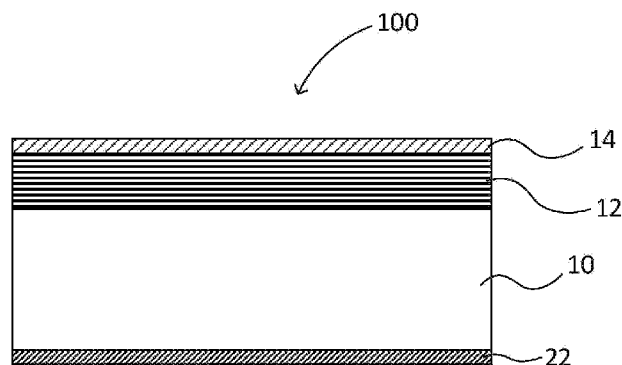
WO 2021/200325 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/24 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/011620
- (22) 国際出願日: 2021年3月22日(22.03.2021)
- (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 2020-059743 2020年3月30日(30.03.2020) JP
- (71) 出願人: H O Y A 株式会社 (HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 宏太(SUZUKI Kota); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP). 中川 真徳(NAKAGAWA Masanori); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP). 尾上 貴弘(ONOUE Takahiro); 〒1608347
- (74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外 (TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町5-3-1 麹町ビジネスセンター Tokyo (JP).
- (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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.

(54) Title: MULTILAYER REFLECTIVE FILM-EQUIPPED SUBSTRATE, REFLECTIVE MASK BLANK, REFLECTIVE MASK, AND METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 多層反射膜付き基板、反射型マスクブランク、反射型マスク、及び半導体装置の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a multilayer reflective film-equipped substrate, a reflective mask blank, a reflective mask, and a method for producing a semiconductor device, the multilayer reflective film-equipped substrate having high tolerance for etching gas used for etching of an absorber film and/or an etching mask film, and capable of suppressing occurrence of blisters. A multilayer reflective film-equipped substrate 100 comprises a substrate 10, a multilayer reflective film 12 provided on the substrate 10, and a protective film 14 provided on the multilayer reflective film 12. The protective film 14 contains at least one additional element selected from ruthenium (Ru), rhodium (Rh), titanium (Ti), zirconium (Zr), yttrium (Y), niobium (Nb), vanadium (V), and hafnium (Hf).



(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))

(57) 要約 : 吸収体膜及び/又はエッチングマスク膜のエッチングに用いられるエッチングガスに対する耐性が高く、かつ、ブリストアの発生を抑制することのできる多層反射膜付き基板、反射型マスクブランク、反射型マスク、及び半導体装置の製造方法を提供する。多層反射膜付き基板 100 は、基板 10 と、基板 10 の上に設けられた多層反射膜 12 と、多層反射膜 12 の上に設けられた保護膜 14 とを有する。保護膜 14 は、ルテニウム (Ru) と、ロジウム (Rh) と、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、イットリウム (Y)、ニオブ (Nb)、バナジウム (V)、及びハフニウム (Hf) から選択される少なくとも1つの添加元素とを含む。

明 細 書

発明の名称：

多層反射膜付き基板、反射型マスクブランク、反射型マスク、及び半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多層反射膜付き基板、反射型マスクブランク、反射型マスク、及び半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年における超L S Iデバイスの高密度化、高精度化の更なる要求に伴い、極紫外 (Extreme Ultra Violet、以下、E U Vと称す) 光を用いた露光技術であるE U Vリソグラフィーが有望視されている。E U V光とは軟X線領域又は真空紫外線領域の波長帯の光を指し、具体的には波長が0. 2～1 0 0 n m程度の光のことである。

[0003] 反射型マスクは、基板の上に形成された露光光を反射するための多層反射膜と、多層反射膜の上に形成され、露光光を吸収するためのパターン状の吸収体膜である吸収体パターンとを有する。半導体基板上にパターン転写を行うための露光機に搭載された反射型マスクに入射した光は、吸収体パターンのある部分では吸収され、吸収体パターンのない部分では多層反射膜により反射される。多層反射膜により反射された光像が、反射光学系を通してシリコンウエハ等の半導体基板上に転写される。

[0004] 反射型マスクを用いて半導体デバイスの高密度化、高精度化を達成するためには、反射型マスクにおける反射領域 (多層反射膜の表面) が、露光光であるE U V光に対して高い反射率を有することが必要である。

[0005] 多層反射膜としては、一般的に、屈折率の異なる元素が周期的に積層された多層膜が用いられる。例えば、波長1 3～1 4 n mのE U V光に対する多層反射膜としては、M o膜とS i膜を交互に4 0周期程度積層したM o / S i周期積層膜が好ましく用いられる。

- [0006] E U V リソグラフィーに用いられる反射型マスクとしては、例えば特許文献 1 に記載された反射型マスクがある。特許文献 1 には、基板と、前記基板上に形成され、2 種の異なる膜が交互に積層された多層膜からなる反射層と、前記反射層上に形成されたルテニウム膜からなるバッファ層と、所定のパターン形状をもって前記バッファ層上に形成された軟 X 線を吸収し得る材料からなる吸収体パターンとを有する反射型フォトマスクが記載されている。特許文献 1 に記載のバッファ層は、一般的に保護膜とも呼ばれる。
- [0007] 特許文献 2 には、基板上に露光光を反射する多層反射膜を備える多層反射膜付き基板が記載されている。また、特許文献 2 には、多層反射膜を保護するための保護膜が多層反射膜の上に形成されること、及び、保護膜が、反射率低減抑制層と、ブロッキング層と、エッチングストッパー層とをこの順に積層してなる保護膜であることが記載されている。また、特許文献 2 には、エッチングストッパー層は、ルテニウム (R u) 又はその合金からなること、及び、ルテニウムの合金としては、具体的には、ルテニウムニオブ (R u N b) 合金、ルテニウムジルコニウム (R u Z r) 合金、ルテニウムロジウム (R u R h) 合金、ルテニウムコバルト (R u C o) 合金、及びルテニウムレニウム (R u R e) 合金が挙げられることが記載されている。
- [0008] 特許文献 3 及び 4 には、基板と、多層反射膜と、多層反射膜上に形成された、多層反射膜を保護するための R u 系保護膜とを有する多層反射膜付き基板が記載されている。特許文献 3 及び 4 には、多層反射膜の基板と反対側の表面層は S i を含む層であることが記載されている。
- [0009] 特許文献 3 には、多層反射膜と R u 系保護膜との間に、S i の R u 系保護膜への移行を妨げるブロック層を有することが記載されている。特許文献 3 には、R u 系保護膜の構成材料としては、R u 及びその合金材料を挙げることができること、及び R u の合金としては、R u と、N b 、 Z r 、 R h 、 T i 、 C o 及び R e からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属元素とを有する R u 化合物が好適であることが記載されている。
- [0010] 特許文献 4 には、R u 系保護膜は R u 及び T i を含む R u 化合物を含み、

該 Ru 化合物は化学量論的組成の RuTi よりも Ru を多く含むことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開2002-122981号公報
特許文献2：特開2014-170931号公報
特許文献3：国際公開第2015/012151号
特許文献4：国際公開第2015/037564号

発明の開示

- [0012] 反射型マスクの製造工程において、吸収体パターンを形成する際には、レジストパターン又はエッチングマスクパターンを介して吸収体膜をエッチングによって加工する。吸収体膜を設計通りの形状に加工するためには、吸収体膜に対して若干のオーバーエッチングを行う必要がある。オーバーエッチングの際には、吸収体膜の下の多層反射膜も、エッチングによるダメージを受ける。多層反射膜がエッチングによってダメージを受けることを防止するために、吸収体膜と多層反射膜の間に保護膜が設けられる。したがって、保護膜は、吸収体膜のエッチングに用いられるエッチングガスに対して高い耐性を有することが求められる。
- [0013] 吸収体膜のエッチングガスに対して高い耐性を有する保護膜の材料として、例えば Ru 又は RuNb が用いられている。吸収体膜の上に形成されるエッチングマスク膜が Cr 系の材料である場合、エッチングマスク膜を剥離するために、塩素ガス及び酸素ガスの混合ガスがエッチングガスとして用いられる。Ru 及び RuNb の保護膜は、酸素ガスを含む混合ガスに対する耐性が低い。そのため、エッチングマスク膜を剥離する際に、保護膜の下に形成された多層反射膜がダメージを受ける可能性がある。また、エッチングマスク膜を剥離する際にダメージを受けた保護膜は、その後の吸収体パターンの修正工程における耐性が十分ではなくなってしまう可能性がある。
- [0014] また、EUVリソグラフィーでは、EUV露光によって反射型マスクにカ

ーボン膜が堆積するといった露光コンタミネーションが生じることが知られている。これを抑制するために、近年、露光中の雰囲気の水素ガスを導入する技術が取り入れられている。本発明者らは、露光中の雰囲気の水素ガスを導入した場合に、吸収体膜が保護膜の表面から浮き上がって剥がれる現象が発生することを発見した。さらに、保護膜が多層反射膜の表面から浮き上がって剥がれる現象が発生することを発見した（以下、このような膜剥がれの現象を、「ブリストア」と呼ぶ。）。特に、吸収体膜がTaを含む材料である場合には、Taは水素を吸着しやすいため、このような現象が顕著に発生することを発見した。したがって、保護膜においては、ブリストアの問題を解決することも求められる。

[0015] そこで、本発明は、吸収体膜及び／又はエッチングマスク膜のエッチングに用いられるエッチングガスに対する耐性が高く、かつ、ブリストアの発生を抑制することのできる多層反射膜付き基板、反射型マスクブランク、反射型マスク、及び半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

[0016] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

[0017] （構成1）

基板と、該基板の上に設けられた多層反射膜と、該多層反射膜の上に設けられた保護膜とを有する多層反射膜付き基板であって、

前記保護膜は、ルテニウム（Ru）と、ロジウム（Rh）と、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）、ニオブ（Nb）、バナジウム（V）、及びハフニウム（Hf）から選択される少なくとも1つの添加元素とを含むことを特徴とする多層反射膜付き基板。

[0018] （構成2）

前記ロジウム（Rh）の含有量は、15原子%以上50原子%以下であることを特徴とする構成1に記載の多層反射膜付き基板。

[0019] （構成3）

前記添加元素の含有量は、1原子%以上20原子%以下であることを特徴とする構成1又は構成2に記載の多層反射膜付き基板。

[0020] (構成4)

前記添加元素は、チタン (Ti) であり、

前記Tiの含有量は、1原子%以上10原子%以下であることを特徴とする構成3に記載の多層反射膜付き基板。

[0021] (構成5)

前記添加元素は、ジルコニウム (Zr) であり、

前記Zrの含有量は、1原子%以上10原子%以下であることを特徴とする構成3に記載の多層反射膜付き基板。

[0022] (構成6)

前記保護膜は、前記多層反射膜と接する側にケイ素 (Si) を含むSi材料層を含むことを特徴とする構成1乃至5の何れかに記載の多層反射膜付き基板。

[0023] (構成7)

構成1乃至6の何れかに記載の多層反射膜付き基板の前記保護膜の上に、吸収体膜を備えることを特徴とする反射型マスクブランク。

[0024] (構成8)

構成7に記載の反射型マスクブランクの前記吸収体膜をパターンニングした吸収体パターンを備えることを特徴とする反射型マスク。

[0025] (構成9)

構成8に記載の反射型マスクを用いて、露光装置を使用したリソグラフィプロセスを行い、被転写体に転写パターンを形成する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

[0026] 本発明によれば、吸収体膜及び／又はエッチングマスク膜のエッチングに用いられるエッチングガスに対する耐性が高く、かつ、ブリストアの発生を抑制することのできる多層反射膜付き基板、反射型マスクブランク、反射型マスク、及び半導体装置の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本実施形態の多層反射膜付き基板の一例を示す断面模式図である。

[図2]本実施形態の多層反射膜付き基板の別の例を示す断面模式図である。

[図3]本実施形態の反射型マスクブランクの一例を示す断面模式図である。

[図4]本実施形態の反射型マスクブランクの別の例を示す断面模式図である。

[図5A-E]反射型マスクの製造方法の一例を示す模式図である。

[図6]パターン転写装置を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら具体的に説明する。なお、以下の実施形態は、本発明を具体的に説明するための形態であって、本発明をその範囲内に限定するものではない。

[0029] 図1は、本実施形態の多層反射膜付き基板100の一例を示す断面模式図である。図1に示す多層反射膜付き基板100は、基板10と、基板10の上に形成された多層反射膜12と、多層反射膜12の上に形成された保護膜14とを含む。基板10の裏面（多層反射膜12が形成された側と反対側の面）には、静電チャック用の裏面導電膜22が形成されてもよい。

[0030] なお、本明細書において、基板や膜の「上に」とは、その基板や膜の上面に接触する場合だけでなく、その基板や膜の上面に接触しない場合も含む。すなわち、基板や膜の「上に」とは、その基板や膜の上方に新たな膜が形成される場合や、その基板や膜との間に他の膜が介在している場合等を含む。また、「上に」とは、必ずしも鉛直方向における上側を意味するものではない。「上に」とは、基板や膜などの相対的な位置関係を示しているに過ぎない。

[0031] <基板>

基板10は、EUV光による露光時の熱による転写パターンの歪みを防止するため、 $0 \pm 5 \text{ ppb} / ^\circ\text{C}$ の範囲内の低熱膨張係数を有するものが好ましく用いられる。この範囲の低熱膨張係数を有する素材としては、例えば、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系ガラス、多成分系ガラスセラミックス等を用いることができる。

[0032] 基板10の転写パターン（後述の吸収体パターン）が形成される側の主表

面は、平坦度を高めるために加工されることが好ましい。基板10の主表面の平坦度を高めることによって、パターンの位置精度や転写精度を高めることができる。例えば、EUV露光の場合、基板10の転写パターンが形成される側の主表面の132mm×132mmの領域において、平坦度が0.1μm以下であることが好ましく、更に好ましくは0.05μm以下、特に好ましくは0.03μm以下である。また、転写パターンが形成される側と反対側の主表面（裏面）は、露光装置に静電チャックによって固定される面である。裏面の142mm×142mmの領域において、平坦度が0.1μm以下、更に好ましくは0.05μm以下、特に好ましくは0.03μm以下である。なお、本明細書において平坦度は、TIR (Total Indicated Reading) で示される表面の反り（変形量）を表す値である。具体的には、平坦度は、基板表面を基準として最小二乗法で定められる平面を焦平面とし、この焦平面より上にある基板表面の最も高い位置と、焦平面より下にある基板表面の最も低い位置との高低差の絶対値である。

[0033] EUV露光の場合、基板10の転写パターンが形成される側の主表面の表面粗さは、二乗平均平方根粗さ(Rq)で0.1nm以下であることが好ましい。なお表面粗さは、原子間力顕微鏡で測定することができる。

[0034] 基板10は、その上に形成される膜（多層反射膜12など）の膜応力による変形を防止するために、高い剛性を有していることが好ましい。特に、65GPa以上の高いヤング率を有していることが好ましい。

[0035] <多層反射膜>

多層反射膜12は、屈折率の異なる元素を主成分とする複数の層が周期的に積層された構成を有している。一般的に、多層反射膜12は、高屈折率材料である軽元素又はその化合物の薄膜（高屈折率層）と、低屈折率材料である重元素又はその化合物の薄膜（低屈折率層）とが交互に40～60周期程度積層された多層膜からなる。多層反射膜12を形成するために、基板10側から高屈折率層と低屈折率層をこの順に複数周期積層してもよい。この場合、1つの（高屈折率層／低屈折率層）の積層構造が、1周期となる。

- [0036] なお、多層反射膜12の最上層、すなわち多層反射膜12の基板10と反対側の表面層は、高屈折率層であることが好ましい。基板10側から高屈折率層と低屈折率層をこの順に積層する場合は、最上層が低屈折率層となる。しかし、低屈折率層が多層反射膜12の表面である場合、低屈折率層が容易に酸化されることで多層反射膜の表面の反射率が減少してしまう。その場合には、その低屈折率層の上に高屈折率層を形成することが好ましい。一方、基板10側から低屈折率層と高屈折率層をこの順に積層する場合は、最上層が高屈折率層となる。その場合は、最上層の高屈折率層が、多層反射膜12の表面となる。
- [0037] 本実施形態において、高屈折率層は、Siを含む層であってもよい。高屈折率層は、Si単体を含んでもよく、Si化合物を含んでもよい。Si化合物は、Siと、B、C、N、O及びH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。Siを含む層を高屈折率層として使用することによって、EUV光の反射率に優れた多層反射膜が得られる。
- [0038] 本実施形態において、低屈折率層は、Mo、Ru、Rh、及びPtからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む層、又は、Mo、Ru、Rh、及びPtからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む合金を含む層であってもよい。
- [0039] 例えば、波長13~14nmのEUV光のための多層反射膜12としては、好ましくは、Mo膜とSi膜を交互に40~60周期程度積層したMo/Si多層膜を用いることができる。その他に、EUV光の領域で使用される多層反射膜として、例えば、Ru/Si周期多層膜、Mo/Be周期多層膜、Mo化合物/Si化合物周期多層膜、Si/Nb周期多層膜、Si/Mo/Ru周期多層膜、Si/Mo/Ru/Mo周期多層膜、及びSi/Ru/Mo/Ru周期多層膜などを用いることができる。露光波長を考慮して、多層反射膜の材料を選択することができる。
- [0040] このような多層反射膜12の単独での反射率は、例えば65%以上である。多層反射膜12の反射率の上限は、例えば73%である。なお、多層反射

膜12に含まれる層の厚み及び周期は、ブラッグの法則を満たすように選択することができる。

[0041] 多層反射膜12は、公知の方法によって形成できる。多層反射膜12は、例えば、イオンビームスパッタ法により形成できる。

[0042] 例えば、多層反射膜12がMo/Si多層膜である場合、イオンビームスパッタ法により、Moターゲットを用いて、厚さ3nm程度のMo膜を基板10の上に形成する。次に、Siターゲットを用いて、厚さ4nm程度のSi膜を形成する。このような操作を繰り返すことによって、Mo/Si膜が40～60周期積層した多層反射膜12を形成することができる。このとき、多層反射膜12の基板10と反対側の表面層は、Siを含む層(Si膜)である。1周期のMo/Si膜の厚みは、7nmとなる。

[0043] <保護膜>

後述する反射型マスク200の製造工程におけるドライエッチング及び洗浄から多層反射膜12を保護するために、多層反射膜12の上に、又は多層反射膜12の表面に接するように保護膜14を形成することができる。また、保護膜14は、電子線(EB)を用いた転写パターンの黒欠陥修正の際に、多層反射膜12を保護する機能も有している。多層反射膜12の上に保護膜14が形成されることにより、反射型マスク200を製造する際が多層反射膜12の表面へのダメージを抑制することができる。その結果、多層反射膜12のEUV光に対する反射率特性が良好となる。

[0044] 保護膜14は、公知の方法を用いて成膜することが可能である。保護膜14の成膜方法として、例えば、イオンビームスパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、反応性スパッタリング法、気相成長法(CVD)、及び真空蒸着法が挙げられる。保護膜14は、多層反射膜12の成膜後に、イオンビームスパッタリング法によって連続的に成膜してもよい。

[0045] 本実施形態の多層反射膜付き基板100において、保護膜14は、ルテニウム(Ru)と、ロジウム(Rh)と、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)、ニオブ(Nb)、バナジウム(V)、及びハフ

ニウム（Hf）から選択される少なくとも1つの添加元素とを含む。

[0046] 保護膜14がルテニウム（Ru）とロジウム（Rh）を含むことによって、保護膜14の塩素系ガス及び酸素ガスの混合ガスに対するエッチング耐性、塩素系ガスに対するエッチング耐性、フッ素系ガスに対するエッチング耐性及び硫酸過水（SPM）による洗浄耐性が向上する。保護膜14中のRhの含有量が少なすぎると添加の効果が得られない。保護膜14中のRhの含有量が多すぎると保護膜14のEUV光に対する消衰係数kが高くなるので、反射型マスク200の反射率が低下する。そのため、保護膜14中のRhの含有量は、15原子%以上50原子%以下であることが好ましく、20原子%以上40原子%以下であることがより好ましい。

[0047] 保護膜14が、ルテニウム（Ru）と、ロジウム（Rh）と、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）、ニオブ（Nb）、バナジウム（V）、及びハフニウム（Hf）から選択される少なくとも1つの添加元素を含むことによって、保護膜14と多層反射膜12との密着性が向上する。そのため、保護膜14と多層反射膜12との間にブリストーが発生することを抑制することができる。また、保護膜14と後述する吸収体膜24との密着性が向上するため、保護膜14と多層反射膜12との間にブリストーが発生することを防止することができる。このような効果を得るために、保護膜14中の添加元素の含有量は、1原子%以上20原子%以下であることが好ましい。

[0048] 保護膜14が添加元素としてチタン（Ti）を含む場合（例えばRuRhTi膜の場合）、保護膜14中のTiの含有量は、1原子%以上であることが好ましく、2原子%以上であることがより好ましい。また、Tiの含有量は、10原子%以下であることが好ましく、7原子%以下であることがより好ましい。

[0049] 保護膜14が添加元素としてジルコニウム（Zr）を含む場合（例えばRuRhZr膜の場合）、保護膜14中のZrの含有量は、1原子%以上であることが好ましく、2原子%以上であることがより好ましい。また、Zrの

含有量は、10原子%以下であることが好ましく、7原子%以下であることがより好ましい。

[0050] 保護膜14が、添加元素としてイットリウム(Y)を含む場合(例えばRuRhY膜の場合)、保護膜14中のYの含有量は、1原子%以上であることが好ましく、2原子%以上であることがより好ましい。また、Yの含有量は、10原子%以下であることが好ましく、7原子%以下であることがより好ましい。

[0051] 保護膜14が、添加元素としてニオブ(Nb)を含む場合(例えばRuRhNb膜の場合)、保護膜14中のNbの含有量は、1原子%以上であることが好ましく、2原子%以上であることがより好ましい。また、Nbの含有量は、20原子%以下であることが好ましく、15原子%以下であることがより好ましい。

[0052] 保護膜14が、添加元素としてバナジウム(V)を含む場合(例えばRuRhV膜の場合)、保護膜14中のVの含有量は、1原子%以上であることが好ましく、2原子%以上であることがより好ましい。また、Vの含有量は、10原子%以下であることが好ましく、7原子%以下であることがより好ましい。

[0053] 保護膜14が、添加元素としてハフニウム(Hf)を含む場合(例えばRuRhHf膜の場合)、保護膜14中のHfの含有量は、1原子%以上であることが好ましく、2原子%以上であることがより好ましい。また、Hfの含有量は、7原子%以下であることが好ましく、5原子%以下であることがより好ましい。

[0054] 図2は、本実施形態の多層反射膜付き基板100の別の例を示す断面模式図である。図2に示すように、保護膜14は、多層反射膜12と接する側にケイ素(Si)を含むSi材料層16を含んでもよい。すなわち、保護膜14は、多層反射膜12と接する側のSi材料層16と、Si材料層16の上に形成されたRuRh系層18とを含んでもよい。RuRh系層18は、上述した保護膜14と同様に、ルテニウム(Ru)と、ロジウム(Rh)と、

チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、イットリウム (Y)、ニオブ (Nb)、バナジウム (V)、及びハフニウム (Hf) から選択される少なくとも1つの添加元素を含む層である。Si材料層16は、ケイ素 (Si) を含む材料からなる層である。Si材料層16は、例えば、ケイ素 (Si)、酸化ケイ素 (SiO、SiO₂、Si₃O₂等のSi_xO_y (x、yは1以上の整数))、窒化ケイ素 (SiN、Si₃N₄等のSi_xN_y (x、yは1以上の整数))、及び酸化窒化ケイ素 (SiON等のSi_xO_yN_z (x、y、zは1以上の整数)) から選択される少なくとも1つの材料を含む。Si材料層16は、多層反射膜12がMo/Si多層膜であって、基板10側からMo膜とSi膜とがこの順に積層された場合に、多層反射膜12の最上層として設けられる高屈折率層であるSi膜であってもよい。

[0055] 本実施形態の多層反射膜付き基板100において、Si材料層16は、第1の希ガス元素を含み、RuRh系層18は、第1の希ガス元素とは異なる第2の希ガス元素を含んでもよい。第1の希ガス元素及び第2の希ガス元素は、それぞれ、1種の希ガス元素でもよく、2種以上の希ガス元素でもよい。第1の希ガス元素及び第2の希ガス元素が「異なる」とは、第1の希ガス元素に含まれる少なくとも1種の希ガス元素が、第2の希ガス元素に含まれる少なくとも1種の希ガス元素と異なることを意味する。

[0056] 第1の希ガス元素及び第2の希ガス元素は、それぞれ、ヘリウム (He)、ネオン (Ne)、アルゴン (Ar)、クリプトン (Kr)、及びキセノン (Xe) から選ばれる少なくとも1種の希ガス元素を含む。第1の希ガス元素及び第2の希ガス元素は、好ましくは、アルゴン (Ar)、クリプトン (Kr)、及びキセノン (Xe) から選ばれる少なくとも1種の希ガス元素を含む。

[0057] 第2の希ガス元素は、第1の希ガス元素よりも原子量が小さくてもよい。ここでいう「小さい」とは、第2の希ガス元素に含まれる少なくとも1種の希ガス元素の原子量が、第1の希ガス元素に含まれる少なくとも1種の希ガス元素の原子量よりも小さいことを意味する。例えば、第1の希ガス元素が

クリプトン (K r) であり、第2の希ガス元素はアルゴン (A r) である場合には、このような条件を満たす。

[0058] また、第2の希ガス元素は、第1の希ガス元素よりも原子量が大きくてもよい。ここでいう「大きい」とは、第2の希ガス元素に含まれる少なくとも1種の希ガス元素の原子量が、第1の希ガス元素に含まれる少なくとも1種の希ガス元素の原子量よりも大きいことを意味する。例えば、第1の希ガス元素はアルゴン (A r) 又はクリプトン (K r) であり、第2の希ガス元素はキセノン (X e) である場合には、このような条件を満たす。また、第1の希ガス元素はアルゴン (A r) 及びクリプトン (K r) であり、第2の希ガス元素はアルゴン (A r) 及びキセノン (X e) である場合には、このような条件を満たす。

[0059] 多層反射膜12、S i材料層16、及びR u R h系層18は、同じ方法によって成膜してもよく、異なる方法によって成膜してもよい。例えば、多層反射膜12及びS i材料層16をイオンビームスパッタリング法によって連続的に成膜した後、R u R h系層18をマグネトロンスパッタリング法によって成膜してもよい。また、多層反射膜12からR u R h系層18までをイオンビームスパッタリング法によって連続的に成膜してもよい。

[0060] ルテニウム (R u)、ロジウム (R h) 及び添加元素を含む保護膜14 (保護膜14がS i材料層16及びR u R h系層18を含む場合には、R u R h系層18) は、単層としてもよく、多層膜としてもよく、傾斜膜としてもよい。保護膜14 (R u R h系層18) を多層膜とする場合には、添加元素層とR u R h層とを交互に積層して4層から10層の多層膜とすることができる。この場合、最下層を添加元素層とし、最上層をR u R h層とすることが好ましい。また、保護膜14 (R u R h系層18) を傾斜膜とする場合には、保護膜14 (R u R h系層18) の多層反射膜12側において添加元素の含有量が多く、吸収体膜24側における添加元素の含有量が少ない構成とすることが好ましい。また、保護膜14 (R u R h系層18) を傾斜膜とする場合には、保護膜14 (R u R h系層18) の多層反射膜12側において

R hの含有量が少なく、吸収体膜24側におけるR hの含有量が多い構成とすることが好ましい。

[0061] 図3は、本実施形態の反射型マスクブランク110の一例を示す断面模式図である。図3に示す反射型マスクブランク110は、上述の多層反射膜付き基板100の保護膜14の上に、EUV光を吸収するための吸収体膜24を有する。なお、反射型マスクブランク110は、吸収体膜24の上に、レジスト膜26などの他の薄膜をさらに有することができる。

[0062] 図4は、本実施形態の反射型マスクブランク110の別の例を示す断面模式図である。図4に示すように、反射型マスクブランク110は、吸収体膜24とレジスト膜26の間に、エッチングマスク膜28を有してもよい。

[0063] <吸収体膜>

本実施形態の反射型マスクブランク110の吸収体膜24は、保護膜14の上に形成される。吸収体膜24の基本的な機能は、EUV光を吸収することである。吸収体膜24は、EUV光の吸収を目的とした吸収体膜24であってもよいし、EUV光の位相差も考慮した位相シフト機能を有する吸収体膜24であっても良い。位相シフト機能を有する吸収体膜24とは、EUV光を吸収するとともに一部を反射させて位相をシフトさせるものである。すなわち、位相シフト機能を有する吸収体膜24がパターンニングされた反射型マスク200において、吸収体膜24が形成されている部分では、EUV光を吸収して減光しつつパターン転写に悪影響がないレベルで一部の光を反射させる。また、吸収体膜24が形成されていない領域（フィールド部）では、EUV光は、保護膜14を介して多層反射膜12で反射される。そのため、位相シフト機能を有する吸収体膜24からの反射光と、フィールド部からの反射光との間に所望の位相差が生ずる。位相シフト機能を有する吸収体膜24は、吸収体膜24からの反射光と、多層反射膜12からの反射光との位相差が170度から190度となるように形成されることが好ましい。180度近傍の反転した位相差の光同士がパターンエッジ部で干渉し合うことにより、投影光学像の像コントラストが向上する。その像コントラストの向上

に伴って解像度が上がり、露光量裕度、及び焦点裕度等の露光に関する各種裕度を大きくすることができる。

[0064] 吸収体膜24は単層の膜であってもよいし、複数の膜（例えば、下層吸収体膜及び上層吸収体膜）からなる多層膜であっても良い。単層膜の場合は、マスクブランク製造時の工程数を削減できるので、生産効率が向上する。多層膜の場合には、上層吸収体膜が、光を用いたマスクパターン欠陥検査時の反射防止膜になるように、その光学定数と膜厚を適当に設定することができる。このことにより、光を用いたマスクパターン欠陥検査時の検査感度が向上する。また、上層吸収体膜に酸化耐性が向上する酸素（O）及び窒素（N）等が添加された膜を用いると、経時安定性が向上する。このように、吸収体膜24を多層膜にすることによって、吸収体膜24に様々な機能を付加することが可能となる。吸収体膜24が位相シフト機能を有する場合には、多層膜にすることによって光学面での調整の範囲を大きくすることができるので、所望の反射率を得ることが容易になる。

[0065] 吸収体膜24の材料としては、EUV光を吸収する機能を有し、エッチング等により加工が可能（好ましくは塩素（Cl）系ガス及び／又はフッ素（F）系ガスのドライエッチングでエッチング可能）であり、保護膜14（RuRh系層18）に対してエッチング選択比が高い材料である限り、特に限定されない。そのような機能を有するものとして、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、白金（Pt）、金（Au）、イリジウム（Ir）、タングステン（W）、クロム（Cr）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）、スズ（Sn）、タンタル（Ta）、バナジウム（V）、ニッケル（Ni）、ハフニウム（Hf）、鉄（Fe）、銅（Cu）、テルル（Te）、亜鉛（Zn）、マグネシウム（Mg）、ゲルマニウム（Ge）、アルミニウム（Al）、ロジウム（Rh）、ルテニウム（Ru）、モリブデン（Mo）、ニオブ（Nb）、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）、及びケイ素（Si）から選ばれる少なくとも1つの金属、又はこれらの化合物を好ましく用いることができる。

[0066] 吸収体膜24は、DCスパッタリング法及びRFスパッタリング法などのマグネトロンスパッタリング法で形成することができる。例えば、タンタル化合物等の吸収体膜24は、タンタル及びホウ素を含むターゲットを用い、酸素又は窒素を添加したアルゴンガスを用いた反応性スパッタリング法により成膜することができる。

[0067] 吸収体膜24を形成するためのタンタル化合物は、Taと上述の金属との合金を含む。吸収体膜24がTaの合金の場合、平滑性及び平坦性の点から、吸収体膜24の結晶状態は、アモルファス状又は微結晶の構造であることが好ましい。吸収体膜24の表面が平滑又は平坦でない場合、吸収体パターン24aのエッジラフネスが大きくなり、パターンの寸法精度が悪くなることがある。吸収体膜24の好ましい表面粗さは、二乗平均平方根粗さ(Rms)で、0.5nm以下であり、より好ましくは0.4nm以下、さらに好ましくは0.3nm以下である。

[0068] 吸収体膜24を形成するためのタンタル化合物の例として、TaとBとを含む化合物、TaとNとを含む化合物、TaとOとNとを含む化合物、TaとBとを含み、さらにOとNの少なくともいずれかを含む化合物、TaとSiとを含む化合物、TaとSiとNとを含む化合物、TaとGeとを含む化合物、及びTaとGeとNとを含む化合物、等を挙げることができる。

[0069] Taは、EUV光の吸収係数が大きく、また、塩素系ガス又はフッ素系ガスで容易にドライエッチングすることが可能な材料である。そのため、Taは、加工性に優れた吸収体膜24の材料であるといえる。さらにTaにB、Si及び/又はGe等を加えることにより、アモルファス状の材料を容易に得ることができる。この結果、吸収体膜24の平滑性を向上させることができる。また、TaにN及び/又はOを加えれば、吸収体膜24の酸化に対する耐性が向上するため、経時的な安定性を向上させることができる。

[0070] <裏面導電膜>

基板100の第2主表面(多層反射膜12が形成された側と反対側の主表面)の上には、静電チャック用の裏面導電膜22が形成される。静電チャック

ク用として、裏面導電膜 22 に求められるシート抵抗は、通常 $100\ \Omega/\square$ (Ω/square) 以下である。裏面導電膜 22 は、例えば、クロム又はタンタル等の金属、又はそれらの合金のターゲットを使用した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によって形成することができる。裏面導電膜 22 の材料は、クロム (Cr) 又はタンタル (Ta) を含む材料であることが好ましい。例えば、裏面導電膜 22 の材料は、Cr に、ホウ素、窒素、酸素、及び炭素から選択される少なくとも一つを含有した Cr 化合物であることが好ましい。Cr 化合物としては、例えば、CrN、CrON、CrCN、CrCON、CrBN、CrBON、CrBCN 及び CrBOCN などを挙げることができる。また、裏面導電膜 22 の材料は、Ta (タンタル)、Ta を含有する合金、又はこれらのいずれかにホウ素、窒素、酸素、及び炭素の少なくとも一つを含有した Ta 化合物であることが好ましい。Ta 化合物としては、例えば、TaB、Ta₂N、TaO、TaON、TaCON、TaBN、TaBO、TaBON、TaBCON、TaHf、TaHO、TaHN、TaHON、TaHON、TaHCON、TaSi、TaSiO、TaSiN、TaSiONCON、TaSi、TaSiO、TaSiN、TaSiON、及び TaSiCON などを挙げることができる。

[0071] 裏面導電膜 22 の膜厚は、静電チャック用の膜として機能する限り特に限定されないが、通常 10 nm から 200 nm である。また、裏面導電膜 22 は、反射型マスクブランク 110 の第 2 主表面側の応力を調整する機能を有することが好ましい。すなわち、裏面導電膜 22 は、第 1 主表面に薄膜が形成されることによって生じる応力と、第 2 主表面の応力とのバランスをとることによって、反射型マスクブランク 110 が平坦となるように調整する機能を有することが好ましい。

[0072] <エッチングマスク膜>

吸収体膜 24 の上には、エッチングマスク膜 28 を形成してもよい。エッチングマスク膜 28 の材料としては、エッチングマスク膜 28 に対する吸収体膜 24 のエッチング選択比が高くなるような材料を用いることが好ましい

。エッチングマスク膜28に対する吸収体膜24のエッチング選択比は、1.5以上が好ましく、3以上が更に好ましい。

[0073] 本実施形態の反射型マスクブランク110は、吸収体膜24の上に、クロム(Cr)を含むエッチングマスク膜28を含むことが好ましい。吸収体膜24をフッ素系ガスでエッチングする場合には、エッチングマスク膜28の材料として、クロム又はクロム化合物を使用することが好ましい。クロム化合物の例としては、Crと、N、O、C及びHから選ばれる少なくとも一つの元素とを含む材料が挙げられる。エッチングマスク膜28は、CrN、CrO、CrC、CrON、CrOC、CrCN又はCrOCNを含むことがより好ましく、クロム及び酸素を含むCrO系膜(CrO膜、CrON膜、CrOC膜又はCrOCN膜)であることが更に好ましい。

[0074] 保護膜14を上述のルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)及び添加元素を含む構成とすることにより、クロム(Cr)を含むエッチングマスク膜28を塩素系ガス及び酸素ガスの混合ガスを用いたドライエッチングによって除去する際の、保護膜14へのダメージを抑制することができる。

[0075] 吸収体膜24を実質的に酸素を含まない塩素系ガスでエッチングする場合には、エッチングマスク膜28の材料として、ケイ素又はケイ素化合物を使用することが好ましい。ケイ素化合物の例として、Siと、N、O、C及びHから選ばれる少なくとも一つの元素とを含む材料、並びにケイ素及びケイ素化合物に金属を含む金属ケイ素(金属シリサイド)、及び金属ケイ素化合物(金属シリサイド化合物)などが挙げられる。金属ケイ素化合物の例としては、金属と、Siと、N、O、C及びHから選ばれる少なくとも一つの元素とを含む材料が挙げられる。

[0076] 保護膜14を上述のルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)及び添加元素を含む構成とすることにより、ケイ素を含むエッチングマスク膜28をフッ素系ガスを用いたドライエッチングによって除去する際の、保護膜14へのダメージを抑制することができる。

[0077] エッチングマスク膜28の膜厚は、パターンを精度よく吸収体膜24に形

成するために、3 nm以上であることが好ましい。また、エッチングマスク膜28の膜厚は、レジスト膜26の膜厚を薄くするために、15 nm以下であることが好ましい。

[0078] <反射型マスク>

本実施形態の反射型マスクブランク110を使用して、本実施形態の反射型マスク200を製造することができる。以下、反射型マスクの製造方法の例について説明する。

[0079] 図5A-Eは、反射型マスク200の製造方法の一例を示す模式図である。

[0080] 図5Aに示すように、まず、基板10と、基板10の上に形成された多層反射膜12と、多層反射膜12の上に形成された保護膜14と、保護膜14の上に形成された吸収体膜24とを有する反射型マスクブランク110を準備する(図5A)。つぎに、吸収体膜24の上に、レジスト膜26を形成する(図5B)。レジスト膜26に、電子線描画装置によってパターンを描画し、さらに現像・リンス工程を経ることによって、レジストパターン26aを形成する(図5C)。

[0081] レジストパターン26aをマスクとして、吸収体膜24をドライエッチングする。これにより、吸収体膜24のレジストパターン26aによって被覆されていない部分がエッチングされ、吸収体パターン24aが形成される(図5D)。

[0082] 吸収体膜24のエッチングガスとしては、例えば、フッ素系ガス及び／又は塩素系ガスを用いることができる。フッ素系ガスとしては、 CF_4 、 CHF_3 、 C_2F_6 、 C_3F_6 、 C_4F_6 、 C_4F_8 、 CH_2F_2 、 CH_3F 、 C_3F_8 、 SF_6 、及び F_2 等を用いることができる。塩素系ガスとしては、 Cl_2 、 $SiCl_4$ 、 $CHCl_3$ 、 CCl_4 、及び BCl_3 等を用いることができる。また、フッ素系ガス及び／又は塩素系ガスと、 O_2 とを所定の割合で含む混合ガスを用いることができる。これらのエッチングガスは、必要に応じて、更に、He及び／又はArなどの不活性ガスを含むことができる。

[0083] 吸収体パターン24aが形成された後、レジスト剥離液によりレジストパターン26aを除去する。レジストパターン26aを除去した後、酸性やアルカリ性の水溶液を用いたウェット洗浄工程を経ることによって、本実施形態の反射型マスク200が得られる（図5E）。

[0084] なお、吸収体膜24の上にエッチングマスク膜28が形成された反射型マスクブランク110を用いた場合には、レジストパターン26aをマスクとして用いてエッチングマスク膜28にパターン（エッチングマスクパターン）を形成した後、エッチングマスクパターンをマスクとして用いて吸収体膜24にパターンを形成する工程が追加される。

[0085] このようにして得られた反射型マスク200は、基板10の上に、多層反射膜12、保護膜14、及び吸収体パターン24aが積層された構成を有している。

[0086] 多層反射膜12（保護膜14を含む）が露出している領域30は、EUV光を反射する機能を有している。多層反射膜12（保護膜14を含む）が吸収体パターン24aによって覆われている領域32は、EUV光を吸収する機能を有している。本実施形態の反射型マスク200によれば、反射率が例えば2.5%以下になるような吸収体パターン24aの厚みを従来よりも薄くすることができるため、より微細なパターンを被転写体に転写することができる。

[0087] <半導体装置の製造方法>

本実施形態の反射型マスク200を使用したリソグラフィーにより、半導体基板上に転写パターンを形成することができる。この転写パターンは、反射型マスク200のパターンが転写された形状を有している。半導体基板上に反射型マスク200によって転写パターンを形成することによって、半導体装置を製造することができる。

[0088] 図6を用いて、レジスト付き半導体基板56にEUV光によってパターンを転写する方法について説明する。

[0089] 図6は、パターン転写装置50を示している。パターン転写装置50は、

レーザープラズマX線源52、反射型マスク200、及び、縮小光学系54等を備えている。縮小光学系54としては、X線反射ミラーが用いられている。

[0090] 反射型マスク200で反射されたパターンは、縮小光学系54により、通常1/4程度に縮小される。例えば、露光波長として13~14nmの波長帯を使用し、光路が真空中になるように予め設定する。このような条件で、レーザープラズマX線源52で発生したEUV光を、反射型マスク200に入射させる。反射型マスク200によって反射された光を、縮小光学系54を介して、レジスト付き半導体基板56上に転写する。

[0091] 反射型マスク200によって反射された光は、縮小光学系54に入射する。縮小光学系54に入射した光は、レジスト付き半導体基板56上のレジスト層に転写パターンを形成する。露光されたレジスト層を現像することによって、レジスト付き半導体基板56上にレジストパターンを形成することができる。レジストパターンをマスクとして半導体基板56をエッチングすることにより、半導体基板上に例えば所定の配線パターンを形成することができる。このような工程及びその他の必要な工程を経ることで、半導体装置が製造される。

実施例

[0092] 以下、実施例及び比較例について図面を参照しつつ説明する。

[0093] (多層反射膜付き基板100)

まず、第1主表面及び第2主表面が研磨された6025サイズ(約152mm×152mm×6.35mm)の基板10を準備した。この基板10は、低熱膨張ガラス(SiO₂-TiO₂系ガラス)からなる基板である。基板10の主表面は、粗研磨加工工程、精密研磨加工工程、局所加工工程、及びタッチ研磨加工工程によって研磨した。

[0094] 次に、基板10の主表面(第1主表面)上に、多層反射膜12を形成した。基板10上に形成される多層反射膜12は、波長13.5nmのEUV光に適した多層反射膜12とするために、MoとSiからなる周期多層反射膜

12とした。多層反射膜12は、MoターゲットとSiターゲットを使用し、プロセスガスとしてクリプトン(Kr)を用いたイオンビームスパッタリング法により、基板10上にMo膜及びSi膜を交互に積層して形成した。先ず、Si膜を4.2nmの厚みで成膜し、続いて、Mo膜を2.8nmの厚みで成膜した。これを1周期とし、同様にして40周期積層し、多層反射膜12を形成した。

[0095] 次に、多層反射膜12の上に、Si材料層16を形成した。多層反射膜12及びSi材料層16は、イオンビームスパッタリング法によって連続的に成膜した。Si材料層16は、Siターゲットを使用し、プロセスガスとしてクリプトン(Kr)を用いて、Si膜を4.0nmの厚みで成膜した。

[0096] 次に、Si材料層16の上に、RuRh系層18又はRu膜を形成した。RuRh系層18又はRu膜は、表1に示す組成のターゲットを使用し、Arガス雰囲気中で、マグネトロンスパッタリング法によって、表1に示す膜厚で成膜した。成膜した保護膜14の組成は、X線光電子分光法(XPS)により測定した。

[0097] 表1に、実施例及び比較例における、保護膜14(RuRh系層18又はRu膜)の組成及び膜厚を示す。

[0098] (反射型マスクブランク110)

上述の多層反射膜付き基板100を用いて、吸収体膜24を含む反射型マスクブランク110を製造した。以下、反射型マスクブランク110の製造方法について、説明する。

[0099] DCマグネトロンスパッタリング法により、多層反射膜付き基板100の保護膜14の上に、吸収体膜24を形成した。吸収体膜24は、吸収層であるTa₂N膜及び低反射層であるTa₂O膜の二層からなる積層膜の吸収体膜24とした。上述した多層反射膜付き基板100の保護膜14の表面に、DCマグネトロンスパッタリング法により、吸収層としてTa₂N膜を成膜した。このTa₂N膜は、Taターゲットに多層反射膜付き基板100を対向させ、Arガス及びN₂ガスの混合ガス雰囲気中で、反応性スパッタリング法により

成膜した。次に、TaN膜の上に、TaO膜（低反射層）を、DCマグネトロンスパッタリング法によって形成した。このTaO膜は、TaN膜と同様に、Taターゲットに多層反射膜付き基板100を対向させ、Ar及びO₂の混合ガス雰囲気中で、反応性スパッタリング法により成膜した。

[0100] TaN膜の組成（原子比率）は、Ta : N = 70 : 30であり、膜厚は48 nmであった。また、TaO膜の組成（原子比率）はTa : O = 35 : 65であり、膜厚は11 nmであった。

[0101] 次に、基板1の第2主表面（裏側主表面）に、CrNからなる裏面導電膜22をマグネトロンスパッタリング法（反応性スパッタリング法）により下記の条件にて形成した。

裏面導電膜22の形成条件：Crターゲット、ArとN₂の混合ガス雰囲気（Ar : 90原子%、N : 10原子%）、膜厚20 nm。

[0102] 以上のようにして、実施例1～6及び比較例1の反射型マスクブランク110を製造した。

[0103] （反射型マスク200）

次に、上述の反射型マスクブランク110を用いて、反射型マスク200を製造した。図5A-Eを参照して反射型マスク200の製造について説明する。

[0104] まず、図5Bに示されるように、反射型マスクブランク110の吸収体膜24の上に、レジスト膜26を形成した。そして、このレジスト膜26に回路パターン等の所望のパターンを描画（露光）し、さらに現像、リンスすることによって所定のレジストパターン26aを形成した（図5C）。次に、レジストパターン26aをマスクとして、吸収体膜24のTaO膜（低反射層）を、CF₄ガスを用いてドライエッチングし、引き続き、TaN膜を、Cl₂ガスを用いてドライエッチングすることで、吸収体パターン24aを形成した（図5D）。

[0105] その後、レジストパターン26aを酸素アッシングで剥離した。最後に純水（DIW）を用いたウェット洗浄を行って、実施例1～6及び比較例1の

反射型マスク 200 を製造した。

[0106] (実施例及び比較例の反射型マスク 200 の評価)

上述の実施例及び比較例の反射型マスク 200 について、吸収体膜 24 をエッチングする前後での反射率の変化を評価した。また、EUV 露光装置内に反射型マスク 200 をセットし、水素を含む雰囲気中で半導体基板上にパターンを転写した際のブリストア発生の有無を評価した。

[0107] 具体的には、多層反射膜付き基板 100 の保護膜 14 の表面に吸収体膜 24 を形成する前に、波長 13.5 nm の EUV 光に対する保護膜 14 の表面の反射率（エッチング前の反射率）を測定した。また、吸収体膜 24 をエッチングすることにより吸収体パターン 24 a を形成した後、吸収体パターン 24 a によって被覆されていない保護膜 14 の表面の反射率（エッチング後の反射率）を同様に測定した。表 1 に、保護膜 14 の表面のエッチング前後の反射率の変化（エッチング前の反射率と、エッチング後の反射率との差分の絶対値）を示す。

[0108] また、ブリストア発生の有無については、反射型マスク 200 を露光装置から取り出した後、反射型マスク 200 の断面を電子顕微鏡で観察することで確認した。任意の 10 箇所を観察し、ブリストアの発生が 1 つでも確認された場合には、ブリストアの発生が「有り」と判定した。

[0109] [表1]

	保護膜 (RuRh系層)		反射率変化	ブリストア発生の有無
	組成	膜厚 (nm)		
実施例 1	RuRhTi (70:25:5)	3.5	0.80	無し
実施例 2	RuRhTi (70:27:3)	3.5	0.70	無し
実施例 3	RuRhZr (70:25:5)	3.5	0.75	無し
実施例 4	RuRhZr (70:27:3)	3.5	0.65	無し
実施例 5	RuRhV (70:25:5)	3.5	0.75	無し
実施例 6	RuRhNb (60:20:20)	3.5	0.75	無し
比較例 1	Ru	2.5	0.85	有り

[0110] 表 1 に示す結果から分かる通り、実施例 1 ~ 6 の反射型マスク 200 は、

吸収体膜 24 のエッチング前後での反射率の変化が小さかった。また、反射型マスク 200 を露光装置内にセットして水素を含む雰囲気中で半導体基板上にパターンの転写を行った後であっても、保護膜 14 と吸収体パターン 24 a との間、及び、保護膜 14 と多層反射膜 12 との間にブリストアの発生は確認されなかった。

[0111] 比較例 1 の反射型マスク 200 は、吸収体膜 24 のエッチング前後での反射率の変化が小さかった。しかし、保護膜 14 と吸収体パターン 24 a との間、及び、保護膜 14 と多層反射膜 12 との間にブリストアの発生が確認された。

符号の説明

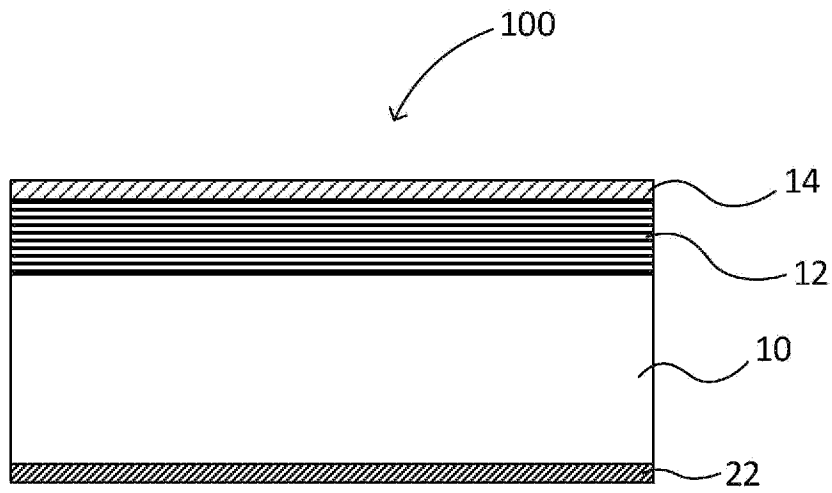
- [0112] 10 基板
12 多層反射膜
14 保護膜
16 Si 材料層
18 RuRh 系層
22 裏面導電膜
24 吸収体膜
26 レジスト膜
28 エッチングマスク膜
100 多層反射膜付き基板
110 反射型マスクブランク
200 反射型マスク

請求の範囲

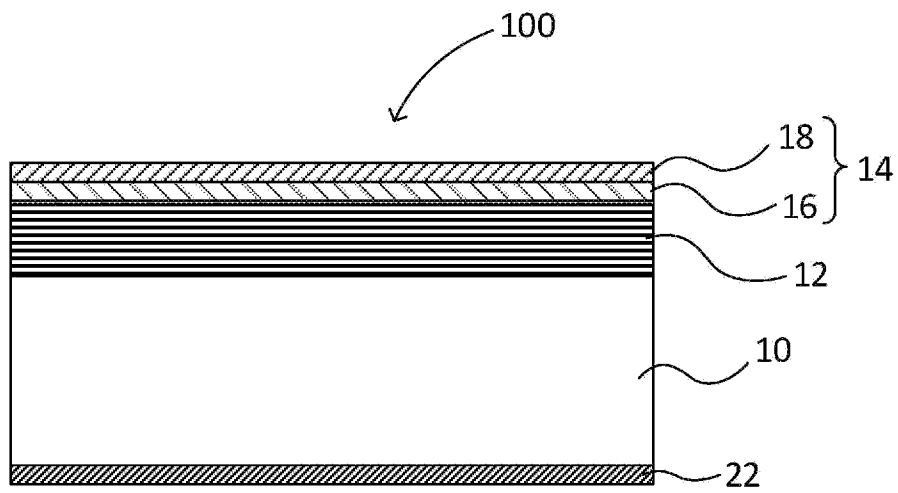
- [請求項1] 基板と、該基板の上に設けられた多層反射膜と、該多層反射膜の上に設けられた保護膜とを有する多層反射膜付き基板であって、
前記保護膜は、ルテニウム (Ru) と、ロジウム (Rh) と、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、イットリウム (Y)、ニオブ (Nb)、バナジウム (V)、及びハフニウム (Hf) から選択される少なくとも1つの添加元素とを含むことを特徴とする多層反射膜付き基板。
- [請求項2] 前記ロジウム (Rh) の含有量は、15原子%以上50原子%以下であることを特徴とする請求項1に記載の多層反射膜付き基板。
- [請求項3] 前記添加元素の含有量は、1原子%以上20原子%以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の多層反射膜付き基板。
- [請求項4] 前記添加元素は、チタン (Ti) であり、
前記Tiの含有量は、1原子%以上10原子%以下であることを特徴とする請求項3に記載の多層反射膜付き基板。
- [請求項5] 前記添加元素は、ジルコニウム (Zr) であり、
前記Zrの含有量は、1原子%以上10原子%以下であることを特徴とする請求項3に記載の多層反射膜付き基板。
- [請求項6] 前記保護膜は、前記多層反射膜と接する側にケイ素 (Si) を含むSi材料層を含むことを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項に記載の多層反射膜付き基板。
- [請求項7] 請求項1乃至6の何れか1項に記載の多層反射膜付き基板の前記保護膜の上に、吸収体膜を備えることを特徴とする反射型マスクブランク。
- [請求項8] 請求項7に記載の反射型マスクブランクの前記吸収体膜をパターンニングした吸収体パターンを備えることを特徴とする反射型マスク。
- [請求項9] 請求項8に記載の反射型マスクを用いて、露光装置を使用したリソグラフィプロセスを行い、被転写体に転写パターンを形成する工程を

有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

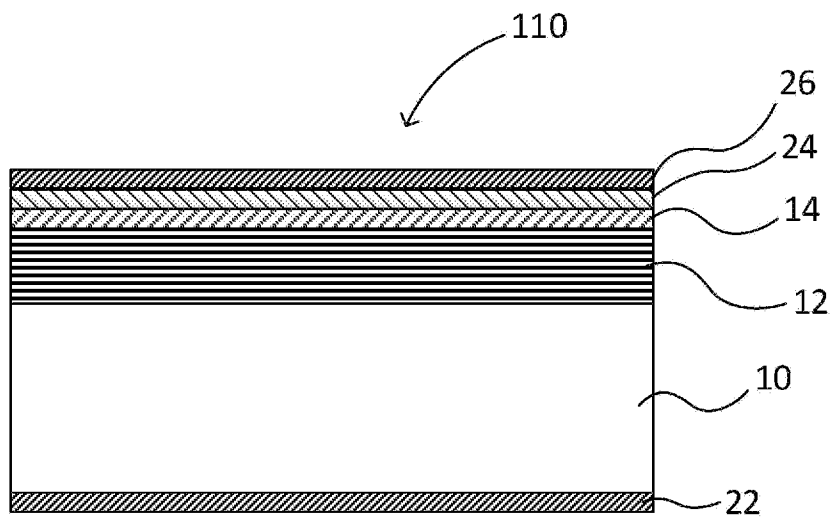
[図1]



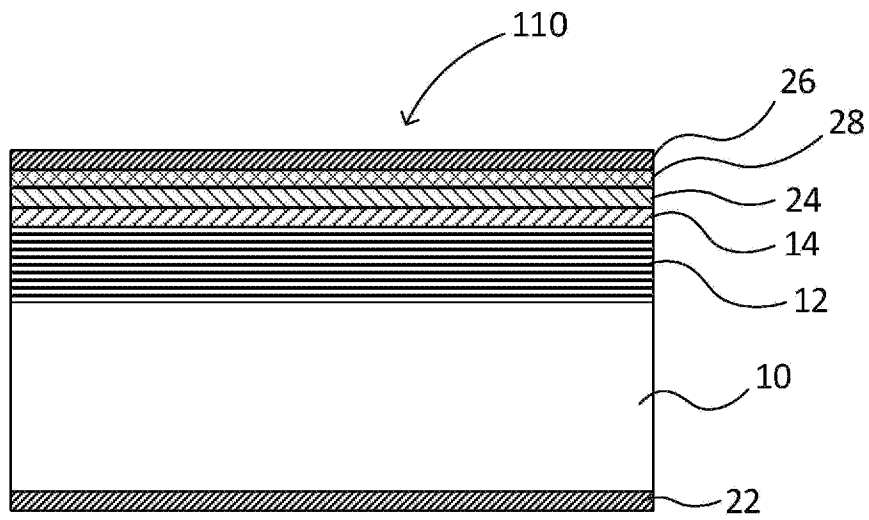
[図2]



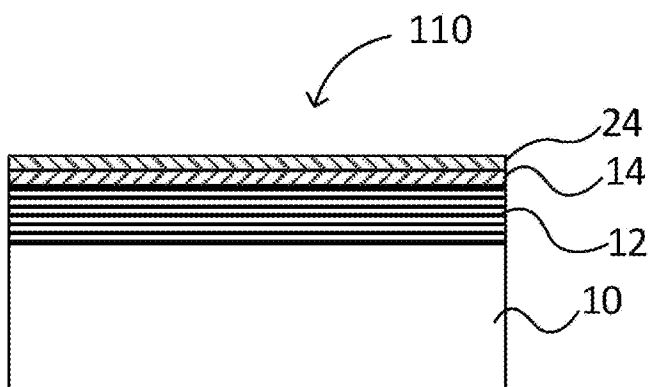
[図3]



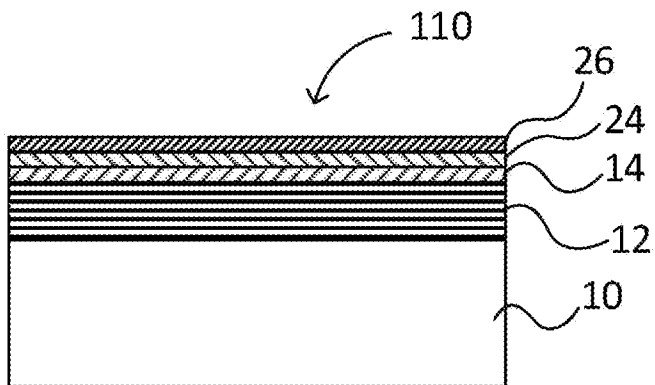
[図4]



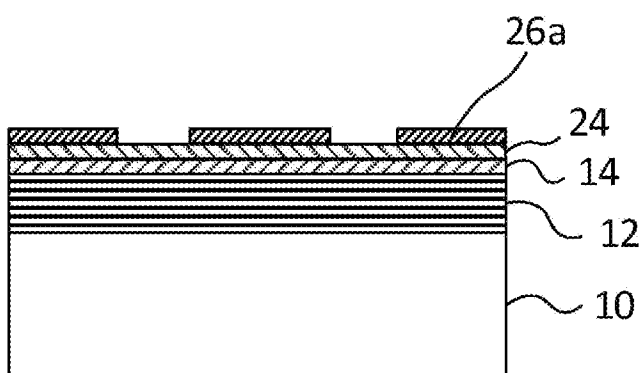
[図5A]



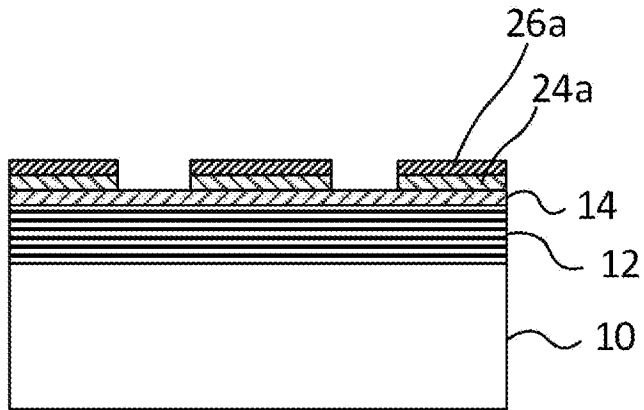
[図5B]



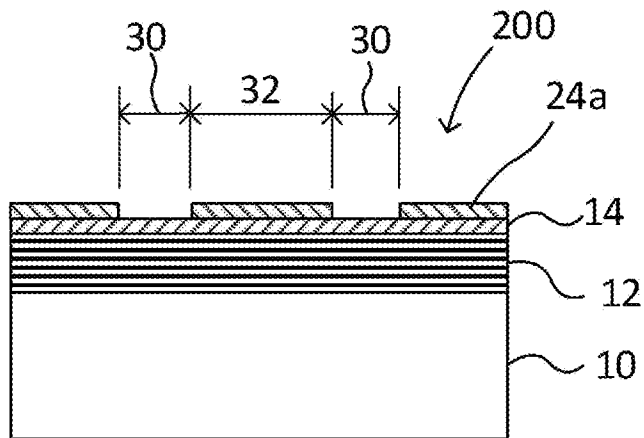
[図5C]



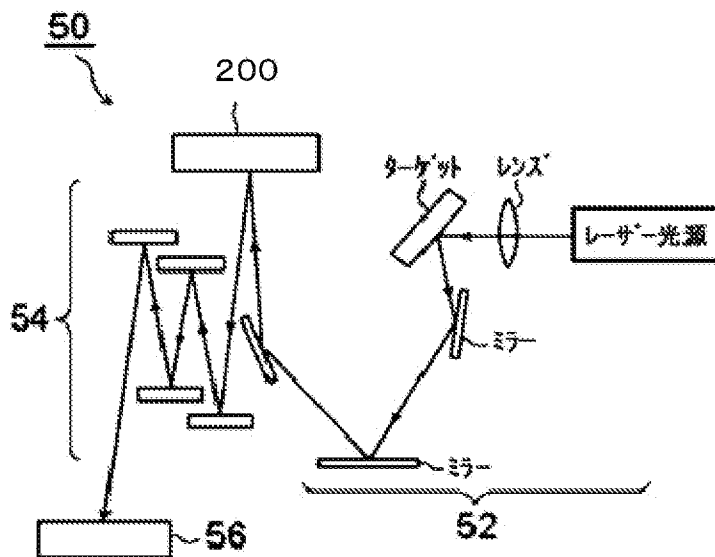
[図5D]



[図5E]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/011620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G03F1/24 (2012.01) i
FI: G03F1/24

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)

Int. Cl. G03F1/24

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 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
X	JP 2016-033956 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 10	1, 7-9
Y	March 2016, paragraphs [0002], [0022]-[0028], fig.	6-9
A	1, 2	2-5
Y	WO 2015/037564 A1 (HOYA CORP.) 19 March 2015,	6-9
A	paragraphs [0043], [0080], [0081], fig. 2	1-5
Y	WO 2015/012151 A1 (HOYA CORP.) 29 January 2015,	6-9
A	paragraphs [0050], [0063]-[0066], fig. 1, 2	1-5
A	JP 2014-170931 A (HOYA CORP.) 18 September 2014,	1-9
	paragraphs [0031], [0035], [0039], fig. 4	
A	JP 2006-332153 A (HOYA CORP.) 07 December 2006,	1-9
	paragraphs [0015], [0019]-[0023], fig. 1	

Further documents are listed in the continuation of Box C. 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 30.04.2021	Date of mailing of the international search report 18.05.2021
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 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/JP2021/011620

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-033956 A	10.03.2016	(Family: none)	
WO 2015/037564 A1	19.03.2015	US 2016/0202601 A1 paragraphs [0063], [0064], [0104]- [0106], fig. 2 KR 10-2016-0054458 A TW 201523120 A	
WO 2015/012151 A1	29.01.2015	US 2016/0147139 A1 paragraphs [0075], [0076], [0091]- [0095], fig. 1, 2 KR 10-2016-0034315 A TW 201513168 A	
JP 2014-170931 A	18.09.2014	(Family: none)	
JP 2006-332153 A	07.12.2006	US 2006/0270226 A1 paragraphs [0063], [0071]-[0087], fig. 1A-1D	

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 FI: G03F1/24										
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 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年									
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								
X	JP 2016-033956 A (凸版印刷株式会社) 10.03.2016 (2016 - 03 - 10) 段落[0002], [0022]-[0028], 図1-2	1, 7-9								
Y		6-9								
A		2-5								
Y	WO 2015/037564 A1 (HOYA株式会社) 19.03.2015 (2015 - 03 - 19) 段落[0043], [0080]-[0081], 図2	6-9								
A		1-5								
Y	WO 2015/012151 A1 (HOYA株式会社) 29.01.2015 (2015 - 01 - 29) 段落[0050], [0063]-[0066], 図1-2	6-9								
A		1-5								
A	JP 2014-170931 A (HOYA株式会社) 18.09.2014 (2014 - 09 - 18) 段落[0031], [0035], [0039], 図4	1-9								
A	JP 2006-332153 A (HOYA株式会社) 07.12.2006 (2006 - 12 - 07) 段落[0015], [0019]-[0023], 図1	1-9								
<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 30.04.2021	国際調査報告の発送日 18.05.2021									
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） 菅原 拓路 2G 4780 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/JP2021/011620

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-033956 A	10.03.2016	(ファミリーなし)	
WO 2015/037564 A1	19.03.2015	US 2016/0202601 A1 段落[0063]-[0064], [0104]-[0106], 図2 KR 10-2016-0054458 A TW 201523120 A	
WO 2015/012151 A1	29.01.2015	US 2016/0147139 A1 段落[0075]-[0076], [0091]-[0095], 図1-2 KR 10-2016-0034315 A TW 201513168 A	
JP 2014-170931 A	18.09.2014	(ファミリーなし)	
JP 2006-332153 A	07.12.2006	US 2006/0270226 A1 段落[0063], [0071]- [0087], 図1A-1D	