



(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 I879795 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：109129900

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/027 (2006.01)****G03F7/20 (2006.01)****G03F1/24 (2012.01)****C23C14/34 (2006.01)**

(30)優先權：2019/09/04 日本

2019-161217

(71)申請人：日商HOYA股份有限公司(日本)HOYA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：鈴木宏太 SUZUKI, KOTA (JP)；茶園佳代 CHAEN, KAYO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 102203906A

JP 2006-176819A

JP 2017-182057A

審查人員：黃淑萍

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：8 共 64 頁

(54)名稱

附多層反射膜之基板、反射型光罩基底及反射型光罩、以及半導體裝置之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種用以製造反射型光罩之附薄膜之基板，上述反射型光罩係即便反射型光罩基底等之附薄膜之基板之薄膜中含有雜質，亦至少不會對反射型光罩之性能帶來不良影響。

本發明之附薄膜之基板之特徵在於：其係具有基板、及設置於該基板之主表面之上之至少 1 個薄膜者，上述薄膜含有構成上述薄膜之母材料、及除上述母材料以外之微量材料，藉由飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS)，測定出從上述薄膜釋出之二次離子強度時之、薄膜中之至少一種上述微量材料之二次離子強度(I_2)相對於上述母材料之二次離子強度(I_1)的比率(I_2/I_1)大於 0 且為 0.300 以下。



I879795

【發明摘要】

【中文發明名稱】

附多層反射膜之基板、反射型光罩基底及反射型光罩、以及半導體裝置之製造方法

【中文】

本發明提供一種用以製造反射型光罩之附薄膜之基板，上述反射型光罩係即便反射型光罩基底等之附薄膜之基板之薄膜中含有雜質，亦至少不會對反射型光罩之性能帶來不良影響。

本發明之附薄膜之基板之特徵在於：其係具有基板、及設置於該基板之主表面之上之至少1個薄膜者，上述薄膜含有構成上述薄膜之母材料、及除上述母材料以外之微量材料，藉由飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS)，測定出從上述薄膜釋出之二次離子強度時之、薄膜中之至少一種上述微量材料之二次離子強度(I_2)相對於上述母材料之二次離子強度(I_1)的比率(I_2/I_1)大於0且為0.300以下。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

附多層反射膜之基板、反射型光罩基底及反射型光罩、以及半導體裝置之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種半導體裝置之製造等中使用之反射型光罩、以及用以製造反射型光罩之附多層反射膜之基板及反射型光罩基底。又，本發明係關於一種使用有上述反射型光罩之半導體裝置之製造方法。

【先前技術】

【0002】

近年來，於半導體產業中，伴隨半導體裝置之高積體化，開始需要超過先前之使用紫外光之光微影法之轉印極限的微細圖案。為了能夠形成此種微細圖案，EUV微影被認為較有希望，該EUV微影係使用極紫外線(Extreme Ultra Violet：以下稱為「EUV」)光之曝光技術。此處，所謂EUV光係指軟X射線區域或真空紫外線區域之波段之光，具體指波長為0.2～100 nm左右之光。業者提出了一種反射型光罩作為EUV微影中使用之轉印用光罩。反射型光罩具有：多層反射膜，其形成於基板之上，用於反射曝光之光；吸收體膜圖案，其形成於多層反射膜之上，係用於吸收曝光之光之圖案狀吸收體膜。

【0003】

反射型光罩係用反射型光罩基底製造而成，該反射型光罩基底具有基板、形成於該基板上之多層反射膜、及形成於多層反射膜上之吸收體

膜。吸收體膜圖案係藉由利用光微影法等形成吸收體膜之圖案而製造。

【0004】

根據近年來隨著圖案之微細化而實現之缺陷品質之提高、及對轉印用光罩要求之光學特性之觀點，用於製造反射型光罩基底之附多層反射膜之基板被要求具有更高之平滑性。多層反射膜係藉由於光罩基底用基板之表面上交替地積層高折射率層及低折射率層而形成。高折射率層及低折射率層通常藉由離子束濺鍍等濺鍍法形成。

【0005】

作為製造附多層反射膜之基板之技術，專利文獻1中記載如下：於基板上進行EUV微影用反射型光罩基底之多層反射膜的成膜時，一面使基板以其中心軸為中心旋轉，一面將基板之法線與入射至基板之濺鍍粒子所成之角度 α 之絕對值保持為 $35^\circ \leq \alpha \leq 80^\circ$ 而實施離子束濺鍍。

【0006】

專利文獻2中記載有一種用於對沈積腔室之沈積腔室防護罩進行塗佈之方法，該沈積腔室係用以於基板上沈積物質。具體而言，專利文獻2中記載有包括如下步驟之方法，上述步驟係指：a)提供具有準備好之表面之沈積防護罩；b)藉由具有大致100微米至大致250微米之厚度之不鏽鋼塗佈，對準備好之防護罩表面進行塗佈；c)將塗佈後之表面進行清洗，去除稀疏之粒子，提供利用不鏽鋼塗佈後之防護罩，上述不鏽鋼具有大致300微吋至大致800微吋之間之表面粗糙度、及尺寸處於大致1微米至大致5微米之間之粒子未達大致 0.1 個/ mm^2 之表面粒子密度，且不具有尺寸未達大致1微米之粒子。

【0007】

專利文獻3中記載有一種EUV微影(EUVL)用附反射層之基板之製造方法。具體而言，專利文獻3中所記載之製造方法內容如下，即具有：於基板上交替地使鉬(Mo)膜與矽(Si)膜成膜，而形成Mo/Si多層反射膜之工序；及於該多層反射膜上使鈦(Ru)膜或Ru化合物膜成膜作為保護層之工序。進而，專利文獻3中記載有如下內容：基於上述Si膜之成膜所使用之濺鍍靶(Si靶)之沖蝕區域，預測上述Ru膜或Ru化合物膜之成膜所使用之濺鍍靶(Ru靶或Ru化合物靶)之沖蝕區域及非沖蝕區域，對上述Ru靶或Ru化合物靶之上述經預測之非沖蝕區域實施表面粗化處理後，實施上述Ru膜或Ru化合物膜之成膜。

【0008】

[專利文獻1]日本專利特表2009-510711號公報

[專利文獻2]日本專利特開2013-174012號公報

[專利文獻3]日本專利特開2012-129520號公報

【發明內容】

【0009】

反射型光罩至少具有基板、用以反射曝光之光之多層反射膜、及用以吸收曝光之光之吸收體圖案。反射型光罩係藉由使反射型光罩基底之吸收體膜圖案化，形成吸收體圖案而製造。反射型光罩基底可具有基板、多層反射膜及吸收體膜，視需要可進而具有背面導電膜、保護膜及蝕刻遮罩膜等薄膜。再者，將於基板之主表面之上形成有選自多層反射膜、吸收體膜、背面導電膜、保護膜及蝕刻遮罩膜等中之至少1種薄膜者稱為附薄膜之基板。

【0010】

為了於基板之主表面之上使多層反射膜等薄膜成膜，一般使用濺鍍法。利用濺鍍法之成膜裝置係真空成膜裝置。即，利用濺鍍法之成膜係於內部抽真空之真空腔室內進行。真空成膜裝置中，無法避免真空腔室內之除基板以外之部分發生膜之附著。當附著於除基板以外之部分之膜剝落並附著於基板時，會導致產生缺陷。為了防止因附著之膜剝落而引起已成膜之薄膜產生缺陷，可於真空腔室內配置防護罩。為了防止附著於防護罩之表面之膜剝落而進行如下處理等，即對防護罩之表面進行噴砂、或於防護罩之表面形成熔射被膜。噴砂用粒子之材料及熔射被膜之材料多數情況下會選擇氧化鋁、氧化鈦及氧化釷等材料。

【0011】

另一方面，儘管如上所述對防護罩之表面進行了處理，但於基板上成膜之薄膜有時會含有源自防護罩等腔室內部材料之材料(微量材料)。認為其原因在於，防護罩等構成構件被曝露於進行薄膜之成膜時之電漿及離子束等中。薄膜中所含之微量材料之理想含量較佳為零。然而，根據上述理由，考慮到成本方面或生產效率，很難將源自真空成膜裝置之腔室內部材料之微量材料於薄膜中之含量設為零。薄膜中所含之雜質根據其物質種類，而有可能對反射型光罩基底及反射型光罩之特性、多層反射膜等之EUV反射率、蝕刻加工時之缺陷產生及反射型光罩之耐久性等帶來影響。

【0012】

再者，於使用濺鍍法以外之成膜方法進行薄膜之成膜時，亦考慮到如上所述，源自構成真空腔室之材料之微量雜質會混入反射型光罩基底及反射型光罩之薄膜。

【0013】

因此，本發明之目的在於提供一種即便反射型光罩基底及反射型光罩之薄膜中含有雜質，亦至少不會對反射型光罩之性能帶來不良影響之反射型光罩。又，本發明之目的在於提供一種用以製造上述反射型光罩之反射型光罩基底等之附薄膜之基板。進而，本發明之目的在於提供一種使用上述反射型光罩之半導體裝置之製造方法。

【0014】

為了解決上述問題，本發明具有以下構成。

【0015】

(構成1)

本發明之構成1係一種附薄膜之基板，其特徵在於具有基板、及設置於該基板之主表面之上之至少1個薄膜，

上述薄膜含有構成上述薄膜之母材料、及除上述母材料以外之微量材料，

藉由飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS)，測定出從上述薄膜釋出之二次離子強度時之、薄膜中之至少一種上述微量材料之二次離子強度(I_2)相對於上述母材料之二次離子強度(I_1)的比率(I_2/I_1)大於0且為0.300以下。

【0016】

(構成2)

本發明之構成2係如構成1之附薄膜之基板，其特徵在於：上述微量材料含有選自釔(Y)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鋁(Al)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、鐵(Fe)、鎳(Ni)及銅(Cu)中之至少1種元素。

【0017】

(構成3)

本發明之構成3係如構成1或2之附薄膜之基板，其特徵在於：上述薄膜係選自背面導電膜、多層反射膜、保護膜、吸收體膜及蝕刻遮罩膜中之至少一者。

【0018】

(構成4)

本發明之構成4係如構成3之附薄膜之基板，其特徵在於：上述薄膜為多層反射膜，上述母材料為鉬(Mo)。

【0019】

(構成5)

本發明之構成5係如構成3之附薄膜之基板，其特徵在於：上述薄膜係保護膜，上述母材料係鈦(Ru)。

【0020】

(構成6)

本發明之構成6係一種反射型光罩基底，其特徵在於：上述薄膜係選自多層反射膜及保護膜中之至少一者，且於如構成1至5中任一項之附薄膜之基板之上具有吸收體膜。

【0021】

(構成7)

本發明之構成7係一種反射型光罩，其特徵在於：具有如構成6之反射型光罩基底上之上述吸收體膜經圖案化後之吸收體圖案。

【0022】

(構成8)

本發明之構成8係一種半導體裝置之製造方法，其特徵在於包含如下工序：於具有發出EUV光之曝光光源之曝光裝置上設置如構成7之反射型光罩，將轉印圖案轉印至形成於被轉印基板上之抗蝕膜。

【0023】

根據本發明，可提供一種即便反射型光罩之薄膜中含有雜質，亦至少不會對反射型光罩之性能帶來不良影響之反射型光罩。又，根據本發明，可提供一種用以製造上述反射型光罩之反射型光罩基底等之附薄膜之基板。進而，本發明可提供一種使用上述反射型光罩之半導體裝置之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0024】

圖1係本實施形態之附多層反射膜之基板(附薄膜之基板)之一例的剖視模式圖。

圖2係本實施形態之附多層反射膜之基板(附薄膜之基板)之另一例的剖視模式圖。

圖3係本實施形態之附背面導電膜之基板(附薄膜之基板)之一例的剖視模式圖。

圖4係本實施形態之附多層反射膜之基板(附薄膜之基板)之又一例的剖視模式圖。

圖5係本實施形態之反射型光罩基底(附薄膜之基板)之一例的剖視模式圖。

圖6係本實施形態之反射型光罩基底(附薄膜之基板)之另一例的剖視模式圖。

圖7A-E係利用剖視模式圖示出本實施形態之反射型光罩之製造方法之工序圖。

圖8係離子束濺鍍裝置之內部構造之模式圖。

【實施方式】

【0025】

以下，參照圖式來具體地說明本發明之實施形態。再者，以下實施形態係用以具體地說明本發明之形態，並非將本發明限定於該範圍內。

【0026】

本實施形態係一種於光罩基底用基板(亦簡稱為「基板」)之兩個主表面中之至少一個主表面之上具備薄膜的附薄膜之基板。本實施形態之附薄膜之基板中所含之薄膜含有如以下所作說明之特定材料(母材料及微量材料)。本說明書中，有時將本實施形態中所使用之含有特定材料之薄膜稱為「特定薄膜」。

【0027】

圖1係表示作為本實施形態之附薄膜之基板120之一例的附多層反射膜之基板110之一例之模式圖。圖1所示之附多層反射膜之基板110具備多層反射膜5。圖1所示之例中，附多層反射膜之基板110之多層反射膜5為特定薄膜。

【0028】

圖2係表示作為本實施形態之附薄膜之基板120之另一例的附多層反射膜之基板110之一例之模式圖。圖2所示之附多層反射膜之基板110具備多層反射膜5及保護膜6。圖1所示之例中，附多層反射膜之基板110之多層反射膜5及/或保護膜6為特定薄膜。

【0029】

圖3係表示本實施形態之附薄膜之基板120(附背面導電膜之基板)之一例的模式圖。圖3所示之附薄膜之基板120具備背面導電膜2。圖3所示之例中，附薄膜之基板120之背面導電膜2為特定薄膜。

【0030】

圖4係表示作為本實施形態之附薄膜之基板120之一例的附多層反射膜之基板110之又一例的模式圖。圖4所示之附多層反射膜之基板110具備背面導電膜2、多層反射膜5及保護膜6。圖4所示之例中，背面導電膜2、多層反射膜5及保護膜6中之至少一者為特定薄膜。

【0031】

圖5係表示作為本實施形態之附薄膜之基板120之一例的反射型光罩基底100之一例之模式圖。圖5所示之反射型光罩基底100具備背面導電膜2、多層反射膜5、保護膜6及吸收體膜7。圖5所示之例中，背面導電膜2、多層反射膜5、保護膜6及吸收體膜7中之至少一者為特定薄膜。

【0032】

圖6係表示作為本實施形態之附薄膜之基板120之一例的反射型光罩基底100之另一例之模式圖。圖6所示之反射型光罩基底100具備背面導電膜2、多層反射膜5、保護膜6、吸收體膜7及蝕刻遮罩膜9。圖6所示之例中，背面導電膜2、多層反射膜5、保護膜6、吸收體膜7及蝕刻遮罩膜9中之至少一者為特定薄膜。

【0033】

本說明書中，所謂「附多層反射膜之基板110」係指於特定之基板1之上形成有多層反射膜5者。圖1及圖2中表示附多層反射膜之基板110之

剖視模式圖之一例。再者，「附多層反射膜之基板110」包含形成有除多層反射膜5以外之薄膜、例如保護膜6及/或背面導電膜2之基板。

【0034】

本說明書中，所謂「反射型光罩基底100」係指於附多層反射膜之基板110之多層反射膜5之上形成有吸收體膜7者。再者，「反射型光罩基底100」包含形成有蝕刻遮罩膜9及抗蝕膜8等其他薄膜之構造(參照圖6及圖7B)。

【0035】

本說明書中，有時將光罩基底用基板1之主表面中之形成有背面導電膜2之主表面稱為「背面側主表面」或「第2主表面」。又，本說明書中，有時將附背面導電膜之基板之未形成有背面導電膜2之主表面稱為「正面側主表面」(或「第1主表面」)。於光罩基底用基板1之正面側主表面之上，形成有將高折射率層與低折射率層交替地積層而成之多層反射膜5。

【0036】

本說明書中，所謂「光罩基底用基板1之主表面之上具備(具有)特定薄膜)」除包含意指特定薄膜與光罩基底用基板1之主表面相接地配置之情形以外，還包含意指光罩基底用基板1與特定薄膜之間具有其他膜之情形。關於除特定薄膜以外之膜亦相同。例如，所謂「膜A之上具有膜B」除包含意指以膜A與膜B直接相接之方式配置之情形以外，還意指膜A與膜B之間具有其他膜之情形。又，本說明書中，例如，所謂「膜A與膜B之表面相接地配置」意指膜A與膜B以直接相接之方式配置，其等之間未介隔其他膜。

【0037】

其次，對表示光罩基底用基板1之表面形態、及構成反射型光罩基底100等之薄膜之表面之表面形態的參數即表面粗糙度(Rms)進行說明。

【0038】

作為代表性之表面粗糙度之指標的Rms(Root means square，均方根)係均方根粗糙度，且係將從平均線至測定曲線之偏差之平方平均後之值的平方根。Rms由下式(1)表示。

【0039】

[數1]

$$Rms = \sqrt{\frac{1}{l} \int_l Z^2(x) dx} \quad \dots (1)$$

式(1)中，l為基準長度，Z為從平均線至測定曲線之高度。

【0040】

Rms一直以來都被用於管理光罩基底用基板1之表面粗糙度，可根據數值來掌握表面粗糙度。

【0041】

[附薄膜之基板120]

其次，對本實施形態之附薄膜之基板120、及特定薄膜進行說明。本實施形態之附薄膜之基板120於基板1之兩個主表面中之至少一個主表面之上具備特定薄膜。

【0042】

圖1至圖6中表示本實施形態之附薄膜之基板120之例。如上所述，亦將圖1及2所示之附薄膜之基板120稱為附多層反射膜之基板110。又，亦將圖3所示之附薄膜之基板120稱為附背面導電膜之基板。又，亦將圖5及圖6所示之附薄膜之基板120稱為反射型光罩基底100。

【0043】

關於本實施形態之附薄膜之基板120，形成於附薄膜之基板120之任意薄膜中之任一個薄膜為特定薄膜。特定薄膜較佳為選自背面導電膜2、多層反射膜5、保護膜6、吸收體膜7及蝕刻遮罩膜9中之至少一者。又，特定薄膜更佳為多層反射膜5及/或保護膜6。本實施形態中，由於特定薄膜係構成反射型光罩基底100時通常使用之薄膜(多層反射膜5及保護膜6等薄膜)，故可製造不會對反射型光罩200之性能帶來不良影響之反射型光罩200。

【0044】

[特定薄膜]

其次，對本實施形態之附薄膜之基板120之特定薄膜進行說明。本實施形態之附薄膜之基板120中所含之特定薄膜含有構成薄膜之母材料、及除母材料以外之微量材料。

【0045】

本說明書中，所謂「母材料(matrix material)」係指形成薄膜之材料中之主要材料，且係藉由飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS：Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)對薄膜進行測定時，對應於最高信號強度之材料。再者，TOF-SIMS之信號強度並非必須與藉由其他分析法測定出之薄膜中之含量成比例。例如，於包含Mo層與Si層之Mo/Si多層反射膜5之情形時，Mo及Si之原子比率於利用X射線光電子光譜法(XPS)之測定中為40原子%及60原子%左右，但當藉由下文敘述之測定條件之TOF-SIMS對Mo/Si多層反射膜5進行測定時，檢測出Mo之信號強度高於Si之信號強度。因此，本實施形態之Mo/Si多層反射膜5之母材

料為Mo。再者，有時將如上述說明之母材料稱為「構成薄膜之母材料」。

【0046】

本說明書中，所謂「微量材料(small-amount material)」係指薄膜中所含之除母材料以外之材料。更具體而言，可意指除母材料以外之材料，且薄膜中之含量於利用XPS之測定中為3原子%以下之材料(元素)。例如，於Mo/Si多層反射膜5之情形時，由於Si之原子比率為60原子%左右，故可意味著Si既非母材料亦非微量材料。

【0047】

先前，認為薄膜中所含之雜質會對該薄膜之性能造成不良影響。因此，努力使薄膜中所含之雜質之濃度變得極低(較理想為零)。本發明者等人發現，只要附薄膜之基板120之薄膜中所含之微量材料(雜質)之含量為特定之範圍以下，則不會對使用該附薄膜之基板120製造而成之反射型光罩200之性能帶來不良影響。又，本發明者等人發現，附薄膜之基板120之薄膜中所含之微量材料(雜質)為特定材料，於其含量為特定範圍以下之情形時，即便薄膜中存在微量材料(雜質)，亦不會對反射型光罩200之性能帶來不良影響，或使薄膜中存在微量材料(雜質)，因此可提高反射型光罩200之性能。本說明書中，可將即便存在於薄膜中亦不會帶來不良影響之雜質、或藉由存在於薄膜中而可提高反射型光罩200之性能之雜質稱為微量材料。微量材料之含量多數情況下極少，必須藉由感度較高之測定方法進行測定。具體而言，微量材料之含量可藉由以下說明之飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS)來決定。

【0048】

本實施形態中，為了評估相對於附薄膜之基板120之特定薄膜之母材

料之含量的微量材料之含量，可使用飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS)進行測定。具體而言，藉由利用TOF-SIMS測定從薄膜釋出之二次離子強度，可獲得薄膜中之至少一種微量材料之二次離子強度(I_2)相對於母材料之二次離子強度(I_1)的比率(I_2/I_1)。本實施形態中，特定薄膜之二次離子強度之比率(I_2/I_1)較佳為大於0，更佳為0.005以上。又，比率(I_2/I_1)較佳為0.300以下，更佳為0.250以下，進而較佳為0.200以下。

【0049】

用以測定特定薄膜之母材料之二次離子強度(I_1)及至少一種微量材料之二次離子強度(I_2)的飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS)之測定條件可如以下所示。

一次離子種	: Bi_3^{++}
一次加速電壓	: 30 kV
一次離子電流	: 3.0 nA
一次離子照射區域	: 一邊為200 μm 之四邊形之內側區域
二次離子測定範圍	: 0.5 ~ 3000 m/z

【0050】

此處，於藉由TOF-SIMS對測定對象之特定薄膜進行測定時，可藉由對特定薄膜之表面進行1~2 nm之離子蝕刻而測定二次離子強度。另一方面，於測定對象之特定薄膜之上積層有其他膜之情形時，藉由利用離子蝕刻去除其他膜而使特定薄膜露出，藉此可測定特定薄膜之二次離子強度。

【0051】

再者，特定薄膜中之微量材料之含量多數情況下極少。因此，藉由TOF-SIMS獲得之二次離子強度根據測定條件不同，容易產生差異。於使

用利用TOF-SIMS獲得之二次離子強度之比率(I_2/I_1)之情形時，可抑制由測定條件所致之差異。因此，藉由使用利用TOF-SIMS獲得之二次離子強度之比率(I_2/I_1)，可合理地規定不會對反射型光罩200之性能帶來不良影響或可提高反射型光罩200之性能的薄膜中之微量材料之存在量。

【0052】

再者，一般而言，特定薄膜中之微量材料(雜質)之含量之理想下限較佳為零。然而，實際上，藉由濺鍍法等進行特定薄膜之成膜時，防護罩等成膜室內部之構成構件會被曝露於電漿及離子束等中。因此，考慮到成本方面或生產效率，很難使源自腔室內部材料之微量材料於特定薄膜中之含量為零。因此，本實施形態中，設為包含如下程度之特定之微量材料，且將二次離子強度之比率(I_2/I_1)之下限設為大於0之值，上述程度係指即便存在於薄膜中亦不會帶來不良影響，或藉由存在於薄膜中而可提高反射型光罩200之性能。

【0053】

又，於二次離子強度之比率(I_2/I_1)大於0.300之情形時，有可能導致附薄膜之基板120之缺陷增加，而對附薄膜之基板120之性能造成不良影響。例如，於特定薄膜為多層反射膜及/或保護膜，且二次離子強度之比率(I_2/I_1)大於0.300之情形時，會有EUV光之反射率降低之情況，因而不佳。

【0054】

本實施形態之附薄膜之基板120之特定薄膜的微量材料較佳為含有選自鈮(Y)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鋁(Al)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、鐵(Fe)、鎳(Ni)及銅(Cu)中之至少1種元素。

【0055】

釔(Y)、鋯(Zr)及鈮(Nb)之波長13.5 nm處之消光係數k相對較低。因此，於例如多層反射膜5及/或保護膜6中含有該等微量材料之情形時，給多層反射膜5對EUV光之反射率造成之影響較少。又，藉由使特定薄膜中含有該等微量材料，可能會有助於提高特定薄膜之耐久性。尤其是，於微量材料為釔(Y)之情形時，特定薄膜之耐蝕刻性提高，因而較佳。再者，於使用如Y、Zr及Nb般之消光係數k較低之材料作為微量材料之情形時，微量材料之消光係數k較佳為未達0.01，更佳為0.005以下。

【0056】

又，鋁(Al)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、鐵(Fe)、鎳(Ni)及銅(Cu)之波長13.5 nm處之消光係數k相對較高。然而，於特定薄膜中所含之微量材料之含量如上所述為微量(二次離子強度之比率(I_2/I_1)為特定值以下)之情形時，給反射型光罩200對EUV光之反射率造成之影響較少。又，藉由使特定薄膜中含有該等微量材料，可能會縮小特定薄膜與其他薄膜等之界面處之應力差。又，於特定薄膜中含有該等微量材料之情形時，有阻礙特定薄膜之結晶化之傾向。因此，藉由使特定薄膜含有該等微量材料，可容易使特定薄膜之結晶構造非晶化。藉由使結晶構造非晶化，可減小特定薄膜之表面粗糙度。再者，於使用如Al、Ti、Cr、Fe、Ni及Cu般之消光係數k較高之材料作為微量材料之情形時，微量材料之消光係數k較佳為0.01以上。

【0057】

為了形成本實施形態之附薄膜之基板120的特定薄膜，可使用離子束濺鍍法、以及DC(Direct Current，直流)濺鍍法及RF(Radio Frequency，射頻)濺鍍法等磁控濺鍍法等。圖8中表示離子束濺鍍裝置500之內部構造

之模式圖之例。使用圖8對可用於本實施形態之特定薄膜之成膜的離子束濺鍍裝置500之一例進行說明。

【0058】

如圖8之模式圖所示，可用於本實施形態之離子束濺鍍裝置500具備大致矩形之真空腔室502。於真空腔室502之一短邊面(圖8之將下邊設為一邊之壁面。以下，為了方便說明，適當稱為「下側短邊面」)，經由保持器安裝桿504配設有基板保持器503。基板保持器503以可於保持有基板1之狀態下自轉，該基板1之詳細情況將於下文進行敘述。又，基板保持器503具備於角部設置有按壓銷518之上夾具517。基板1配置於基板保持器503上。基板1係藉由利用上夾具517之按壓銷518按壓基板1之主表面之角而被夾持。上夾具517具有保持基板保持器503及基板1之功能。進而，上夾具517具有抑制膜附著至基板1側面之功能(與下文敘述之防護罩519相同之功能)。根據按壓基板1而抑制發塵之觀點，上夾具517之材料較佳為絕緣性材料、例如樹脂製之材料。進而，樹脂中，硬度相對較高之材質尤佳，例如特佳為聚醯亞胺系樹脂。

【0059】

又，於真空腔室502之另一短邊面(圖8之將上邊設為一邊之壁面。以下，適當稱為「上側短邊面」)附近，以與基板保持器503對向之方式配設有俯視大致矩形之基台506。於基台506之一長邊側(包含一長邊之面)，配設第一濺鍍靶507。於基台506之另一長邊側(包含另一長邊之面)，配設第二濺鍍靶508。作為構成第一濺鍍靶507及第二濺鍍靶508之材料，可使用金屬、合金、非金屬或其等之化合物，以進行光罩基底上之特定薄膜之成膜。再者，於要成膜之薄膜為一種之情形時，可使用第一濺鍍靶507及第

二濺鍍靶508中之僅任一者。

【0060】

使用該離子束濺鍍裝置500，例如可形成將高折射率材料與低折射率材料交替地積層而成之多層反射膜5作為特定薄膜。於此情形時，作為構成第一濺鍍靶507之材料，可使用如矽(Si)之高折射率材料。又，作為構成第二濺鍍靶508之材料，可使用如鉬(Mo)般之低折射率材料。此處，以對第一濺鍍靶507使用Si材料，對第二濺鍍靶508使用Mo材料之情形為例，說明離子束濺鍍裝置500。又，由於在基台506之中心部配設有旋轉軸509，故基台506可與旋轉軸509一體旋轉。

【0061】

於真空腔室502之一長邊面(圖8之將左邊設為一邊之壁面。以下，適當稱為「左側長邊面」)，連接有排氣通路510，該排氣通路配設有真空泵511。又，於排氣通路510，開閉自如地設置有閥(未圖示)。

【0062】

於真空腔室502之另一長邊面(圖8之將右邊設為一邊之壁面。以下，適當稱為「右側長邊面」)，分別配設有用以測定真空腔室502內之壓力之壓力感測器512、及用以供給經離子化之粒子之離子源505。離子源505連接於電漿氣體供給機構(未圖示)。從該電漿氣體供給機構供給電漿氣體之離子粒子。於多層反射膜5為Mo/Si週期多層膜之情形時，作為離子粒子，可使用氬離子、氮離子或氫離子等惰性氣體之離子粒子。又，離子源505以與基台506對向之方式配設。離子源505構成為將從電漿氣體供給機構供給之離子粒子供給至基台506之濺鍍靶507或508之任一者。

【0063】

又，為了供給用以使來自離子源505之離子粒子中性化之電子，配設有中和器513。於中和器513設置電子供給源(未圖示)，該電子供給源係藉由從特定氣體之電漿擷取電子而構成。電子供給源以向從離子源505朝向濺鍍靶507或508之離子粒子之路徑照射電子之方式構成。再者，並非必須利用中和器513使所有離子粒子中性化。因此，本說明書中，對藉由中和器513而一部分中性化後之離子粒子，亦使用「離子粒子」之用語。

【0064】

保持器安裝桿504、離子源505、旋轉軸509、真空泵511及壓力感測器512等各機器連接於控制裝置(未圖示)，且構成為由該控制裝置控制動作。

【0065】

如圖8中模式性地表示，於真空腔室502配置防護罩519。防護罩519與上述上夾具517一起被配置用來防止因附著之膜剝落而引起之於基板1上成膜之薄膜產生缺陷。於進行特定薄膜之成膜時，防護罩519之表面曝露於已離子化之粒子束等中。因此，存在於防護罩519之表面之物質被擊出，其一部包含於薄膜中。藉由於防護罩519之表面配置特定之物質，可使特定薄膜之中含有特定之物質作為特定之微量材料。防護罩519可配置於曝露在已離子化之粒子束等中之部分。因此，藉由於防護罩519之表面配置與特定之微量材料對應之物質，可使特定薄膜中含有特定之微量材料。又，關於真空腔室502中所配置之除防護罩519以外之構成構件，亦與防護罩519同樣，存在於構成構件之表面之物質可能被擊出，而包含於特定薄膜中。藉由利用防護罩519覆蓋真空腔室502之用於成膜之大部分區域，可避免除防護罩519以外之構成構件之影響。因此，藉由控制配置於

防護罩519之表面之特定之微量材料，可控制特定薄膜中所含之微量材料之種類及含量。

【0066】

為了於防護罩519之表面配置與特定之微量材料對應之物質，可利用含有與特定之微量材料對應之物質之材料來形成防護罩519。又，藉由於防護罩519之表面熔射對應於微量材料之物質，可形成含有微量材料之被膜。例如，作為含有鈮(Y)之材料之防護罩519，可使用藉由於如SUS(Steel Use Stainless，日本不鏽鋼標準)314或SUS316般之適於真空容器之不鏽鋼製材料的防護罩519之表面熔射氧化鈮(Y_2O_3)，而於防護罩519等之表面形成有氧化鈮(Y_2O_3)之被膜的防護罩519。又，藉由利用含有微量材料之特定之噴砂材對防護罩519之表面進行噴砂處理，可於防護罩519之表面配置對應於特定之微量材料之物質。例如，藉由使用氧化鈮(Y_2O_3)之噴砂材對SUS314或SUS316之防護罩519之表面進行噴砂處理，可於防護罩519之表面配置氧化鈮(Y_2O_3)。

【0067】

特定薄膜中之微量材料之濃度係藉由變更離子粒子之種類及能量、成膜時之壓力、防護罩519表面之特定之微量材料之濃度、曝露於已離子化之粒子束等中之防護罩519之面積及形狀、以及防護罩519與基板1之相對位置關係等成膜條件而控制。如上所述，特定薄膜中之微量材料之濃度可藉由TOF-SIMS之測定，使用微量材料之二次離子強度(I_2)相對於母材料之二次離子強度(I_1)之比率(I_2/I_1)進行評估。

【0068】

對使用具備如上所述之構成之離子束濺鍍裝置500的多層反射膜5之

形成方法進行說明。

【0069】

首先，使真空泵511作動，將氣體從真空腔室502內經由排氣通路510排出。繼而，等待至藉由壓力感測器512計測出之真空腔室502內之壓力達到特定之真空度(不影響所形成之膜之特性之真空度、例如 10^{-8} Torr (1.33×10^{-6} Pa))。

【0070】

其次，經由機械臂(未圖示)將作為薄膜形成用基板之基板1導入至真空腔室502內，以基板1之主表面露出之方式收容於基板保持器503之開口部。繼而，藉由利用上夾具517之按壓銷518按壓基板1之主表面之角，而將配置於基板保持器503之基板1夾持。

【0071】

再者，與真空腔室502鄰接之機械臂收容室(未圖示)內亦保持為特定之真空狀態。因此，於導入基板1時亦可將真空腔室502保持為上述真空狀態。

【0072】

繼而，從電漿氣體供給機構經由離子源505將電漿氣體(例如氬之電漿氣體)導入至真空腔室502內。此時，真空腔室502之真空度被控制為保持在適於進行濺鍍之 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ Torr ($1.33 \times 10^{-2} \sim 1.33$ Pa)。

【0073】

繼而，從離子源505將已離子化之粒子(例如 Kr^+ 粒子)供給至配置於基台506之第一濺鍍靶507。使該粒子撞擊第一濺鍍靶507，從其表面擊出(濺鍍)構成靶507之Si粒子，使該Si粒子附著於基板1之主表面。於該工序

中，使中和器513作動，使已離子化之粒子(Kr^+ 粒子)中性化。又，於該工序中，按照基板保持器503之桿504以特定之旋轉速度旋轉，並且第一濺鍍靶507之傾斜角度於一定範圍內變動之方式，利用控制機器來控制基板保持器503之桿504及基台506之旋轉軸509。藉此，可於基板1之主表面上，均勻地使Si膜成膜。再者，此時，防護罩519之表面之一部分曝露於已離子化之粒子。因此，存在於防護罩519之表面之物質被擊出，其一部分作為微量材料包含於Si膜中。

【0074】

Si膜之成膜完成後，使基台506之旋轉軸509旋轉大致 180° ，使第二濺鍍靶508與基板1之主表面對向。繼而，從離子源505將已離子化之粒子供給至配置於基台506之第二濺鍍靶508。藉由已離子化之粒子，將構成靶508之Mo粒子從其表面擊出(濺鍍)，使該Mo粒子附著於在基板1之主表面上成膜之Si膜表面。於該工序中，使中和器513作動，使已離子化之粒子(例如 Kr^+ 粒子)中性化。又，與上述Si膜之成膜處理同樣，藉由控制基板保持器503之桿504及旋轉軸509，可於在基板1上成膜之Si膜上，以均勻之厚度使Mo膜成膜。再者，此時，亦與上述Si膜同樣，防護罩519之表面之一部分曝露於已離子化之粒子。因此，存在於防護罩519之表面之物質被擊出，其一部分作為微量材料包含於Mo膜中。藉由反覆特定次數(例如40至60次)執行該等Si膜及Mo膜之成膜處理，而獲得Si膜與Mo膜交替地積層而成之、對作為曝光之光之EUV光具有特定之反射率之多層反射膜5。

【0075】

如上所述，藉由使特定薄膜(例如多層反射膜5)以特定之含量範圍含

有特定之微量材料，可獲得不會對反射型光罩200之性能帶來不良影響之具有多層反射膜5之附薄膜之基板120(附多層反射膜之基板110)。

【0076】

如上所述，本實施形態之附薄膜之基板120之特定薄膜較佳為選自背面導電膜2、多層反射膜5、保護膜6、吸收體膜7及蝕刻遮罩膜9中之至少一者，更佳為多層反射膜5及/或保護膜6。關於適於該等薄膜之各者之微量材料，以下說明中將詳細說明。

【0077】

< 附多層反射膜之基板110 >

對構成附多層反射膜之基板110之基板1及各薄膜進行說明，該附多層反射膜之基板110係本實施形態之附薄膜之基板120之一種。

【0078】

< < 基板1 > >

本實施形態之附多層反射膜之基板110中之基板1必須要防止EUV曝光時因熱導致吸收體圖案7a發生應變。因此，作為基板1，較佳地使用具有 $0 \pm 5 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$ 之範圍內之低熱膨脹係數者。作為具有該範圍之低熱膨脹係數之素材，例如可使用 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系玻璃、多成分系玻璃陶瓷等。

【0079】

根據至少獲得圖案轉印精度及位置精度之觀點，基板1之供形成轉印圖案(下文敘述之吸收體膜7構成該轉印圖案)之側之第1主表面以成為特定之平坦度之方式被進行表面加工。於EUV曝光之情形時，基板1之供形成轉印圖案之側之主表面之 $132 \text{ mm} \times 132 \text{ mm}$ 的區域中，平坦度較佳為 $0.1 \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.05 \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $0.03 \mu\text{m}$ 以下。又，與供形成

吸收體膜7之側為相反側之第2主表面(背面側主表面)係設置於曝光裝置時被靜電吸附之表面。第2主表面於132 mm×132 mm之區域中，平坦度較佳為0.1 μm以下，更佳為0.05 μm以下，進而較佳為0.03 μm以下。再者，關於反射型光罩基底100之第2主表面之平坦度，於142 mm×142 mm之區域中，平坦度較佳為1 μm以下，更佳為0.5 μm以下，進而較佳為0.3 μm以下。

【0080】

又，基板1之表面平滑性之高低亦為極其重要之項目。供形成轉印用吸收體圖案7a之第1主表面之表面粗糙度較佳為以均方根粗糙度(Rms)計為0.15 nm以下，更佳為以Rms計為0.10 nm以下。再者，表面平滑性可利用原子力顯微鏡進行測定。

【0081】

進而，基板1較佳為具有較高之剛性者，以防止由形成於其上之膜(多層反射膜5等)之膜應力所致之變形。基板1尤佳為具有65 GPa以上之高楊氏模數。

【0082】

<<基底膜>>

本實施形態之附多層反射膜之基板110可具有與基板1之表面相接之基底膜。基底膜係形成於基板1與多層反射膜5之間之薄膜。藉由具有基底膜，可防止利用電子束檢查光罩圖案缺陷時發生電荷累加，並且可使多層反射膜5之相位缺陷較少，從而獲得較高之表面平滑性。

【0083】

作為基底膜之材料，較佳地使用含有鈣或鋇作為主成分之材料。基

底膜之材料例如可為Ru金屬單獨成分、或Ta金屬單獨成分。又，基底膜之材料可為Ru或Ta中含有鈦(Ti)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鋯(Zr)、釔(Y)、硼(B)、鐳(La)、鈷(Co)、及/或銠(Re)等金屬之Ru合金或Ta合金。基底膜之膜厚較佳為處於例如1 nm～10 nm之範圍。

【0084】

本實施形態中，基底膜可為特定薄膜。即，於藉由飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS)測定基底膜之情形時，測定出從基底膜釋出之二次離子強度時之、薄膜中之至少一種微量材料之二次離子強度(I_2)相對於母材料之二次離子強度(I_1)之比率(I_2/I_1)較佳為處於上述特定之範圍。

【0085】

<<多層反射膜5>>

【0086】

本實施形態之附多層反射膜之基板110(附薄膜之基板120)包含多層反射膜5。多層反射膜5對反射型光罩200賦予將EUV光反射之功能。多層反射膜5係以折射率不同之元素為主成分之各層週期性地積層而成之多層膜。包含多層反射膜5之附多層反射膜之基板110係本實施形態之附薄膜之基板120之一種。本實施形態中，多層反射膜5較佳為特定薄膜。

【0087】

一般而言，將作為高折射率材料之輕元素或其化合物之薄膜(高折射率層)與作為低折射率材料之重元素或其化合物之薄膜(低折射率層)交替地積層40至60週期左右而成之多層膜用作多層反射膜5。

【0088】

被用作多層反射膜5之多層膜可將從基板1側依序積層高折射率層與

低折射率層而成之高折射率層/低折射率層之積層構造作為1週期，積層複數個週期，亦可將從基板1側依序積層低折射率層與高折射率層而成之低折射率層/高折射率層之積層構造作為1週期，積層複數個週期。再者，多層反射膜5之最表面之層、即多層反射膜5之與基板1側為相反側之表面層較佳為設為高折射率層。將從基板1側依序積層高折射率層與低折射率層而成之高折射率層/低折射率層之積層構造作為1週期，積層複數個週期之情形時，上述多層膜中之最上層成為低折射率層。於此情形時，若低折射率層構成多層反射膜5之最表面，則容易被氧化，導致反射型光罩200之反射率減小。因此，較佳為於最上層之低折射率層上進而形成高折射率層，而製成多層反射膜5。另一方面，將從基板1側依序積層低折射率層與高折射率層而成之低折射率層/高折射率層之積層構造作為1週期，積層複數個週期之情形時，上述多層膜中之最上層成為高折射率層。因此，於此情形時，無須進一步形成高折射率層。

【0089】

作為高折射率層，可使用含有矽(Si)之層。作為含有Si之材料，除了Si單質以外，亦可使用Si中含有硼(B)、碳(C)、氮(N)、氧(O)及/或氫(H)之Si化合物。藉由使用含有Si之高折射率層，可獲得EUV光之反射率優異之反射型光罩200。又，作為低折射率層，可使用選自鉬(Mo)、鈦(Ru)、銻(Rh)及鉑(Pt)之金屬單獨成分、或其等之合金。又，亦可於該等金屬單獨成分或合金中添加硼(B)、碳(C)、氮(N)、氧(O)及/或氫(H)。本實施形態之附多層反射膜之基板110中，較佳為，低折射率層為鉬(Mo)層，高折射率層為矽(Si)層。例如作為用以反射波長13 nm至14 nm之EUV光之多層反射膜5，較佳地使用將Mo層與Si層交替地積層40至60週期左右積層而

成之Mo/Si週期積層膜。再者，可利用矽(Si)形成作為多層反射膜5之最上層之高折射率層，於最上層(Si)與保護膜6之間形成含有矽及氧之矽氧化物層。於該構造之情形時，可提高光罩耐洗淨性。

【0090】

多層反射膜5之單獨之反射率通常為65%以上，上限通常為73%。再者，多層反射膜5之各構成層之膜厚及週期可根據曝光波長而適當選擇。具體而言，多層反射膜5之各構成層之膜厚及週期能以滿足布勒格反射定律之方式選擇。多層反射膜5中，高折射率層及低折射率層分別存在複數個，但高折射率層彼此之膜厚、或低折射率層彼此之膜厚可無須相同。又，多層反射膜5之最表面之Si層之膜厚可於不使反射率降低之範圍內加以調整。最表面之Si(高折射率層)之膜厚可設為3 nm至10 nm。

【0091】

本實施形態中，附多層反射膜之基板110之多層反射膜5較佳為特定薄膜。即，於藉由飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS)測定多層反射膜5之情形時，測定出從多層反射膜5釋出之二次離子強度時之、薄膜中之至少一種微量材料之二次離子強度(I_2)相對於母材料之二次離子強度(I_1)之比率(I_2/I_1)較佳為上述特定之範圍。

【0092】

於多層反射膜5為特定薄膜之情形時，母材料可為鉬(Mo)。

【0093】

如上所述，本實施形態之附多層反射膜之基板110之多層反射膜5較佳為具有鉬(Mo)層之低折射率層及矽(Si)層之高折射率層之Mo/Si多層反射膜5。當藉由TOF-SIMS對該Mo/Si多層反射膜5進行測定時，Mo之信號

強度高於Si之信號強度。因此，Mo係於藉由飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS)對Mo/Si多層反射膜5進行測定時，對應於最高信號強度之材料。因此，母材料可為鉬(Mo)。

【0094】

本實施形態之附多層反射膜之基板110(附薄膜之基板120)之多層反射膜5中所含之微量材料較佳為含有選自釔(Y)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鋁(Al)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、鐵(Fe)、鎳(Ni)及銅(Cu)中之至少1種元素。

【0095】

釔(Y)、鋯(Zr)及鈮(Nb)之波長13.5 nm處之消光係數k相對較低。因此，於多層反射膜5中含有該等微量材料之情形時，給多層反射膜5對EUV光之反射率造成之影響較少。又，藉由使多層反射膜5含有該等微量材料，可有助於提高多層反射膜5之耐久性。尤其是，於微量材料為釔(Y)之情形時，多層反射膜5之耐蝕刻性提高，因而較佳。再者，於使用此種消光係數k低之材料作為微量材料之情形時，微量材料之消光係數k較佳為未達0.01，更佳為0.005以下。

【0096】

又，鋁(Al)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、鐵(Fe)、鎳(Ni)及銅(Cu)之波長13.5 nm處之消光係數k相對較高。然而，於多層反射膜5中所含之微量材料之含量如上所述為微量(二次離子強度之比率(I_2/I_1)為特定值以下)之情形時，給反射型光罩200對EUV光之反射率造成之影響較少。又，藉由使特定薄膜中含有該等微量材料，多層反射膜5與其他薄膜等之界面處之應力差可能會縮小。又，於多層反射膜5中含有該等微量材料之情形時，有阻礙多層反射膜5之結晶化之傾向。因此，藉由使多層反射膜5含有該等微量

材料，可容易使多層反射膜5之結晶構造非晶化。因此，可減小多層反射膜5之表面粗糙度。

【0097】

於多層反射膜5為Mo/Si多層反射膜5，且含有選自釔(Y)、鋯(Zr)及鈮(Nb)中之至少1種元素作為微量材料之情形時，測定出從多層反射膜5釋出之二次離子強度時之、薄膜中之至少一種微量材料之二次離子強度(I_2)相對於母材料(Mo)之二次離子強度(I_1)之比率(I_2/I_1)較佳為大於0，更佳為0.005以上，進而較佳為0.010以上。又，比率(I_2/I_1)較佳為0.300以下，更佳為0.250以下。

【0098】

於多層反射膜5為Mo/Si多層反射膜5，且含有選擇鋁(Al)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、鐵(Fe)、鎳(Ni)及銅(Cu)中之至少1種元素作為微量材料之情形時，測定出從多層反射膜5釋出之二次離子強度時之、薄膜中之至少一種微量材料之二次離子強度(I_2)相對於母材料(Mo)之二次離子強度(I_1)之比率(I_2/I_1)較佳為大於0，更佳為0.005以上。又，比率(I_2/I_1)較佳為0.300以下，更佳為0.250以下。

【0099】

於製造本實施形態之附多層反射膜之基板110時，可藉由離子束濺鍍法於基板1上進行多層反射膜5之成膜。可使用如上述圖8所示之離子束濺鍍裝置500，形成將高折射率材料與低折射率材料交替地積層而成之多層反射膜5。於此情形時，作為構成第一濺鍍靶507之材料，可使用Si或Si化合物之高折射率材料。又，作為構成第二濺鍍靶508之材料，可使用Mo、Nb、Ru或Rh等低折射率材料。

【0100】

此處，說明於第一濺鍍靶507中使用Si材料，於第二濺鍍靶508中使用Mo材料之情形。首先，使用Si靶於基板1之上成膜膜厚4 nm左右之Si層。其後，使用Mo靶成膜膜厚3 nm左右之Mo層。將該Si層及Mo層設為1週期，積層40至60週期，形成多層反射膜5(最表面之層設為Si層)。再者，於設為60週期之情形時，與40週期相比工序數增加，可提高對EUV光之反射率。

【0101】

如圖8中模式性表示，於真空腔室502配置防護罩519。例如藉由於防護罩519等中使用 Y_2O_3 、 ZrO_2 及/或 Nb_2O_5 等，可使擷取至多層反射膜5中之微量材料成為Y、Zr及Nb等消光係數k相對較低之材料。其結果，即便於多層反射膜5中含有微量材料之情形時，亦可減少給多層反射膜5對EUV光之反射率造成之影響。尤其是，藉由將防護罩519等之材料設為含有鈮(Y)之材料、例如 Y_2O_3 ，多層反射膜5中將會含有Y。多層反射膜5中含有鈮(Y)作為微量材料將會使耐蝕刻性提高，因而較佳。作為含有鈮(Y)之材料之防護罩519等，例如可使用向SUS314或SUS316之防護罩519之表面熔射氧化鈮(Y_2O_3)，於防護罩519等之表面形成有氧化鈮(Y_2O_3)之被膜者。又，藉由使用氧化鈮(Y_2O_3)之粒子對防護罩519等之表面進行噴砂處理，可於防護罩519之表面配置氧化鈮(Y_2O_3)。

【0102】

再者，於多層反射膜5含有Cr及Fe等消光係數k相對較高之微量材料之情形時，多層反射膜5之反射率有可能降低。不鏽鋼中含有Cr及Fe。因此，於防護罩519為不鏽鋼之情形時，特定薄膜中很有可能含有作為微量

材料之Cr及Fe。因此，較佳為藉由進行防護罩519之表面處理(被膜形成或噴砂處理)，使多層反射膜5之Cr及Fe等微量材料之含量變低。但是，於適量含有如Cr及Fe般消光係數 k 相對較高之微量材料之情形時，容易使多層反射膜5非晶化。因此，可使多層反射膜5之表面粗糙度變小。又，於選擇Al及/或Ti作為消光係數 k 相對較高之微量材料之情形時，可將 Al_2O_3 及/或 TiO_2 等用於防護罩519等。

【0103】

關於使用具備如上所述之構成之離子束濺鍍裝置500的多層反射膜5之形成方法，與作為特定薄膜之形成方法所作說明相同。

【0104】

如上所述，於進行多層反射膜5之Si膜及Mo膜之成膜時，防護罩519等構成構件被曝露於已離子化之粒子束等中。因此，考慮到成本方面及生產效率，難以使已成膜之多層反射膜5中不含源自防護罩519等腔室內部材料之材料(微量材料)。因此，藉由以多層反射膜5含有特定含量範圍之特定之微量材料之方式進行控制，可獲得具有至少不會對反射型光罩200之性能帶來不良影響之多層反射膜5的附多層反射膜之基板110(附薄膜之基板120)。

【0105】

<<保護膜6>>

於本實施形態之附多層反射膜之基板110(附薄膜之基板120)中，如圖2及圖4所示，較佳為於多層反射膜5之上形成保護膜6。藉由於多層反射膜5之上形成保護膜6，可抑制使用附多層反射膜之基板110製造反射型光罩200時對多層反射膜5之表面之損害。因此，所獲得之反射型光罩200

對EUV光之反射率特性良好。包含保護膜6之附多層反射膜之基板110係本實施形態之附薄膜之基板120之一種。本實施形態中，保護膜6較佳為特定薄膜。

【0106】

保護膜6係為了保護多層反射膜5免受下文所述之反射型光罩200之製造工序中之乾式蝕刻及洗淨的影響，而形成於多層反射膜5之上。又，保護膜6亦兼具如下功能：於使用電子束(EB)修正光罩圖案之黑缺陷時保護多層反射膜5。

【0107】

圖2及圖4中，表示保護膜6為1層之情形。然而，可將保護膜6設為3層以上之積層構造，將最下層及最上層設為包含例如含有鈦(Ru)之物質之層，於最下層與最上層之間，可介置除Ru以外之金屬或合金。保護膜6例如由含有鈦(Ru)作為主成分之材料形成。作為含有鈦作為主成分之材料，可列舉Ru金屬單獨成分、Ru中含有選自鈦(Ti)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鋯(Zr)、釔(Y)、硼(B)、鐳(La)、鈷(Co)、銻(Re)及/或銠(Rh)等金屬之Ru合金、以及Ru合金中含有氮之材料。其中尤佳為使用由含有Ti之Ru系材料構成之保護膜6。於此情形時，可抑制作為多層反射膜5之構成元素之矽從多層反射膜5之表面擴散至保護膜6之現象。因此，光罩洗淨時之表面粗糙變少，又，亦不易發生膜剝離。表面粗糙之減少對於達成EUV曝光之曝光效率改善、處理量提高較為重要，原因在於其與防止多層反射膜5對EUV曝光之光之反射率降低直接相關。

【0108】

保護膜6中使用之Ru合金之Ru含有比率為50原子%以上且未達100原

子%，較佳為80原子%以上且未達100原子%，更佳為95原子%以上且未達100原子%。尤其於Ru合金之Ru含有比率為95原子%以上且未達100原子%之情形時，可抑制多層反射膜5之構成元素(矽)擴散至保護膜6。又，此情形時之保護膜6可充分確保EUV光之反射率，並且兼具光罩耐洗淨性、對吸收體膜7進行蝕刻加工時之蝕刻中止功能、及防止多層反射膜5之經時變化之功能。

【0109】

EUV微影中，對曝光之光呈透明之物質較少，因此，防止異物附著於光罩圖案面之EUV光罩護膜在技術方面並不簡單。據此，不使用光罩護膜之無光罩護膜運用成為主流。又，於EUV微影中，因EUV曝光而導致反射型光罩200上產生碳膜沈積或氧化膜生長等曝光污染。因此，於將反射型光罩200用於半導體裝置之製造之階段，須要多次進行洗淨而去除反射型光罩200上之異物及污染。據此，EUV曝光用之反射型光罩200被要求與光微影用之透過型光罩相比不同級別之光罩耐洗淨性。若使用由含有Ti之Ru系材料構成之保護膜6，則相對於硫酸、硫酸過氧化氫混合物(SPM)、氨水、氨水過氧化氫混合物(APM)、OH自由基洗淨水、及濃度為10 ppm以下之臭氧水等洗淨液之耐洗淨性尤其高，可滿足光罩耐洗淨性之要求。

【0110】

保護膜6之膜厚只要可發揮作為保護膜6之功能，則並無特別限制。根據EUV光之反射率之觀點，保護膜6之膜厚較佳為1.0 nm至8.0 nm，更佳為1.5 nm至6.0 nm。

【0111】

本實施形態中，附多層反射膜之基板110之保護膜6較佳為特定薄膜。即，於藉由飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS)測定保護膜6之情形時，測定出從保護膜6釋出之二次離子強度時之、薄膜中之至少一種微量材料之二次離子強度(I_2)相對於母材料之二次離子強度(I_1)之比率(I_2/I_1)較佳為處於上述特定之範圍。

【0112】

當保護膜6含有Ru金屬單獨成分、或Ru中含有鈦(Ti)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鋯(Zr)、釔(Y)、硼(B)、鐳(La)、鈷(Co)、銻(Re)及/或銠(Rh)等金屬之Ru合金，且含有作為微量材料之選自釔(Y)、鋯(Zr)及鈮(Nb)中之至少1種元素時，測定出從保護膜6釋出之二次離子強度時之、薄膜中之至少一種微量材料之二次離子強度(I_2)相對於母材料(Ru金屬單獨成分或Ru合金)之二次離子強度(I_1)之比率(I_2/I_1)較佳為大於0，更佳為0.005以上，進而較佳為0.010以上。又，比率(I_2/I_1)較佳為0.300以下，更佳為0.250以下。

【0113】

當保護膜6含有Ru金屬單獨成分、或Ru中含有鈦(Ti)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鋯(Zr)、釔(Y)、硼(B)、鐳(La)、鈷(Co)、銻(Re)及/或銠(Rh)等金屬之Ru合金，且含有作為微量材料之選擇鋁(Al)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、鐵(Fe)、鎳(Ni)及銅(Cu)中之至少1種元素時，測定出從保護膜6釋出之二次離子強度時之、薄膜中之至少一種微量材料之二次離子強度(I_2)相對於母材料(Ru金屬單獨成分或Ru合金)之二次離子強度(I_1)之比率(I_2/I_1)較佳為大於0，更佳為0.005以上。又，比率(I_2/I_1)較佳為0.300以下，更佳為0.250以下。

【0114】

如上所述，本實施形態之附多層反射膜之基板110之保護膜6較佳為由含有鈥(Ru)作為主成分之材料形成。因此，於保護膜6為特定薄膜之情形時，母材料可為鈥(Ru)。

【0115】

本實施形態之附多層反射膜之基板110(附薄膜之基板120)之保護膜6中所含之微量材料較佳為含有選自釔(Y)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鋁(Al)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、鐵(Fe)、鎳(Ni)及銅(Cu)中之至少1種元素。

【0116】

釔(Y)、鋯(Zr)及鈮(Nb)之波長13.5 nm處之消光係數k相對較低。因此，於保護膜6中含有該等微量材料之情形時，對EUV光透過形成於保護膜6之下之多層反射膜5之影響較少。又，藉由保護膜6中含有該等微量材料，可能有助於提高保護膜6之耐久性。尤其是，於微量材料為釔(Y)之情形時，保護膜6之耐蝕刻性提高，因而較佳。再者，於使用此種消光係數k低之材料作為微量材料之情形時，微量材料之消光係數k較佳為未達0.01，更佳為0.005以下。

【0117】

又，鋁(Al)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、鐵(Fe)、鎳(Ni)及銅(Cu)之波長13.5 nm處之消光係數k相對較高。然而，於保護膜6中所含之微量材料之含量如上所述為微量(二次離子強度之比率(I_2/I_1)為特定值以下)之情形時，給反射型光罩200對EUV光之反射率造成之影響較少。又，藉由使特定薄膜中含有該等微量材料，保護膜6與其他薄膜等之界面處之應力差可能縮小。又，於保護膜6中含有該等微量材料之情形時，有阻礙保護膜6之結晶

化之傾向。因此，藉由使保護膜6含有該等微量材料，可容易使保護膜6之結晶構造非晶化。因此，可減小保護膜6之表面粗糙度。

【0118】

作為保護膜6之形成方法，可無特別限制地採用公知之膜形成方法。作為具體例，可列舉濺鍍法及離子束濺鍍法作為保護膜6之形成方法。

【0119】

與上述多層反射膜5之成膜同樣，於使保護膜6成膜時，配置於成膜裝置中之防護罩519等之構成構件被曝露於已離子化之粒子束或電漿等中。因此，考慮到成本方面或生產效率，難以使已成膜之保護膜6不含源自防護罩519等腔室內部材料之材料(微量材料)。因此，藉由以保護膜6含有特定含量範圍之特定之微量材料之方式進行控制，可獲得具有不會對反射型光罩200之性能帶來不良影響之保護膜6的附多層反射膜之基板110(附薄膜之基板120)。因此，防護罩519等配置於腔室內部之構成構件之材料較佳為相當於微量材料之材料。

【0120】

<反射型光罩基底100>

對本實施形態之反射型光罩基底100進行說明。反射型光罩基底100於上述附多層反射膜之基板110之上具有吸收體膜7。包含吸收體膜7及多層反射膜5、以及視情形包含保護膜6之反射型光罩基底100係本實施形態之附薄膜之基板120之一種。本實施形態之反射型光罩基底100中，特定薄膜較佳為選自多層反射膜5及保護膜6中之至少一者。又，吸收體膜7可為特定薄膜。

【0121】

<<吸收體膜7>>

本實施形態之反射型光罩基底100之吸收體膜7形成於多層反射膜5之上(形成有保護膜6之情形時為保護膜6之上)。吸收體膜7之基本功能係吸收EUV光。吸收體膜7可為以吸收EUV光為目的之吸收體膜7。又，吸收體膜7可為具有亦考慮到EUV光之相位差之相位偏移功能之吸收體膜7。所謂具有相位偏移功能之吸收體膜7係吸收EUV光，並使一部分反射，使相位偏移者。即，於具有相位偏移功能之吸收體膜7經圖案化之反射型光罩200中，在形成有吸收體膜7之部分，一面吸收EUV光進行消光，一面以對圖案轉印無不良影響之量使一部分光反射。又，於未形成有吸收體膜7之區域(畦部)中，EUV光經由保護膜6從多層反射膜5反射。因此，來自具有相位偏移功能之吸收體膜7之反射光與來自畦部之反射光之間具有所期望之相位差。具有相位偏移功能之吸收體膜7以來自吸收體膜7之反射光與來自多層反射膜5之反射光之相位差成為170度至190度之方式形成。藉由反轉180度左右後之相位差之光彼此於圖案邊緣部相互干涉，投影光學影像之影像對比度提高。隨著該影像對比度提高，解像度提昇，可擴大曝光量裕度及焦點裕度等與曝光相關之各種裕度。

【0122】

吸收體膜7可為單層膜，亦可為包含複數層膜(例如下層吸收體膜及上層吸收體膜)之多層膜。於單層膜之情形時，有如下特徵：可削減光罩基底製造時之工序數，從而提昇生產效率。於多層膜之情形時，可以上層吸收體膜成為使用光檢查光罩圖案缺陷時之抗反射膜之方式，適當地設定其光學常數及膜厚。藉此，使用光檢查光罩圖案缺陷時之檢查感度提高。又，當對上層吸收體膜使用耐氧化性提高之添加有氧(O)及氮(N)等之膜

時，經時穩定性提高。如此，藉由將吸收體膜7設為多層膜，可附加多種功能。於吸收體膜7為具有相位偏移功能之吸收體膜7之情形時，藉由設為多層膜，可擴大光學面上之調整範圍，因此容易獲得所期望之反射率。

【0123】

作為吸收體膜7之材料，只要具有吸收EUV光之功能，且可藉由蝕刻等進行加工(較佳為可藉由氯(Cl)或氟(F)系氣體之乾式蝕刻進行蝕刻)，則並無特別限定。作為具有此種功能者，可較佳地使用選自鈰(Pd)、銀(Ag)、鉑(Pt)、金(Au)、銱(Ir)、鎢(W)、鉻(Cr)、鈷(Co)、錳(Mn)、錫(Sn)、鉭(Ta)、釩(V)、鎳(Ni)、鈦(Hf)、鐵(Fe)、銅(Cu)、碲(Te)、鋅(Zn)、鎂(Mg)、鍺(Ge)、鋁(Al)、銠(Rh)、鈦(Ru)、鉬(Mo)、鈮(Nb)、鈦(Ti)、鋯(Zr)、釔(Y)及矽(Si)中之至少1種金屬、或其等之化合物(合金)。

【0124】

吸收體膜7可利用DC濺鍍法及RF濺鍍法等磁控濺鍍法形成。例如，鉭化合物等之吸收體膜7可藉由使用含有鉭及硼之靶，且使用添加有氬或氮之氬氣體之反應性濺鍍法進行成膜。

【0125】

用以形成吸收體膜7之鉭化合物含有Ta與上述金屬之合金。於吸收體膜7為Ta之合金之情形時，就平滑性及平坦性之方面而言，吸收體膜7之結晶狀態較佳為非晶狀或微結晶構造。若吸收體膜7之表面不平滑、平坦，則有吸收體圖案7a之邊緣粗糙度變大，圖案之尺寸精度變差之情況。吸收體膜7之較佳之表面粗糙度以均方根粗糙度(Rms)計為0.5 nm以下，更佳為0.4 nm以下，進而較佳為0.3 nm以下。

【0126】

作為用以形成吸收體膜7之鉭化合物，可使用：含有Ta及B之化合物；含有Ta及N之化合物；含有Ta、O及N之化合物；含有Ta及B、進而含有O及N中之至少任一者之化合物；含有Ta及Si之化合物；含有Ta、Si及N之化合物；含有Ta及Ge之化合物；及含有Ta、Ge及N之化合物等。

【0127】

T係EUV光之吸收係數較大，且可容易地利用氯系氣體或氟系氣體進行乾式蝕刻之材料。因此，Ta可以說是加工性優異之吸收體膜7之材料。進而，藉由於Ta中加入B、Si及/或Ge等，可容易地獲得非晶狀之材料。其結果，可提高吸收體膜7之平滑性。又，若向Ta中加入N及/或O，則吸收體膜7對氧化之耐受性提高，因此可獲得能提高經時穩定性之效果。

【0128】

本實施形態之反射型光罩基底100中，特定薄膜較佳為選自多層反射膜5及保護膜6中之至少一者。本實施形態之反射型光罩基底100中，較佳為於作為特定薄膜之多層反射膜5或保護膜6之上，進而形成吸收體膜7。特定薄膜為多層反射膜5及保護膜6之情形時之母材料及微量材料與上述說明相同。

【0129】

又，本實施形態之反射型光罩基底100中，吸收體膜7可為特定薄膜。即，於藉由飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS)測定吸收體膜7之情形時，測定出從吸收體膜7釋出之二次離子強度時之、薄膜中之至少一種微量材料之二次離子強度(I_2)相對於母材料之二次離子強度(I_1)之比率(I_2/I_1)可處於上述特定之範圍。

【0130】

於吸收體膜7之材料含有選自鈀(Pd)、銀(Ag)、鉑(Pt)、金(Au)、銱(Ir)、鎢(W)、鉻(Cr)、鈷(Co)、錳(Mn)、錫(Sn)、鉭(Ta)、釩(V)、鎳(Ni)、鈦(Hf)、鐵(Fe)、銅(Cu)、碲(Te)、鋅(Zn)、鎂(Mg)、鍺(Ge)、鋁(Al)、銩(Rh)、鈳(Ru)、鉬(Mo)、鈮(Nb)、鈦(Ti)、鋯(Zr)、釔(Y)及矽(Si)中之至少1種元素作為主成分，含有鋁(Al)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、鐵(Fe)、鎳(Ni)或銅(Cu)作為微量材料之情形時(但是，吸收體膜7之材料與微量材料相同之材料組合除外)，測定出從吸收體膜7釋出之二次離子強度時之、薄膜中之至少一種微量材料之二次離子強度(I_2)相對於母材料之二次離子強度(I_1)之比率(I_2/I_1)較佳為大於0，更佳為0.005以上。又，比率(I_2/I_1)較佳為0.300以下，更佳為0.250以下，進而較佳為0.200以下。

【0131】

於吸收體膜7為特定薄膜之情形時，母材料可為上述成為主成分之金屬。成為主成分之金屬之含有比率較佳為50原子%以上。

【0132】

例如，於吸收體膜7之材料含有Ta之情形時，較佳為含有鋁(Al)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、鐵(Fe)、鎳(Ni)或銅(Cu)作為微量材料。鋁(Al)等之波長13.5 nm處之消光係數 k 相對較高。因此，於吸收體膜7中含有鋁(Al)等作為微量材料之情形時，波長13.5 nm處之消光係數 k 相對變高。又，藉由含有鋁(Al)等作為微量材料，吸收體膜7和與吸收體膜7相接之薄膜(例如多層反射膜5或保護膜6等)之界面處之應力差可能會縮小。例如，藉由利用氧化鋁(Al_2O_3)之噴砂材對配置於用以成膜吸收體膜7之真空腔室502之防護罩519(例如不鏽鋼製防護罩)之表面進行噴砂，可獲得含有鋁(Al)作為微量材料之吸收體膜7。

【0133】

本實施形態之反射型光罩基底100之吸收體膜7中所含之微量材料較佳為不含釔(Y)及鋯(Zr)。因此，為了進行吸收體膜7的成膜，較佳為利用不含釔(Y)及鋯(Zr)之材料形成配置於成膜裝置中之防護罩519等構成構件。

【0134】**<<背面導電膜2>>**

於基板1之第2主表面(背面側主表面)之上(多層反射膜5之形成面之相反側，於基板1上形成有氫侵入抑制膜等中間層之情形時為中間層之上)，形成靜電吸附用之背面導電膜2。作為靜電吸附用，對背面導電膜2要求之薄片電阻通常為 $100\ \Omega/\square$ (Ω/square)以下。背面導電膜2之形成方法係例如使用鉻或鉭等金屬、或其等之合金之靶之磁控濺鍍法或離子束濺鍍法。背面導電膜2之含有鉻(Cr)之材料較佳為Cr中含有選自硼、氮、氧及碳之至少一者之Cr化合物。作為Cr化合物，例如可列舉CrN、CrON、CrCN、CrCON、CrBN、CrBON、CrBCN及CrBOCN等。作為背面導電膜2之含有鉭(Ta)之材料，較佳為使用Ta(鉭)、含有Ta之合金、或其等任一者中含有硼、氮、氧及碳之至少一者之Ta化合物。作為Ta化合物，例如可列舉TaB、TaN、TaO、TaON、TaCON、TaBN、TaBO、TaBON、TaBCON、TaHf、TaHfO、TaHfN、TaHfON、TaHfCON、TaSi、TaSiO、TaSiN、TaSiON及TaSiCON等。背面導電膜2之膜厚只要滿足作為靜電吸附用之功能，則並無特別限定，通常為10 nm至200 nm。又，該背面導電膜2亦兼具光罩基底100之第2主表面側之應力調整之功能。即，背面導電膜2被以與來自第1主表面側所形成之各種膜之應力取得平衡，而

獲得平坦之反射型光罩基底100之方式進行調整。

【0135】

再者，可於形成上述吸收體膜7之前，在附多層反射膜之基板110形成背面導電膜2。於此情形時，可獲得如圖3所示之具備背面導電膜2之附多層反射膜之基板110。

【0136】

再者，背面導電膜2可為特定薄膜。因此，如圖3所示之附薄膜之基板120(附背面導電膜之基板)亦為本實施形態之附薄膜之基板120之一種。

【0137】

於背面導電膜2之材料為Cr化合物或Ta化合物，且含有鋁(Al)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、鐵(Fe)、鎳(Ni)或銅(Cu)作為微量材料之情形時，測定出從背面導電膜2釋出之二次離子強度時之、薄膜中之至少一種微量材料之二次離子強度(I_2)相對於母材料(Ta或Cr)之二次離子強度(I_1)之比率(I_2/I_1)較佳為大於0，更佳為0.005以上。又，比率(I_2/I_1)較佳為0.300以下，更佳為0.250以下。

【0138】

於背面導電膜2為特定薄膜之情形時，母材料可為Ta或Cr。Ta或Cr之含有比率較佳為50原子%以上。

【0139】

例如背面導電膜2之材料為Ta化合物之情形時，較佳為含有鋁(Al)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、鐵(Fe)、鎳(Ni)或銅(Cu)作為微量材料。鋁(Al)等之導電率較高，因此藉由使背面導電膜2中含有鋁(Al)等作為微量材料，可有助於背面導電膜2之導電性。又，背面導電膜2被要求用以進行真空吸附之機

械強度。藉由含有鋁(Al)等作為微量材料，可藉由非晶化提高膜之緻密度，從而提高機械特性。例如，藉由利用氧化鋁(Al_2O_3)之噴砂材對配置於用以進行背面導電膜2之成膜之真空腔室502之防護罩519(例如不鏽鋼製防護罩)之表面進行噴砂，可獲得含有鋁(Al)作為微量材料之背面導電膜2。

【0140】

<蝕刻遮罩膜9>

於吸收體膜7之上可形成蝕刻遮罩膜9。作為蝕刻遮罩膜9之材料，使用吸收體膜7相對於蝕刻遮罩膜9之蝕刻選擇比高之材料。此處，所謂「B相對於A之蝕刻選擇比」係指作為不期望進行蝕刻之層(成為光罩之層)之A與作為期望進行蝕刻之層之B之蝕刻速率的比。具體而言，由「B相對於A之蝕刻選擇比 = B之蝕刻速度/A之蝕刻速度」之式特定出。又，所謂「選擇比高」係指針對比較對象，上述定義之選擇比之值較大。吸收體膜7相對於蝕刻遮罩膜9之蝕刻選擇比較佳為1.5以上，更佳為3以上。

【0141】

作為吸收體膜7相對於蝕刻遮罩膜9之蝕刻選擇比高之材料，可列舉鉻及鉻化合物之材料。於利用氟系氣體對吸收體膜7進行蝕刻之情形時，可使用鉻及鉻化合物之材料。作為鉻化合物，可列舉含有Cr與選自N、O、C及H中之至少一種元素之材料。又，於利用實質上不含氧之氯系氣體對吸收體膜7進行蝕刻之情形時，可使用矽及矽化合物之材料。作為矽化合物，可列舉含有Si與選自N、O、C及H中之至少一種元素之材料、以及矽及矽化合物中含有金屬之金屬矽(金屬矽化物)、及金屬矽化合物(金屬矽化物化合物)等材料。作為金屬矽化合物，可列舉含有金屬、Si、以

及選自N、O、C及H中之至少一種元素之材料。

【0142】

就獲得作為使轉印圖案精度良好地形成於吸收體膜7之蝕刻遮罩之功能的觀點而言，蝕刻遮罩膜9之膜厚較理想為3 nm以上。又，就使抗蝕膜8之膜厚變薄之觀點而言，蝕刻遮罩膜9之膜厚較理想為15 nm以下。

【0143】

再者，蝕刻遮罩膜9可為上述特定薄膜。

【0144】

<其他薄膜>

【0145】

本實施形態之附薄膜之基板120較佳為於其等之作為基板1之玻璃基板與含有鉬或鉻之背面導電膜2之間，具備抑制氫從基板1侵入背面導電膜2之氫侵入抑制膜。因存在氫侵入抑制膜，故可抑制氫被擷取至背面導電膜2中，可抑制背面導電膜2之壓縮應力增大。

【0146】

氫侵入抑制膜之材料只要為難以使氫透過，且可抑制氫從基板1侵入背面導電膜2之材料，則可為任意種類。作為氫侵入抑制膜之材料，具體而言，例如可列舉Si、SiO₂、SiON、SiCO、SiCON、SiBO、SiBON、Cr、CrN、CrON、CrC、CrCN、CrCO、CrCON、Mo、MoSi、MoSiN、MoSiO、MoSiCO、MoSiON、MoSiCON、TaO及TaON等。氫侵入抑制膜可為該等材料之單層膜，又，亦可為複數層及組成梯度膜。

【0147】

再者，氫侵入抑制膜可為上述特定薄膜。

【0148】**<反射型光罩200>**

本實施形態可為使上述反射型光罩基底100之吸收體膜7圖案化，於多層反射膜5上具有吸收體圖案7a之反射型光罩200。藉由使用本實施形態之反射型光罩基底100，可獲得對反射型光罩200之性能無不良影響、或使反射型光罩200之性能提高之反射型光罩200。

【0149】

使用本實施形態之反射型光罩基底100，製造反射型光罩200。此處僅進行概要說明，下文實施例中將參照圖式進行詳細說明。

【0150】

準備反射型光罩基底100，於其第1主表面之最表面(如以下實施例中所作說明，為吸收體膜7上)形成抗蝕膜8(於具備抗蝕膜8作為反射型光罩基底100之情形時無需上述步驟)，於該抗蝕膜8上描繪(曝光)電路圖案等所期望之圖案，進而進行顯影、沖洗，藉此形成特定之抗蝕圖案8a。

【0151】

使用該抗蝕圖案8a作為光罩，對吸收體膜7進行乾式蝕刻，藉此形成吸收體圖案7a。再者，作為蝕刻氣體，可從如下等氣體中加以選擇，即， Cl_2 、 SiCl_4 及 CHCl_3 等氯系氣體；以特定之比率含有氯系氣體及 O_2 之混合氣體；以特定之比率含有氯系氣體及 He 之混合氣體；以特定之比率含有氯系氣體及 Ar 之混合氣體； 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 F_2 等氟系氣體；以及以特定之比率含有氟系氣體與 O_2 之混合氣體。此處，若於蝕刻之最終階段，蝕刻氣體中含有氧，則Ru系保護膜6之表面變得粗糙。因此，於Ru系保護膜6被曝露於蝕

刻之過蝕刻階段中，較佳為使用不含氧之蝕刻氣體。

【0152】

其後，藉由灰化或抗蝕剝離液去除抗蝕圖案8a，製作形成有所期望之電路圖案之吸收體圖案7a。

【0153】

藉由以上工序，可獲得本實施形態之反射型光罩200。

【0154】

<半導體裝置之製造方法>

本實施形態係包括如下工序之半導體裝置之製造方法，上述工序係指使用上述反射型光罩200，進行使用曝光裝置之微影製程，於被轉印體上形成轉印圖案。具體而言，可於具有發出EUV光之曝光光源之曝光裝置設置上述反射型光罩200，將轉印圖案轉印至形成於被轉印基板上之抗蝕膜。根據本實施形態之半導體裝置之製造方法，可使用即便反射型光罩200之薄膜中含有雜質(微量材料)，亦不會對反射型光罩200之性能帶來不良影響之反射型光罩200，因此可製造具有微細且高精度之轉印圖案之半導體裝置。

【0155】

具體而言，藉由使用上述本實施形態之反射型光罩200進行EUV曝光，可於半導體基板上形成所期望之轉印圖案。除該微影製程以外，還會經過被加工膜之蝕刻、或絕緣膜、導電膜之形成、摻雜劑之導入、或者退火等各種工序，藉此，可以較高之良率製造形成有所期望之電子迴路之半導體裝置。

[實施例]

【0156】

以下，參照圖式，對各實施例進行說明。

【0157】

(實施例1)

作為實施例1，如圖2所示，製作於基板1之一主表面形成有多層反射膜5及保護膜6之附多層反射膜之基板110。實施例1之附多層反射膜之基板110之製作係以如下方式進行。

【0158】

準備第1主表面及第2主表面該兩表面經研磨之6025尺寸(約152 mm×152 mm×6.35 mm)之作為低熱膨脹玻璃基板之SiO₂-TiO₂系玻璃基板，設為基板1。以成為平坦且平滑之主表面之方式，進行包含粗研磨加工工序、精密研磨加工工序、局部加工工序及接觸研磨加工工序之研磨。

【0159】

使用如圖8所示之離子束濺鍍裝置500，於上述基板1之第1主表面之上連續地形成多層反射膜5及保護膜6。

【0160】

再者，於離子束濺鍍裝置500之真空腔室502內配置有防護罩519。作為防護罩519，使用對以SUS314為材料之防護罩519之表面進行噴砂處理而成者。作為噴砂材，使用氧化釔(Y₂O₃)之粒子。於噴砂處理之後，藉由超音波洗淨及/或電漿洗淨進行防護罩519之洗淨處理。藉由此種噴砂處理及洗淨處理，可於防護罩519之表面配置氧化釔(Y₂O₃)。

【0161】

為了製成適於波長13.5 nm之EUV光之多層反射膜5，將實施例1之多

層反射膜5設為含有Si及Mo之週期多層反射膜5。具體而言，作為高折射率材料之靶及低折射率材料之靶(第一及第二濺鍍靶507及508)，使用Si靶及Mo靶。從離子源505對該等靶507及508供給氬(Kr)離子粒子，進行離子束濺鍍，藉此於基板1上交替地積層Si層及Mo層。再者，於該離子束濺鍍時，防護罩519中所含之物質、具體而言為SUS314(鉻及鐵)、及噴砂材(鉍)作為微量材料包含於多層反射膜5中。

【0162】

此處，Si及Mo之濺鍍粒子以相對於基板1之主表面之法線為30度之角度入射。首先，以4.2 nm之膜厚使Si層成膜，繼而，以2.8 nm之膜厚使Mo層成膜。將此設為1週期，同樣積層40週期，最後以4.0 nm之膜厚使Si層成膜，形成多層反射膜5。因此，多層反射膜5之最下層、即最靠近基板1之多層反射膜5之材料為Si，且多層反射膜5之最上層、即與保護膜6相接之多層反射膜5之材料亦為Si。

【0163】

其次，使多層反射膜5成膜後，連續地於上述附多層反射膜之基板110之表面形成保護膜6。於Ar氣體氛圍中，藉由使用Ru靶之離子束濺鍍法，以2.5 nm之膜厚使含有Ru之保護膜6成膜。此處，Ru之濺鍍粒子以相對於基板1之主表面之法線為40度之角度入射。再者，於該離子束濺鍍時，防護罩519中所含之物質、具體而言為SUS314(鉻及鐵)、及噴砂材(鉍)作為微量材料包含於保護膜6中。其後，於大氣中進行130℃之退火。

【0164】

以如上方式，製造實施例1之附多層反射膜之基板110。

【0165】

其次，藉由飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS：Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)，對實施例1之附多層反射膜之基板110之相當於保護膜6及多層反射膜5之部分進行測定。具體而言，於對保護膜6之表面進行1 nm離子蝕刻後，藉由保護膜6之TOF-SIMS，測定母材料及微量材料之二次離子強度。其次，對保護膜6進行離子蝕刻，多層反射膜5露出至表面後進而蝕刻1 nm之後，藉由多層反射膜5之TOF-SIMS，測定母材料及微量材料之二次離子強度。表1中表示藉由TOF-SIMS而測定之母材料及微量材料之種類。表1中，表示為「*」之元素(Y、Fe及Cr)係測定對象之微量材料。保護膜6之母材料係設為Ru，多層反射膜5之母材料係設為Mo。以下示出TOF-SIMS之測定條件。

一次離子種： Bi_3^{++}

一次加速電壓：30 kV

一次離子電流：3.0 nA

一次離子照射區域：一邊為200 μm 之四邊形之內側區域

二次離子測定範圍：0.5～3000 m/z

【0166】

表2中表示根據藉由保護膜6之TOF-SIMS測定而獲得之母材料(Ru)之二次離子強度(I_1)及微量材料之二次離子強度(I_2)所算出的二次離子強度之比率(I_2/I_1)。又，表3中表示根據藉由多層反射膜5之TOF-SIMS測定而獲得之母材料(Mo)之二次離子強度(I_1)及微量材料之二次離子強度(I_2)所算出的二次離子強度之比率(I_2/I_1)。再者，例如表2之「Y/Ru」意味著作為母材料之Ru之二次離子強度(I_1)與作為微量材料之Y之二次離子強度(I_2)之

比率(I_2/I_1)。關於表3，除母材料為Mo以外，亦與表2相同。

【0167】

對在實施例1之條件下製造之附多層反射膜之基板110的對波長13.5 nm之EUV光之反射率進行測定，確認到與下文敘述之參考例相比無反射率之降低。又，利用X射線繞射裝置(XRD)對在實施例1之條件下製造之附多層反射膜之基板110的Mo膜之結晶性進行測定，確認到與參考例相比為微結晶。

【0168】

(實施例2～5)

表1中表示用以製造實施例2～5之附多層反射膜之基板110之材料。於實施例2～5中，與實施例1同樣，製造於基板1之第1主表面形成有多層反射膜5及保護膜6之附多層反射膜之基板110。但是，於實施例2、3及5中，利用了已使用表1所示之材料之粒子進行噴砂處理之防護罩519。再者，於實施例3及5中，調整噴砂處理之厚度並調整多層反射膜5及保護膜6中所含有之防護罩材料之量。又，於實施例4中，使用未進行噴砂處理之防護罩519。因此，實施例2～5之多層反射膜5及保護膜6中所含之微量材料與實施例1不同。

【0169】

與實施例1同樣，藉由飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS)，對實施例2～5之附多層反射膜之基板110之相當於保護膜6及多層反射膜5之部分進行測定。將其等之測定結果示於表2及表3中。又，與實施例1同樣，測定實施例2～5之附多層反射膜之基板110之反射率及Mo膜之結晶性。其結果，與實施例1同樣，實施例2～5之附多層反射膜之基板

110與參考例相比，無反射率之降低，與參考例相比為微結晶。

【0170】

(實施例6及7)

表1中表示用以製造實施例6及7之附多層反射膜之基板110的材料。於實施例6及7中，與實施例1同樣，製造於基板1之第1主表面形成有多層反射膜5及保護膜6之附多層反射膜之基板110。但是，於實施例6及7中，藉由DC磁控濺鍍法而使保護膜6成膜。

【0171】

於實施例6中，與實施例1同樣，使用離子束濺鍍裝置500，藉由離子束濺鍍法使多層反射膜5成膜。其後，使用磁控濺鍍裝置，藉由DC磁控濺鍍法使保護膜6成膜。具體而言，使用Ru靶，於Ar氣體氛圍中，藉由DC濺鍍法於多層反射膜5上以2.5 nm之膜厚使含有Ru之保護膜6成膜。此時，使用利用表1所示之材料(氧化鋁(Al_2O_3))之粒子對離子束濺鍍裝置500及磁控濺鍍裝置之防護罩進行噴砂處理而得者。因此，作為飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS)之測定元素，設為含有鋁(Al)。

【0172】

於實施例7中，與實施例6同樣，使用離子束濺鍍裝置500，藉由離子束濺鍍法使多層反射膜5成膜。其後，與實施例6同樣，使用磁控濺鍍裝置，藉由DC磁控濺鍍法使保護膜6成膜。又，於實施例7中，在離子束濺鍍裝置500及磁控濺鍍裝置中，使用未進行噴砂處理之防護罩。又，於實施例7中，將以銅(Cu)為材料之粒子吸氣劑安裝於裝置內壁之特定部分、尤其是離子束濺鍍裝置500及磁控濺鍍裝置之防護罩，進行Mo/Si之多層反射膜5及保護膜6之成膜。因此，作為飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-

SIMS)之測定元素，設為含有銅(Cu)。

【0173】

與實施例1同樣，藉由飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS)，對實施例6及7之附多層反射膜之基板110之相當於保護膜6及多層反射膜5之部分進行測定。表2及表3中表示其等之測定結果。又，與實施例1同樣，測定實施例6及7之附多層反射膜之基板110之反射率及Mo膜之結晶性。其結果，與實施例1同樣，實施6及7之附多層反射膜之基板110與參考例相比無反射率之降低，更為微結晶。

【0174】

(參考例1)

與實施例1同樣，製造參考例1之附多層反射膜之基板110。但是，於參考例1中，於多層反射膜5及保護膜6之成膜時，將離子束濺鍍裝置500之配置於真空腔室502內之防護罩519之材料設為高純度之鉬(Mo)。又，藉由利用蝕刻將該防護罩519之表面進行洗淨，使防護罩519之表面不會附著雜質。再者，高純度之鉬(Mo)與以SUS314為材料之防護罩519相比，價格非常高。因此，與實施例1～7相比，用以製造參考例1之附多層反射膜之基板110之成本非常高。

【0175】

與實施例1同樣，藉由飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS)，對參考例1之附多層反射膜之基板110之相當於保護膜6及多層反射膜5之部分進行測定。又，與實施例1同樣，對參考例1之附多層反射膜之基板110之反射率及Mo膜之結晶性進行測定。參考例1之多層反射膜5中，不含相當於微量材料之元素(檢測極限以下)，又，保護膜6中，除鉬

(Mo)以外之微量材料處於檢測極限以下。參考例1之附多層反射膜之基板110作為用以製造特定之反射型光罩200之附多層反射膜之基板110並無問題，因此，將參考例1設為實施例1～7之比較對象。

【0176】

再者，實施例1～7及參考例1之多層反射膜之組成(原子比率)利用XPS進行了測定，為Mo：Si=40：60。

【0177】

(實施例1～7及參考例1之附多層反射膜之基板110之評估結果)

如表2及表3所示，關於實施例1～7及參考例1之附多層反射膜之基板110之相當於保護膜6及多層反射膜5之部分，根據藉由TOF-SIMS之測定而獲得之母材料之二次離子強度(I_1)及微量材料之二次離子強度(I_2)所算出之二次離子強度之比率(I_2/I_1)全部大於0且為0.300以下。

【0178】

又，確認到多層反射膜5之反射率與參考例1相比未降低。又，確認到Mo膜之結晶性與參考例1相比，結晶粒為更微細之微結晶。因此，可以說於實施例1～7中，即使用以製造反射型光罩200之附多層反射膜之基板110之特定薄膜中含有雜質(微量材料)，亦至少不會對所製造之反射型光罩200之性能帶來不良影響。

【0179】

(反射型光罩基底100)

可使用上述實施例1～7及參考例1之附多層反射膜之基板110，製造反射型光罩基底100。以下，對反射型光罩基底100之製造方法進行說明。

【0180】

藉由DC磁控濺鍍法，於附多層反射膜之基板110之保護膜6之上形成吸收體膜7。吸收體膜7成為由作為吸收層之Ta₂N₅膜及作為低反射層之Ta₂O₅膜這兩層膜構成之積層膜之吸收體膜7。於上述附多層反射膜之基板110之保護膜6表面，藉由DC磁控濺鍍法使Ta₂N₅膜成膜作為吸收層。該Ta₂N₅膜係使附多層反射膜之基板110與Ta靶對向，於Ar氣體及N₂氣體之混合氣體氛圍中，藉由反應性濺鍍法進行成膜。其次，於Ta₂N₅膜之上，進而藉由DC磁控濺鍍法形成Ta₂O₅膜(低反射層)。與Ta₂N₅膜同樣，該Ta₂O₅膜係使附多層反射膜之基板110與Ta靶對向，於Ar及O₂之混合氣體氛圍中，藉由反應性濺鍍法而成膜。

【0181】

Ta₂N₅膜之組成(原子比率)為Ta：N＝70：30，膜厚為48 nm。又，Ta₂O₅膜之組成(原子比率)為Ta：O＝35：65，膜厚為11 nm。

【0182】

其次，藉由磁控濺鍍法(反應性濺鍍法)，以下述條件於基板1之第2主表面(背面側主表面)形成含有CrN之背面導電膜2。背面導電膜2之形成條件：Cr靶，Ar與N₂之混合氣體氛圍(Ar：90原子%、N：10原子%)，膜厚20 nm。

【0183】

以如上方式，使用實施例1～7及參考例1之附多層反射膜之基板110，製造反射型光罩基底100。

【0184】

(反射型光罩200)

其次，使用實施例1～7及參考例1之上述反射型光罩基底100，製造反射型光罩200。參照圖7A－E，說明反射型光罩200之製造。

【0185】

首先，如圖7B所示，於反射型光罩基底100之吸收體膜7之上，形成抗蝕膜8。繼而，於該抗蝕膜8上描繪(曝光電路圖案等所期望之圖案，進而進行顯影、沖洗，藉此形成特定之抗蝕圖案8a(圖7C)。其次，將抗蝕圖案8a作為光罩，使用CF₄氣體對TaO膜(上層吸收體膜)進行乾式蝕刻，隨後，使用Cl₂氣體對Ta₂N膜(下層吸收體膜)進行乾式蝕刻，藉此形成吸收體圖案7a(圖7D)。含有Ru之保護膜6對Cl₂氣體之耐乾式蝕刻性極高，足以中止蝕刻。其後，藉由灰化或抗蝕剝離液等去除抗蝕圖案8a(圖7E)。

【0186】

以如上方式，製造實施例1～7及參考例1之反射型光罩200。

【0187】

(半導體裝置之製造)

將使用實施例1～7及參考例1之附多層反射膜之基板110製造而成之反射型光罩200設置於EUV掃描儀，對半導體基板上形成有被加工膜及抗蝕膜之晶圓進行EUV曝光。繼而，藉由將該已曝光之抗蝕膜進行顯影，而於形成有被加工膜之半導體基板上形成抗蝕圖案。

【0188】

關於使用實施例1～7之附多層反射膜之基板110製造而成之反射型光罩200，即便構成反射型光罩200之薄膜中含有雜質，亦至少不會對反射型光罩200之性能帶來不良影響，因此與參考例1同樣，可形成微細且高精度之轉印圖案。

【0189】

藉由蝕刻將該抗蝕圖案轉印至被加工膜，且經過絕緣膜、導電膜之形成、摻雜劑之導入、或者退火等各種工序，藉此，可以較高之良率製造具有所期望之特性之半導體裝置。

【0190】

[表1]

	材料				*：藉由TOF-SIMS測定出之微量材料之元素之種類								
	多層反射膜	保護膜	防護罩材料	噴砂處理材料	Y	Fe	Cr	Zr	Nb	Ni	Ti	Al	Cu
實施例1	Mo/Si	Ru	SUS314	Y ₂ O ₃	*	*	*						
實施例2	Mo/Si	Ru	SUS314	ZrO ₂		*	*	*					
實施例3	Mo/Si	Ru	SUS314	Nb ₂ O ₅		*			*				
實施例4	Mo/Si	Ru	SUS314	無		*	*			*			
實施例5	Mo/Si	Ru	SUS314	TiO ₃							*		
實施例6	Mo/Si	Ru	SUS314	Al ₂ O ₃								*	
實施例7	Mo/Si	Ru	SUS314	無		*	*						*

【0191】

[表2]

	Y/Ru	Fe/Ru	Cr/Ru	Zr/Ru	Nb/Ru	Ni/Ru	Ti/Ru	Al/Ru	Cu/Ru
實施例1	0.200	0.010	0.010						
實施例2		0.010	0.010	0.200					
實施例3		0.010			0.200				
實施例4		0.080	0.030			0.060			
實施例5							0.200		
實施例6								0.267	
實施例7		0.080	0.030						0.100

【0192】

[表3]

	Y/Mo	Fe/Mo	Cr/Mo	Zr/Mo	Nb/Mo	Ni/Mo	Ti/Mo	Al/Mo	Cu/Mo
實施例1	0.200	0.075	0.075						
實施例2		0.075	0.075	0.180					
實施例3		0.075			0.160				
實施例4		0.075	0.075			0.120			
實施例5							0.180		
實施例6								0.010	
實施例7		0.075	0.075						0.080

【符號說明】**【0193】**

- 1:光罩基底用基板(基板)
- 2:背面導電膜
- 5:多層反射膜
- 6:保護膜
- 7:吸收體膜
- 7a:吸收體圖案
- 8:抗蝕膜
- 8a:抗蝕圖案
- 9:蝕刻遮罩膜
- 100:反射型光罩基底
- 110:附多層反射膜之基板
- 120:附薄膜之基板
- 200:反射型光罩
- 500:離子束濺鍍裝置
- 502:真空腔室
- 503:基板保持器
- 504:保持器安裝桿
- 505:離子源
- 506:基台
- 507:第一濺鍍靶
- 508:第二濺鍍靶

509:旋轉軸

510:排氣通路

511:真空泵

512:壓力感測器

513:中和器

517:上夾具

518:按壓銷

519:防護罩

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種附薄膜之基板，其特徵在於：具有基板、及設置於該基板之主表面之上之至少1個薄膜，

上述薄膜含有構成上述薄膜之母材料、及除上述母材料以外之微量材料，

上述微量材料含有選自釔(Y)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鋁(Al)及鈦(Ti)中之至少1種元素，藉由飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS)，測定出從上述薄膜釋出之二次離子強度時之、薄膜中之至少一種上述微量材料之二次離子強度(I_2)相對於上述母材料之二次離子強度(I_1)的比率(I_2/I_1)大於0且為0.300以下。

【請求項2】

如請求項1之附薄膜之基板，其中上述薄膜係選自背面導電膜、多層反射膜、保護膜、吸收體膜及蝕刻遮罩膜中之至少一者。

【請求項3】

如請求項2之附薄膜之基板，其中上述薄膜為多層反射膜，上述母材料為鉬(Mo)。

【請求項4】

如請求項2之附薄膜之基板，其中上述薄膜為保護膜，上述母材料為鈦(Ru)。

【請求項5】

一種反射型光罩基底，其特徵在於：於如請求項1至4中任一項之附薄膜之基板之上具有吸收體膜，且上述薄膜係選自多層反射膜及保護膜中

之至少一者。

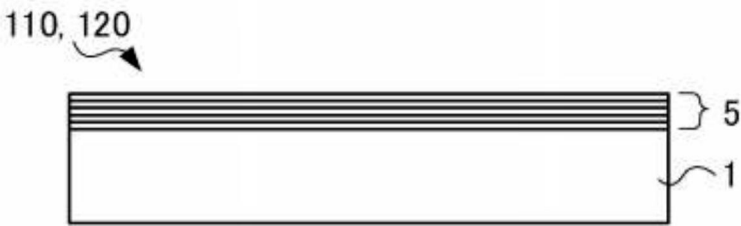
【請求項6】

一種反射型光罩，其特徵在於：具有如請求項5之反射型光罩基底上之上述吸收體膜經圖案化後之吸收體圖案。

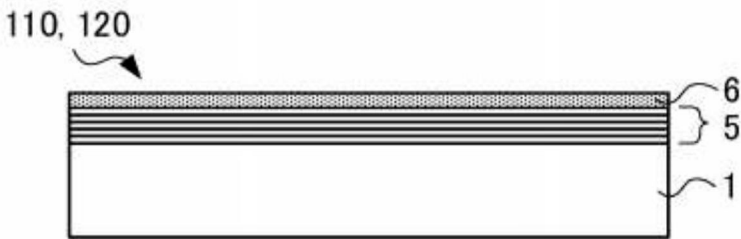
【請求項7】

一種半導體裝置之製造方法，其特徵在於包含如下工序：於具有發出EUV光之曝光光源之曝光裝置上設置如請求項6之反射型光罩，將轉印圖案轉印至形成於被轉印基板上之抗蝕膜。

【發明圖式】



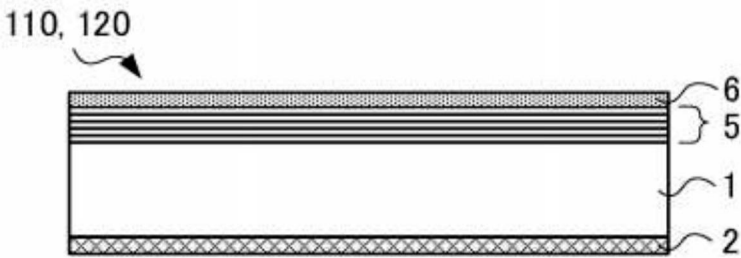
【圖1】



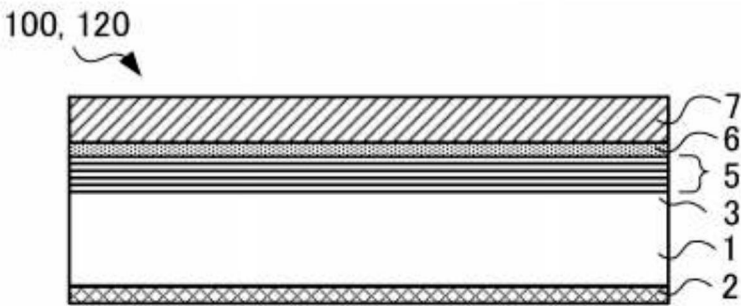
【圖2】



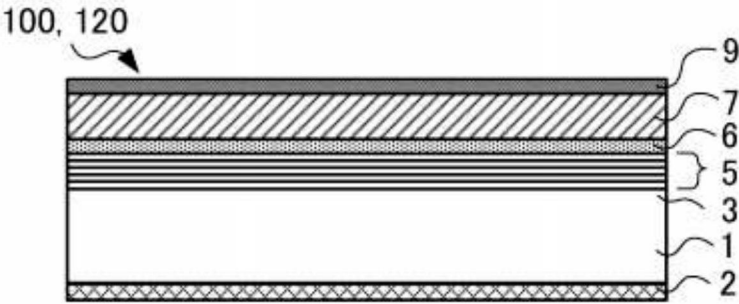
【圖3】



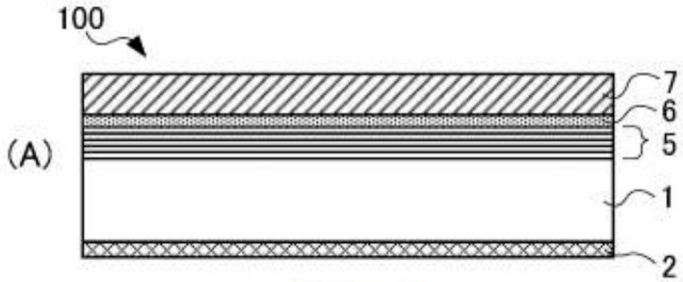
【圖4】



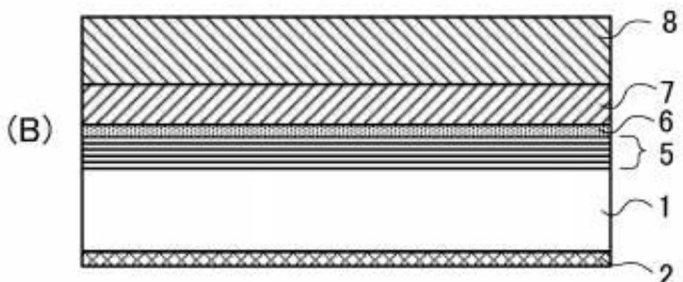
【圖5】



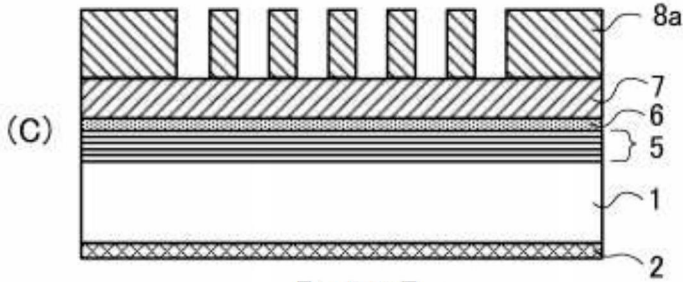
【圖6】



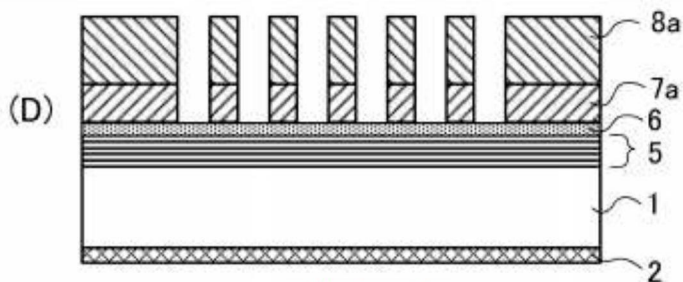
【圖7A】



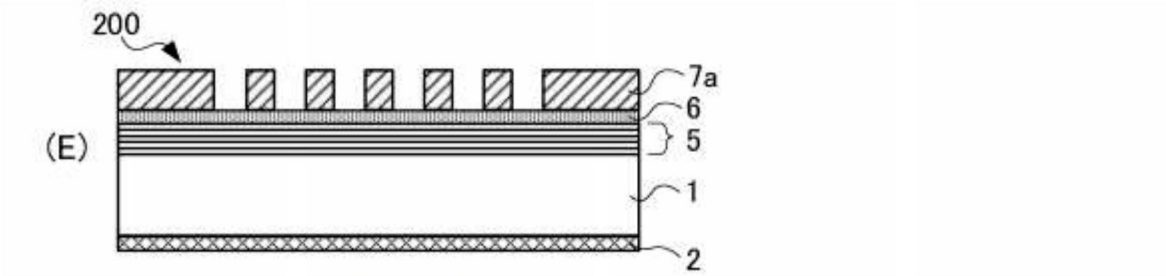
【圖7B】



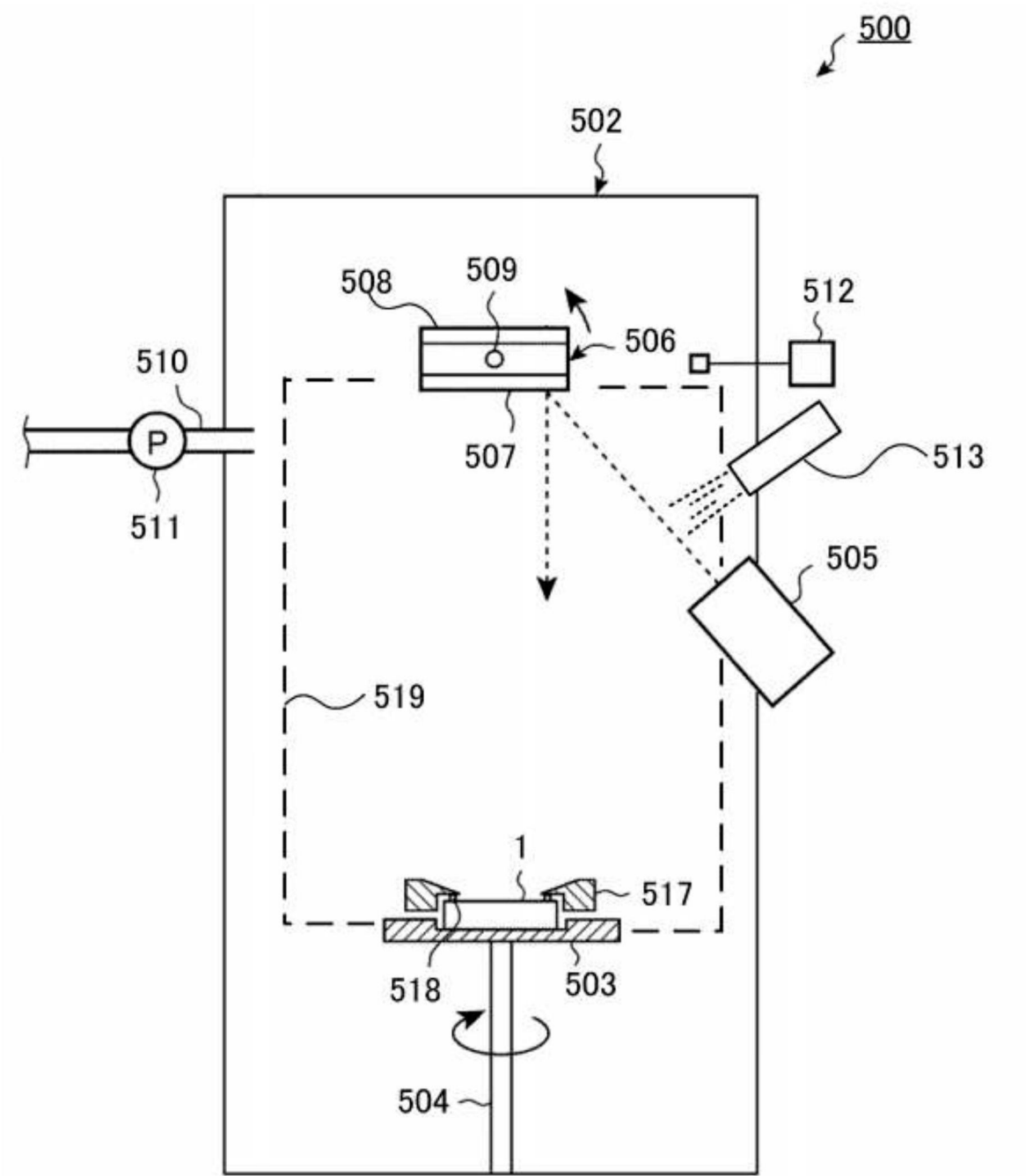
【圖7C】



【圖7D】



【圖7E】



【圖8】