

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年5月4日(04.05.2023)



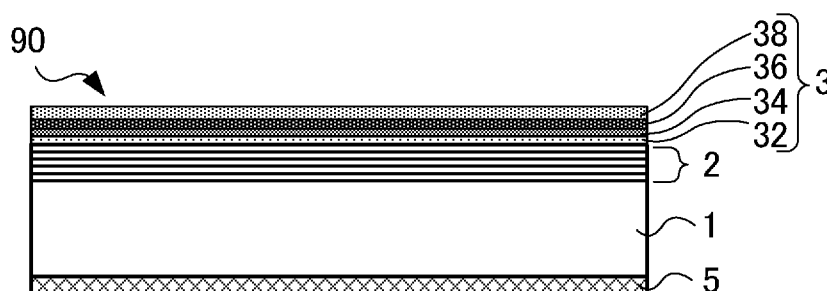
(10) 国際公開番号

WO 2023/074770 A1

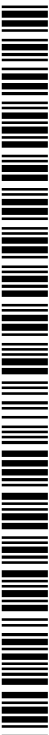
- (51) 国際特許分類:
G03F 1/24 (2012.01) G03F 7/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/040039
- (22) 国際出願日: 2022年10月26日(26.10.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-176757 2021年10月28日(28.10.2021) JP
- (71) 出願人: H O Y A 株式会社 (HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1600023 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中川 真徳 (NAKAGAWA Masanori); 〒1600023 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 Tokyo (JP). 鈴木 宏太 (SUZUKI Kota); 〒1600023 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 Tokyo (JP). 岸田 響 (KISHIDA Hibiki); 〒1600023 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 岡部 憲昭, 外 (OKABE Noriaki et al.); 〒1000011 東京都千代田区内幸町1-1-1 帝国ホテルタワー15階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, 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,

(54) Title: MULTILAYER REFLECTIVE FILM-ATTACHED 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及び反射型マスク、並びに半導体装置の製造方法



(57) Abstract: [Problem] To obtain a multilayer reflective film-attached substrate having a structure in which a protective film made of a material containing metal is provided, the multilayer reflective film-attached substrate being configured such that a decrease in the reflective properties, with respect to EUV light, of the multilayer reflective film is suppressed. [Solution] This multilayer reflective film-attached substrate includes a substrate, a multilayer reflective film disposed on the substrate, and a protective film disposed on the multilayer reflective film, the multilayer reflective film-attached substrate being characterized in that: the protective film has a silicon-containing layer, a first layer, a second layer, and a third layer in this order on the multilayer reflective film; the protective film contains metal and nitrogen; and when the nitrogen content of the first layer is defined as N1, the nitrogen content of the second layer as N2, and the nitrogen content of the third layer as N3, N2 is greater than N1 and N3.



WO 2023/074770 A1

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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：【課題】 金属を含む材料の保護膜を配置した構造を有する多層反射膜付き基板に対して、EUV光に対する多層反射膜の反射率の低下を抑制することのできる多層反射膜付き基板を得る。【解決手段】 基板と、該基板の上の多層反射膜と、該多層反射膜の上の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、前記多層反射膜の上に、ケイ素含有層、第1の層、第2の層及び第3の層をこの順で有し、前記保護膜は、金属及び窒素を含み、前記第1の層の窒素含有量をN1、前記第2の層の窒素含有量をN2及び前記第3の層の窒素含有量をN3としたときに、N2がN1及びN3よりも多いことを特徴とする多層反射膜付き基板である。

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及び反射型マスク、並びに半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置の製造などに使用される反射型マスク、並びに反射型マスクを製造するために用いられる多層反射膜付き基板、及び反射型マスクブランクに関する。また、本発明は、上記反射型マスクを用いた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リソグラフィが提案されている。

[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。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ェハ等の半導体基板（被転写体）上に転写される。

[0004] E U Vリソグラフィに用いられる反射型マスクを製造するための反射層付基板としては、例えば特許文献1及び2に記載されたE U Vリソグラフィ用反射層付基板がある。特許文献1及び2には、基板上に、E U V光を反射する反射層と、該反射層を保護する保護層とがこの順に形成されたE U Vリソグラフィ用反射層付基板が記載されている。

[0005] 特許文献1には、前記反射層が、M o / S i多層反射膜であり、前記保護層が、R u層、又は、R u化合物層であり、前記反射層と、前記保護層と、の間に、中間層が形成されているE U Vリソグラフィ用反射層付基板が記載されている。更に特許文献1には、次のことが記載されている。すなわち、

中間層は、第1層及び第2層からなる。第1層は、窒素を0.5～25 at %含有し、Siを75～99.5 at %含有する。第2層は、Ruを60～99.8 at %含有し、窒素を0.1～10 at %含有し、Siを0.1～30 at %含有する。第1層及び第2層の合計膜厚が0.2～2.5 nmである。前記中間層を構成する前記第1層が前記反射層側に形成されており、前記第2層が前記第1層の上に形成されている。前記保護層が、Siを実質的に含有しない。

[0006] 特許文献2には、前記反射層が、Mo/Si多層反射膜であり、前記保護層が、Ru層、又は、Ru化合物層であり、前記反射層と、前記保護層と、の間に、窒素を0.5～25 at %含有し、Siを75～99.5 at %含有する中間層が形成されているEUVリソグラフィ用反射層付基板が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2012/014904号

特許文献2：国際公開第2011/071123号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上述のEUVリソグラフィは、極紫外光（EUV光）を用いた露光技術である。EUV光とは、軟X線領域又は真空紫外線領域の波長帯の光であり、具体的には波長が0.2～100 nm程度の光のことである。EUVリソグラフィの場合、波長13～14 nm（例えば波長13.5 nm）のEUV光を用いることができる。

[0009] EUVリソグラフィには、吸収体パターンを有する反射型マスクが用いられる。反射型マスクに照射されたEUV光は、吸収体パターンが存在する部分では吸収され、吸収体パターンが存在しない部分では反射される。吸収体パターンが存在しない部分には、多層反射膜が露出している。反射型マスク

の表面に露出した多層反射膜がEUV光を反射する。EUVリソグラフィでは、多層反射膜（吸収体パターンが存在しない部分）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ェハ等の半導体基板（被転写体）上に転写される。

[0010] 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13～14nm（例えば波長13.5nm）のEUV光に対する多層反射膜としては、低屈折率であるMo膜と、高屈折率であるSi膜を交互に40～60周期積層したMo/Si周期積層膜が用いられている。

[0011] 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EUV光に対して高い反射率を有することが必要である。

[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などの金属が用いられている。一方、Mo膜などの低屈折率層が多層反射膜の最表面である場合、低屈折率層は容易に酸化される。低屈折率層の酸化により、反射型マスクの反射率が減少することがある。そのため、一般的に、多層反射膜の最表面には、Si膜などのケイ素含有層を配置する。多層反射膜付き基板が、金属材料を含む保護膜をSi膜などのケイ素含有層の上に配置した構造を有する場合には、反射型マスクの製

造工程で多層反射膜付き基板などに対して、熱処理をすると、EUV光に対する多層反射膜の反射率が低下するという現象が生じることがある。なお、多層反射膜付き基板又は反射型マスクブランクに対する熱処理は、一般的に、多層反射膜付き基板又は反射型マスクブランクの応力調整のために行う場合がある。

[0014] そこで、本発明は、多層反射膜付き基板に対して、熱処理をした場合でも、EUV光に対する多層反射膜の反射率の低下を抑制することのできる多層反射膜付き基板を得ることを目的とする。また、本発明は、反射型マスクブランク又は反射型マスクに対して、熱処理をした場合でも、EUV光に対する多層反射膜の反射率の低下を抑制することのできる反射型マスクブランク又は反射型マスクを得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 上記課題を解決するため、本発明は下記の構成を有する。

[0016] (構成1)

構成1は、基板と、該基板の上の多層反射膜と、該多層反射膜の上の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、前記多層反射膜の上に、ケイ素含有層、第1の層、第2の層及び第3の層をこの順で有し、

前記保護膜は、金属及び窒素を含み、

前記第1の層の窒素含有量をN1、前記第2の層の窒素含有量をN2、及び前記第3の層の窒素含有量をN3としたときに、N2がN1及びN3よりも多いことを特徴とする多層反射膜付き基板である。

[0017] (構成2)

構成2は、前記第1の層の金属含有量をM1とし、前記第2の層の金属含有量をM2とし、前記第3の層の金属含有量をM3としたときに、

$$(M3 / (N3 + M3) > M1 / (N1 + M1) > M2 / (N2 + M2)$$

)
の関係を満たすことを特徴とする構成1の多層反射膜付き基板である。

[0018] (構成3)

構成3は、前記第1の層、第2の層及び第3の層は、 $N2 > N1 \geq N3$ の関係を満たすことを特徴とする構成1又は2の多層反射膜付き基板である。

[0019] (構成4)

構成4は、前記第1の層、第2の層及び第3の層は、 $N2 > N3 > N1$ の関係を満たすことを特徴とする構成1又は2の多層反射膜付き基板である。

[0020] (構成5)

構成5は、前記金属は、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh) 及びイリジウム (Ir) から選択される少なくとも1つであることを特徴とする構成1～4の何れかの多層反射膜付き基板である。

[0021] (構成6)

構成6は、前記保護膜は、タリウム (Tl)、ハフニウム (Hf)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、マンガン (Mn)、インジウム (In)、ガリウム (Ga)、ビスマス (Bi)、タンタル (Ta)、鉛 (Pb)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al)、バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、スズ (Sn)、亜鉛 (Zn)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、アンチモン (Sb)、タングステン (W)、モリブデン (Mo) 及び銅 (Cu) から選択される少なくとも1つの添加元素を更に含むことを特徴とする構成1～5の何れかの多層反射膜付き基板である。

[0022] (構成7)

構成7は、基板と、該基板の上の多層反射膜と、該多層反射膜の上の保護膜と、該保護膜の上の吸収体膜とを有する反射型マスクブランクであって、

前記保護膜は、前記多層反射膜の上に、ケイ素含有層、第1の層、第2の層及び第3の層をこの順で有し、

前記保護膜は、金属及び窒素を含み、

前記第1の層の窒素含有量を $N1$ 、前記第2の層の窒素含有量を $N2$ 、及び前記第3の層の窒素含有量を $N3$ としたときに、 $N2$ が $N1$ 及び $N3$ よりも多いことを特徴とする反射型マスクブランクである。

[0023] (構成 8)

構成 8 は、前記第 1 の層の金属含有量を $M1$ とし、前記第 2 の層の金属含有量を $M2$ とし、並びに前記第 3 の層の金属含有量を $M3$ としたときに、

$$(M3 / (N3 + M3) > M1 / (N1 + M1) > M2 / (N2 + M2))$$

の関係を満たすことを特徴とする構成 7 の反射型マスクブランクである。

[0024] (構成 9)

構成 9 は、前記第 1 の層、第 2 の層及び第 3 の層は、 $N2 > N1 \geq N3$ の関係を満たすことを特徴とする構成 7 又は 8 の反射型マスクブランクである。

。

[0025] (構成 10)

構成 10 は、前記第 1 の層、第 2 の層及び第 3 の層は、 $N2 > N3 > N1$ の関係を満たすことを特徴とする構成 7 又は 8 の反射型マスクブランクである。

[0026] (構成 11)

構成 11 は、前記金属は、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh) 及びイリジウム (Ir) から選択される少なくとも 1 つであることを特徴とする構成 7 ~ 10 の何れかの反射型マスクブランクである。

[0027] (構成 12)

構成 12 は、前記保護膜は、タリウム (Tl)、ハフニウム (Hf)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、マンガン (Mn)、インジウム (In)、ガリウム (Ga)、ビスマス (Bi)、タンタル (Ta)、鉛 (Pb)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al)、バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、スズ (Sn)、亜鉛 (Zn)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、アンチモン (Sb)、タングステン (W)、モリブデン (Mo) 及び銅 (Cu) から選択される少なくとも 1 つの添加元素を更に含むことを特徴とする構成 7 ~ 11 の何れかの反射型マスクブランクである。

[0028] (構成 13)

構成 1 3 は、基板と、該基板の上の多層反射膜と、該多層反射膜の上の保護膜と、該保護膜の上の吸収体パターンとを有する反射型マスクであって、

前記保護膜は、前記多層反射膜の上に、ケイ素含有層、第 1 の層、第 2 の層及び第 3 の層をこの順で有し、

前記保護膜は、金属及び窒素を含み、

前記第 1 の層の窒素含有量を N_1 、前記第 2 の層の窒素含有量を N_2 、及び前記第 3 の層の窒素含有量を N_3 としたときに、 N_2 が N_1 及び N_3 よりも多いことを特徴とする反射型マスクである。

[0029] (構成 1 4)

構成 1 4 は、前記第 1 の層の金属含有量を M_1 とし、前記第 2 の層の金属含有量を M_2 とし、並びに前記第 3 の層の金属含有量を M_3 としたときに、

$$(M_3 / (N_3 + M_3) > M_1 / (N_1 + M_1) > M_2 / (N_2 + M_2))$$

)

の関係を満たすことを特徴とする構成 1 3 の反射型マスクである。

[0030] (構成 1 5)

構成 1 5 は、前記第 1 の層、第 2 の層及び第 3 の層は、 $N_2 > N_1 \geq N_3$ の関係を満たすことを特徴とする構成 1 3 又は 1 4 の反射型マスクである。

[0031] (構成 1 6)

構成 1 6 は、前記第 1 の層、第 2 の層及び第 3 の層は、 $N_2 > N_3 > N_1$ の関係を満たすことを特徴とする構成 1 3 又は 1 4 に記載の反射型マスクである。

[0032] (構成 1 7)

構成 1 7 は、前記金属は、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh) 及びイリジウム (Ir) から選択される少なくとも 1 つであることを特徴とする構成 1 3 ~ 1 6 の何れかの反射型マスクである。

[0033] (構成 1 8)

構成 1 8 は、前記保護膜は、タリウム (Tl)、ハフニウム (Hf)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、マンガン (Mn)、インジウム (I

n)、ガリウム (Ga)、ビスマス (Bi)、タンタル (Ta)、鉛 (Pb)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al)、バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、スズ (Sn)、亜鉛 (Zn)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、アンチモン (Sb)、タングステン (W)、モリブデン (Mo) 及び銅 (Cu) から選択される少なくとも1つの添加元素を更に含むことを特徴とする構成13~17の何れかの反射型マスクである。

[0034] (構成19)

構成19は、構成13~18の何れか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である。

発明の効果

[0035] 本発明によれば、多層反射膜付き基板に対して、熱処理をした場合でも、EUV光に対する多層反射膜の反射率の低下を抑制することのできる多層反射膜付き基板を得ることができる。また、本発明によれば、反射型マスクブランク又は反射型マスクに対して、熱処理をした場合でも、EUV光に対する多層反射膜の反射率の低下を抑制することのできる反射型マスクブランク又は反射型マスクを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0036] [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3]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4]本実施形態の反射型マスクの製造方法の一例を示す断面模式図である。
[図5]EUV露光装置の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0037] 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。

[0038] 図1は、本実施形態の多層反射膜付き基板90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90は、基板1の上に、多層反射膜2及び保護膜3を備える。保護膜3は、多層反射膜2の上に、ケイ素含有層32、第1の層34、第2の層36及び第3の層38をこの順で有する。なお、多層反射膜付き基板90は、更に裏面導電膜5など、他の薄膜を有することができる。

[0039] 図2は、本実施形態の反射型マスクブランク100の一例を示す断面模式図である。図2に示す反射型マスクブランク100は、基板1の上に、多層反射膜2、保護膜3及び吸収体膜4を備える。反射型マスクブランク100は、裏面導電膜5を有することができる。なお、多層反射膜付き基板90は、更にレジスト膜11など、他の薄膜を有することができる。

[0040] 図3は、反射型マスクブランク100の別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100は、図2に示す構成に加えて、吸収体膜4の上にエッチングマスク膜6を更に備える。なお、反射型マスクブランク100は、レジスト膜11など、他の薄膜を更に有することができる。

[0041] 本明細書において、「薄膜A（又は基板）の上に薄膜Bを配置（形成）する」とは、薄膜Bが、薄膜A（又は基板）の表面に接して配置（形成）されることを意味する場合の他、薄膜A（又は基板）と、薄膜Bとの間に他の薄膜Cを有することを意味する場合も含む。また、本明細書において、例えば「薄膜Bが薄膜A（又は基板）の表面に接して配置される」とは、薄膜A（又は基板）と薄膜Bとの間に他の薄膜を介さずに、薄膜A（又は基板）と薄膜Bとが直接、接するように配置されていることを意味する。また、本明細書において、「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、薄膜及び基板1などの相対的な位置関係を示しているに過ぎない。

[0042] <多層反射膜付き基板90>

本実施形態の多層反射膜付き基板90について、具体的に説明する。

[0043] <<基板1>>

基板1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。

[0044] 基板1の転写パターン（後述の吸収体パターン4a）が形成される側の主表面（第1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1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1の転写パターンが形成される側の主表面の $132 \text{ mm} \times 132 \text{ mm}$ の領域において、平坦度が $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.03 \mu\text{m}$ 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第2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表面である。裏面の $142 \text{ mm} \times 142 \text{ mm}$ の領域において、平坦度が $0.1 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.03 \mu\text{m}$ 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。平坦度（TIR）は、基板1の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1の表面の最も高い位置と、焦平面より下にある基板1の表面の最も低い位置との高低差の絶対値である。

[0045] EUV露光の場合、基板1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 0.1 nm 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。

[0046] 基板1は、その上に形成される薄膜（多層反射膜2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ものが好ましい。特に、 65 GPa 以上の高いヤング率を有しているものが好ましい。

[0047] <<多層反射膜2>>

- [0048] 実施形態の多層反射膜付き基板90は、多層反射膜2を含む。多層反射膜2は、反射型マスク200において、EUV光を反射する機能を付与するものである。多層反射膜2は、屈折率の異なる元素を主成分とする各層が周期的に積層された多層膜である。
- [0049] 一般的には、多層反射膜2として、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から60周期程度積層された多層膜が用いられる。
- [0050] 多層反射膜2として用いられる多層膜は、基板1側から高屈折率層と低屈折率層をこの順に積層した高屈折率層／低屈折率層の積層構造を1周期として複数周期積層した構造であることができる。また、多層膜は、基板1側から低屈折率層と高屈折率層をこの順に積層した低屈折率層／高屈折率層の積層構造を1周期として複数周期積層した構造であることができる。なお、多層反射膜2の最表面の層、すなわち、基板1側と反対側の多層反射膜2の表面層は、高屈折率層であることが好ましい。上述の多層膜において、基板1側から高屈折率層と低屈折率層をこの順に積層した高屈折率層／低屈折率層の積層構造を1周期として複数周期積層する場合は、最上層が低屈折率層となる。この場合、低屈折率層が多層反射膜2の最表面を構成すると容易に酸化されてしまい反射型マスク200の反射率が減少する。そのため、最上層の低屈折率層上に高屈折率層を更に形成して多層反射膜2とすることが好ましい。なお、最上層の低屈折率層上に形成された高屈折率層は、後述する保護膜3のケイ素含有層32であることができる。一方、上述の多層膜において、基板1側から低屈折率層と高屈折率層をこの順に積層した低屈折率層／高屈折率層の積層構造を1周期として複数周期積層する場合は、最上層が高屈折率層となる。したがって、この場合には、更なる高屈折率層を形成する必要はない。なお、この場合の最上層の高屈折率層は、後述する保護膜3のケイ素含有層32を兼ねることができる。
- [0051] 高屈折率層としては、ケイ素（Si）を含む層を用いることができる。S

iを含む材料としては、Si単体の他に、Siに、ホウ素（B）、炭素（C）、窒素（N）、酸素（O）及び／又は水素（H）を含むSi化合物を用いることができる。Siを含む高屈折率層を用いることによって、EUV光の反射率に優れた反射型マスク200が得られる。また、低屈折率層としては、モリブデン（Mo）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、及び白金（Pt）から選ばれる金属単体、又はこれらの合金を用いることができる。また、これらの金属単体又は合金に、ホウ素（B）、炭素（C）、窒素（N）、酸素（O）及び／又は水素（H）を添加してしてもよい。本実施形態の多層反射膜付き基板90においては、低屈折率層がモリブデン（Mo）層であり、高屈折率層がケイ素（Si）層であることが好ましい。例えば波長13nmから14nm（例えば波長13.5nm）のEUV光を反射するための多層反射膜2としては、Mo層とSi層とを交互に40から60周期程度積層したMo/Si周期積層膜を好ましく用いることができる。また、本実施形態の多層反射膜付き基板90においては、低屈折率層がルテニウム（Ru）層であり、高屈折率層がケイ素（Si）層であることが好ましい。例えば波長13nmから14nm（例えば波長13.5nm）のEUV光を反射するための多層反射膜2としては、Ru層とSi層とを交互に30から40周期程度積層したRu/Si周期積層膜を好ましく用いることができる。

[0052] 多層反射膜2の単独での反射率は通常65%以上であり、上限は通常73%である。なお、多層反射膜2の各構成層の膜厚及び周期は、露光波長により適宜選択することができる。具体的には、多層反射膜2の各構成層の膜厚及び周期は、ブラッグ反射の法則を満たすように選択することができる。多層反射膜2において、高屈折率層及び低屈折率層はそれぞれ複数存在するが、高屈折率層同士の膜厚、又は低屈折率層同士の膜厚は、必ずしも同じでなくても良い。

[0053] 多層反射膜2の形成方法は当該技術分野において公知である。多層反射膜2は、例えばイオンビームスパッタリング法により、各層を成膜することにより形成できる。上述したMo/Si周期多層膜の場合、例えばイオンビー

ムスパッタリング法により、まずSiターゲットを用いて厚さ4nm程度のSi膜を基板1の上に成膜し、その後Moターゲットを用いて厚さ3nm程度のMo膜を成膜し、これを1周期として、40～60周期積層して、多層反射膜2を形成する（最表面の層はSi膜とする）。なお、60周期とした場合、40周期より工程数は増えるが、EUV光に対する反射率を高めることができる。

[0054] <<保護膜3>>

図1に示すように、本実施形態の多層反射膜付き基板90は、多層反射膜2の上に所定の保護膜3を有する。多層反射膜2の上に所定の保護膜3を有することにより、多層反射膜付き基板90を用いて反射型マスク200を製造する際の多層反射膜2の表面へのダメージを抑制することができる。そのため、得られる反射型マスク200のEUV光に対する反射率特性が良好となる。

[0055] 本明細書では、本実施形態の多層反射膜付き基板90に用いることのできる所定の保護膜3のことを、「本実施形態の保護膜3」という場合がある。

[0056] 本実施形態の保護膜3は、多層反射膜2の上に、ケイ素含有層32、第1の層34、第2の層36及び第3の層38をこの順で有する。

[0057] <<<ケイ素含有層32>>>

本実施形態の保護膜3のケイ素含有層32は、多層反射膜2の上に、多層反射膜2に接して配置されることができる。ケイ素含有層32は、少なくともケイ素(Si)を含む。ケイ素含有層32は、ケイ素(Si)のみからなることができる。なお、多層反射膜2の最上層が高屈折率層の場合、最上層の高屈折率層は、保護膜3のケイ素含有層32を兼ねることができる。ケイ素含有層32の成膜の際には、ケイ素(Si)のみを成膜する条件で、成膜することができる。例えば、ケイ素含有層32の成膜は、Siターゲットを用いて、イオンビームスパッタリング法により行うことができる。

[0058] ケイ素含有層32の膜厚は、1.0～2.0nmであることが好ましく、1.2～1.5nmであることがより好ましい。なお、ケイ素含有層32の

膜厚は、第1の層34、第2の層36及び第3の層38を成膜後、断面TEM（透過型電子顕微鏡）像の観察、及び／又はXPS法（X線光電子分光法）若しくは走査透過電子顕微鏡（STEM）を用いたEDX法（エネルギー分散型X線分析法）による深さ方向の組成プロファイルを測定することにより得ることができる。第1の層34、第2の層36及び第3の層38には、所定の金属が含まれる。そのため、ケイ素含有層32の一部のケイ素は、第1の層34、第2の層36及び第3の層38の成膜後、第1の層34などへ拡散する。そのため、ケイ素含有層32の成膜直後の膜厚（成膜速度と成膜時間との関係から計算した膜厚）は、第1の層34、第2の層36及び第3の層38の成膜後には、減少することがある。なお、保護膜3を構成する他の層の膜厚についても同様である。保護膜3を構成する各層の膜厚は、XPS法による深さ方向の組成プロファイルを測定することによって得ることができる。

[0059] <<<第1の層34>>>

本実施形態の保護膜3の第1の層34は、ケイ素含有層32の上に、ケイ素含有層32に接して配置される。第1の層34は、金属、ケイ素（Si）及び／又は窒素（N）を含むことができる。第1の層34は、金属、ケイ素及び窒素を含むことが好ましい。本明細書では、第1の層34の窒素含有量をN1（原子%）とする。第1の層34の窒素含有量N1は、 $N1 \geq 0$ 原子%である。

[0060] 第1の層34の膜厚は、0.5～1.5nmであることが好ましく、0.8～1.1nmであることがより好ましい。

[0061] <<<第2の層36>>>

本実施形態の保護膜3の第2の層36は、第1の層34の上に、第1の層34に接して配置される。第2の層36は、金属及び窒素（N）を含む。第2の層36は、更にケイ素（Si）を含むことができる。第2の層36は、金属、ケイ素及び窒素を含むことが好ましい。本明細書では、第2の層36の窒素含有量をN2（原子%）とする。第2の層36の窒素含有量N2は、

$N_2 > 0$ 原子%である。

[0062] 第2の層36の膜厚は、0.5～1.5 nmであることが好ましく、1.0～1.2 nmであることがより好ましい。

[0063] <<<第3の層38>>>

本実施形態の保護膜3の第3の層38は、第2の層36の上に、第2の層36に接して配置される。第3の層38は、保護膜3のエッチングガスに対する耐性、及び洗浄に対する耐性を高くするという、保護膜3としての機能を有することができる。第3の層38の窒素(N)含有量は、低いことが好ましく、第3の層38は、窒素を含まないことがより好ましい。本明細書では、第3の層38の窒素含有量を N_3 (原子%)とする。第3の層38の窒素含有量 N_3 は、 $N_3 \geq 0$ 原子%である。

[0064] 本明細書では、第3の層38に含まれ、保護膜3としての機能を発揮するための金属のことを、「所定の金属」という場合がある。第3の層38に含まれる所定の金属は、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)及びイリジウム(Ir)から選択される少なくとも1つであることが好ましい。第3の層38は、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)及びイリジウム(Ir)から選択される少なくとも1つのみからなることが好ましい。

[0065] 第3の層38の膜厚は、1.5～5.0 nmであることが好ましく、2.0～4.0 nmであることがより好ましい。

[0066] なお、上述のケイ素含有層32、第1の層34、第2の層36及び第3の層38は、とても薄い薄膜であるため、測定により各層の界面を明確に特定することは困難である場合がある。その場合、例えば、断面TEM像を観察することにより、各層の界面と思われる位置を特定することができる。また、XPS法又はEDX法により保護膜3の深さ方向の組成プロファイルを測定して、組成プロファイルから、各層の界面と思われる位置を特定することができる。

[0067] また、上述のケイ素含有層32、第1の層34、第2の層36及び第3の層38は、とても薄い薄膜であるため、測定により各層の組成を明確に特定

することは困難である場合がある。その場合、例えば、断面TEM像の観察することにより界面を特定する、及び／又はXPS法若しくはEDX法により保護膜3の深さ方向の組成プロファイルを測定して、各元素の信号が極大値又は最大値の半分の値をとる位置を界面と特定し、各層の界面の位置から、各層の膜厚方向の中心を求め、各層の膜厚方向の中心における組成（金属、窒素及びケイ素などの含有量）を、各層の組成とすることができる。XPS法又はEDX法による測定では、保護膜3上に吸収体膜4、若しくは吸収体膜4とエッチングマスク膜6とを有する反射型マスクブランクの状態、又は吸収体膜4をパターンングした後の反射型マスクの状態から測定し、各層の組成を特定してもよい。なお、各層の膜厚方向の中心の組成を各層の組成とする場合、保護膜3の表面から、各層の膜厚方向の中心までの距離のことを、「測定深さ」という場合がある。「測定深さ」とは、各層の組成を決定するための、保護膜3の表面からの膜厚方向の距離を意味する。

[0068] また、上述のように、ケイ素含有層32、第1の層34、第2の層36及び第3の層38は、とても薄い薄膜であるため、測定により各層の組成を明確に特定することは困難である場合がある。その場合、例えば、XPS法又はEDX法により保護膜3の深さ方向の組成プロファイルを測定して、各層の範囲における金属、窒素又はケイ素などの含有量の極大値又は極小値（あるいは最大値又は最小値）を、その層における金属、窒素又はケイ素の含有量とすることができる。また、第1の層34における金属の含有量の極大値が生じる深さを、第1の層34の測定深さ d_1 として、測定深さ d_1 における測定値を、第1の層34の金属、窒素又はケイ素の含有量とすることができる。また、第2の層36における窒素の含有量の極大値が生じる深さを、第2の層36の測定深さ d_2 として、測定深さ d_2 における測定値を、第2の層36の金属、窒素又はケイ素の含有量とすることができる。また、第3の層38における金属の含有量の極大値が生じる深さを、第3の層38の測定深さ d_3 として、測定深さ d_3 における測定値を、第3の層38の金属、窒素又はケイ素の含有量とすることができる。

[0069] また、上述のように、ケイ素含有層32、第1の層34、第2の層36及び第3の層38は、とても薄い薄膜であるため、測定により各層の組成を明確に特定することは困難である場合がある。その場合、例えば、XPS法又はEDX法により保護膜3の深さ方向の組成プロファイルを測定して、各層の範囲における窒素含有量Nと所定の金属の含有量Mの比である $M/(N+M)$ 、又は窒素含有量N、所定の金属の含有量M及びケイ素含有量 S_i の比である $M/(N+S_i+M)$ を用いて測定深さを特定し、各層の含有量を特定することができる。例えば、 $M/(N+M)$ 又は $M/(N+S_i+M)$ の極大値又は極小値（あるいは最大値又は最小値）が生じる深さにおける測定値を、その層における金属、窒素又はケイ素の含有量とすることができる。また、第1の層34における $M/(N+M)$ 又は $M/(N+S_i+M)$ の極大値又は極小値（あるいは最大値又は最小値）が生じる深さを、第1の層34の測定深さ d_1 として、測定深さ d_1 における測定値を、第1の層34の金属、窒素又はケイ素の含有量（ M_1 、 N_1 又は S_{i1} ）とすることができる。また、第2の層36における $M/(N+M)$ 又は $M/(N+S_i+M)$ の極大値又は極小値（あるいは最大値又は最小値）が生じる深さを、第2の層36の測定深さ d_2 として、測定深さ d_2 における測定値から、第2の層36の金属、窒素又はケイ素の含有量（ M_2 、 N_2 又は S_{i2} ）とすることができる。また、第3の層38における $M/(N+M)$ 又は $M/(N+S_i+M)$ の極大値又は極小値（あるいは最大値又は最小値）が生じる深さを、第3の層38の測定深さ d_3 として、測定深さ d_3 における組成から、第3の層38の金属、窒素又はケイ素の含有量（ M_3 、 N_3 又は S_{i3} ）とすることができる。

[0070] なお、EDX法において、保護膜3の直上にTaを含む層がある場合は、TaのM線が S_i のK線と重複するため、 S_i を正確に定量することが困難になる。このような膜構成においてはケイ素含有量を含む $M/(N+S_i+M)$ よりも、ケイ素含有量を含まない $M/(N+M)$ の方が測定深さを特定する比として好ましい。一方、EDX法において、窒素のK線の強度は比較

的小さく、窒素含有率の低い構造で $M/(N+M)$ の深さ方向の組成プロファイルを測定した場合、 S/N 比が悪くなり、分析に悪影響を与える場合がある。このような膜構成においては、 $M/(N+M)$ よりも $M/(N+S_i+M)$ の方が測定深さを特定する比として好ましい。

[0071] また、上述のケイ素含有層32、第1の層34、第2の層36及び第3の層38の金属及び窒素の含有量は、各層の深さ方向に連続的に変化する組成傾斜となるような含有量であることができる。この場合も、上述の方法により、保護膜3の各層の組成を得ることができる。

[0072] 実施形態の保護膜3は、金属及び窒素を含む。上述のように、第2の層36は少なくとも金属及び窒素を含み、第3の層38は少なくとも金属を含む。したがって、保護膜3全体としては、金属及び窒素を含むことになる。なお、第1の層34、第2の層36及び第3の層38に含まれる金属は、同じ金属（所定の金属）であることができる。

[0073] 実施形態の保護膜3は、第1の層34の窒素含有量を N_1 、第2の層36の窒素含有量を N_2 及び第3の層38の窒素含有量を N_3 としたときに、 N_2 が N_1 及び N_3 よりも多い。これにより、ケイ素(S_i)がケイ素含有層32から第3の層38（保護膜3としての機能を有する層）へ拡散することを抑制することができる。そのため、多層反射膜付き基板90に対して、熱処理をした場合でも、EUV光に対する多層反射膜2の反射率の低下を抑制することができる多層反射膜付き基板90を得ることができる。

[0074] 実施形態の保護膜3は、第1の層34の窒素含有量 N_1 、第2の層36の窒素含有量 N_2 及び第3の層38の窒素含有量 N_3 が、 $N_2 > N_1 \geq N_3$ の関係を満たす。この関係は、保護膜3が、ハフニウム(Hf)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)及びモリブデン(Mo)から選択される少なくとも1つの添加元素を含む場合により好ましい。第3の層38の窒化率が高いほど消衰係数 k が増加し、EUV光の反射率が低下するからである。なお、この関係は、 $N_2 > N_1 > N_3$ であることが好ましい。

[0075] 実施形態の保護膜3は、第1の層34の窒素含有量N1、第2の層36の窒素含有量N2及び第3の層38の窒素含有量N3が、 $N2 > N3 > N1$ の関係を満たす。この関係は、保護膜3が、マンガン(Mn)、インジウム(In)、タンタル(Ta)、銀(Ag)、亜鉛(Zn)、クロム(Cr)及びタングステン(W)から選択される少なくとも1つの添加元素を含む場合により好ましい。第3の層38の窒化率が高いほど消衰係数kが減少し、EUV光の反射率が向上するからである。

[0076] 本発明者らは、保護膜3の各層の窒素含有量が所定の値であることにより、多層反射膜付き基板90に対して、熱処理をした場合でも、EUV光に対する多層反射膜2の反射率の低下を抑制することができることを見出し、本発明に至った。実施形態の保護膜3を、多層反射膜2の上に配置することにより、より効果的にEUV光に対する多層反射膜2の反射率の低下を抑制することができる。すなわち、本実施形態では、所定の金属を含む材料の保護膜3を配置した構造を有する多層反射膜付き基板90に対して、熱処理をした場合でも、EUV光に対する多層反射膜2の反射率の低下を抑制することのできる多層反射膜付き基板90を得ることができる。特に、保護膜3に含まれる金属が同じ場合、所定の窒素含有量である本実施形態の保護膜3を有する多層反射膜付き基板90は、窒素を実質的に含まない保護膜3と比べて、熱処理をした場合でも、EUV光に対する多層反射膜2の反射率の低下を抑制することができる。また、本実施形態では、所定の金属を含む材料の保護膜3を配置した構造を有する多層反射膜付き基板90を備える反射型マスクブランク又は反射型マスクに対して、熱処理をした場合でも、EUV光に対する多層反射膜2の反射率の低下を抑制することのできる多層反射膜付き基板90を備える反射型マスクブランク又は反射型マスクを得ることができる。

[0077] 本実施形態の保護膜3では、第1の層34の窒素含有量をN1、金属含有量をM1及びケイ素含有量をSi1とし、第2の層36の窒素含有量をN2、金属含有量をM2及びケイ素含有量をSi2とし、並びに第3の層38の

窒素含有量を N_3 、金属含有量を M_3 及びケイ素含有量を S_{i3} としたときに、

$$\frac{N_2}{(N_2 + S_{i2} + M_2)} > \frac{N_1}{(N_1 + S_{i1} + M_1)} > \frac{N_3}{(N_3 + S_{i3} + M_3)}$$

の関係を満たすことが好ましい。なお、第1の層34、第2の層36及び第3の層38に含まれる金属は、同じ金属（所定の金属）であることができる。第1の層34、第2の層36及び第3の層38に含まれる金属は、複数の金属を含んでもよく、この場合の金属含有量は、複数の金属の合計含有量である。なお、ここでの金属は、第1の層34、第2の層36及び第3の層38を構成する主成分としての金属であり、金属の合計含有量には添加元素の含有量は含めないものとする。第1の層34、第2の層36及び第3の層38の窒素、金属及びケイ素の含有量が所定の関係であることにより、熱処理の際に、ケイ素含有層32からの第3の層38へのケイ素（ S_i ）が拡散するという現象を、更に効果的に抑制することができる。

[0078] 多層反射膜2が、例えば Mo/S_i 周期積層膜の場合、 Mo は大気により容易に酸化するため多層反射膜2の反射率が低下するおそれがある。そのため、多層反射膜2の最上層を S_i 層にすることが行われている。本実施形態の保護膜3のケイ素含有層32は、多層反射膜2の最上層の S_i 膜を兼ねることができる。従来の多層反射膜付き基板90において、 S_i 膜と、 Ru を材料とする単層の保護膜3とが接すると、ケイ素（ S_i ）が保護膜3へ容易に拡散する恐れがある。すなわち、従来の多層反射膜付き基板90では、多層反射膜2の S_i 層から、 S_i 原子が時間の経過とともに Ru 系保護膜3の方へ、 Ru 系保護膜3の粒界の間を移動して拡散し、 $RuSi$ を形成する。特に、多層反射膜付き基板90が熱処理される場合には、多層反射膜2の S_i 層から保護膜3への S_i 原子の拡散が増加する。そのため、多層反射膜2の反射率が低下するという問題が生じる。本実施形態の保護膜3が、所定の窒素含有量を有する第1の層34及び第2の層36を有することにより、ケイ素（ S_i ）がケイ素含有層32から第3の層38（保

護膜3としての機能を有する層)へ拡散することを抑制することができる。そのため、多層反射膜付き基板90に対して、熱処理をした場合でも、EUV光に対する多層反射膜2の反射率の低下を抑制することができる多層反射膜付き基板90を得ることができる。

[0079] 本実施形態の保護膜3では、第1の層34の窒素含有量をN1、金属含有量をM1とし、第2の層36の窒素含有量をN2、金属含有量をM2とし、第3の層38の窒素含有量をN3、金属含有量をM3としたときに、

$$M3 / (N3 + M3) > M1 / (N1 + M1) > M2 / (N2 + M2)$$

の関係を満たすことが好ましい。

[0080] 本実施形態の保護膜3では、第1の層34の窒素含有量をN1、金属含有量をM1及びケイ素含有量をSi1とし、第2の層36の窒素含有量をN2、金属含有量をM2及びケイ素含有量をSi2とし、並びに第3の層38の窒素含有量をN3、金属含有量をM3及びケイ素含有量をSi3としたときに、

$$M3 / (N3 + Si3 + M3) > M1 / (N1 + Si1 + M1) > M2 / (N2 + Si2 + M2)$$

の関係を満たすことが好ましい。

[0081] なお、第1の層34、第2の層36及び第3の層38に含まれる金属は、同じ金属(所定の金属)であることができる。第1の層34、第2の層36及び第3の層38に含まれる金属は、複数の金属を含んでもよく、この場合の金属含有量は、複数の金属の合計含有量である。なお、ここでの金属は、第1の層34、第2の層36及び第3の層38を構成する主成分としての金属であり、金属の合計含有量には添加元素の含有量は含めないものとする。第1の層34、第2の層36及び第3の層38の金属含有量が所定の関係であることにより、熱処理の際に、ケイ素含有層32からの第3の層38へのケイ素(Si)が拡散するという現象を、より効果的に抑制することができる。また、保護膜3の最表面に配置される第3の層38の金属含有量が高いことにより、保護膜3全体として、保護膜3としての機能を有することがで

きる。

- [0082] 本実施形態の保護膜3に含まれる金属は、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）及びイリジウム（Ir）から選択される少なくとも1つであることが好ましい。これらの金属は、所定の金属として、第1の層34、第2の層36及び第3の層38に含まれることができる。多層反射膜付き基板90の生産を容易にするために、第1の層34、第2の層36及び第3の層38に含まれる所定の金属は、同じ種類の金属であることが好ましい。
- [0083] 本実施形態の保護膜3に含まれる金属が、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）及びイリジウム（Ir）から選択される少なくとも1つ（特定の金属）であることにより、保護膜3のエッチングガスに対する耐性、及び洗浄に対する耐性を高くするという、保護膜3としての機能を効果的に得ることができる。また、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）及びイリジウム（Ir）は、窒素と反応しにくい材料である。そのため、第3の層38が特定の金属を含むことにより、第3の層38が窒素（N）を含有することを抑制することができる。その結果、第3の層38へケイ素（Si）が拡散するという現象を、更に効果的に抑制することができる。
- [0084] 本実施形態の多層反射膜付き基板90は、保護膜3は、タリウム（Tl）、ハフニウム（Hf）、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、マンガン（Mn）、インジウム（In）、ガリウム（Ga）、ビスマス（Bi）、タンタル（Ta）、鉛（Pb）、銀（Ag）、アルミニウム（Al）、バナジウム（V）、ニオブ（Nb）、スズ（Sn）、亜鉛（Zn）、クロム（Cr）、鉄（Fe）、アンチモン（Sb）、タングステン（W）、モリブデン（Mo）及び銅（Cu）から選択される少なくとも1つの添加元素を更に含むことが好ましい。保護膜3が、添加元素を更に含むことにより、ケイ素含有層32と、第1の層34との界面の密着性を高めることができる。したがって、ケイ素含有層32及び第1の層34の少なくとも1つが添加元素を含むことが好ましい。
- [0085] 第1の層34、第2の層36及び第3の層38は、連続的に成膜すること

が好ましい。そのため、保護膜3を形成する際の生産性を考慮すると、第1の層34だけでなく、第2の層36及び第3の層38も添加元素を更に含むことができる。

[0086] 本実施形態の保護膜3うち、第1の層34、第2の層36及び第3の層38の添加元素の含有量は、2原子%以上が好ましく、3原子%以上がより好ましい。また、添加元素の含有量は、15原子%以下が好ましく、10原子%以下であることがより好ましい。添加元素の添加量を調整することにより、ケイ素含有層32と、第1の層34との界面の密着性をより高めることができる。

[0087] 本実施形態の保護膜3の第1の層34、第2の層36及び第3の層38は、公知の各種方法、例えば、イオンビームスパッタリング法、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)、及び真空蒸着法により形成可能である。本実施形態の保護膜3は、窒素ガス雰囲気中で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)によって成膜することが好ましい。ターゲットとしては、例えば、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)及びイリジウム(Ir)から選択される少なくとも1つの単一金属ターゲット又は合金ターゲットを用いることができる。第1の層34、第2の層36及び第3の層38を反応性スパッタリング法にて成膜する場合、ケイ素含有層32の成膜後に、窒素ガス雰囲気中で、第1の層34、第2の層36及び第3の層38を連続して成膜することができる。

[0088] 第1の層34、第2の層36及び第3の層38を連続して成膜する際に、窒素ガスの流量(圧力)及び/又は印加電力などの成膜条件を変化させることにより、所定の組成の各層を成膜することができる。ただし、適切な成膜条件を選択した場合、成膜条件を一定に保って成膜しても、第1の層34、第2の層36及び第3の層38の中での所定の元素の拡散により、所定の組成の各層を成膜することができる。例えば、ケイ素(Si)を含む第1の層34は、ケイ素含有層32からのケイ素(Si)の拡散により、形成することができる。

[0089] 保護膜3を形成した後、又は吸収体膜4を形成した後に、熱処理することができる。この熱処理においては、反射型マスクブランク100の製造工程におけるレジスト膜11のプリベーク温度（110℃程度）よりも高い温度で加熱を行うことができる。具体的には、熱処理の温度条件は、通常130℃以上300℃以下であり、150℃以上250℃以下とすることが好ましい。熱処理をすることにより、基板1及び基板1の上に形成した薄膜の応力調整を行うことができる。本実施形態の多層反射膜付き基板90及び反射型マスクブランク100は、熱処理をした場合でも、EUV光に対する多層反射膜2の反射率の低下を抑制することができる。

[0090] なお、上記の熱処理を行うことにより、第1の層34、第2の層36及び第3の層38に含まれる窒素の拡散を促して、第3の層38へのSiの拡散を抑制するためにより好ましい組成の第1の層34及び第2の層36を得ることができる場合がある。

[0091] 保護膜3のうち、第1の層34、第2の層36及び第3の層38の合計膜厚（単に「保護膜3の膜厚」という場合がある。）は、保護膜3としての機能を果たすことができる限り特に制限されない。EUV光の反射率の観点から、保護膜3の膜厚は、1.0nmから8.0nmであることが好ましく、1.5nmから6.0nmであることがより好ましい。

[0092] 上述の保護膜3の所望の構成は、吸収体膜4を形成する前の多層反射膜付き基板90における保護膜3に限らず、吸収体膜4とエッチングマスク膜6とを有する反射型マスクブランク100、又は吸収体膜4をパターニングした後の保護膜3を有する反射型マスク200からも確認することができる。

[0093] <<裏面導電膜5>>

本実施形態の多層反射膜付き基板90は、静電チャック用の裏面導電膜5を有することができる。裏面導電膜5は、基板1の第2主表面（裏側主表面）の上（多層反射膜2の形成面の反対側であり、基板1に水素侵入抑制膜等の中間層が形成されている場合には中間層の上）に形成することができる。静電チャック用として、裏面導電膜5に求められるシート抵抗は、通常10

0 Ω/□ (Ω/square) 以下である。裏面導電膜 5 の形成方法は、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である。裏面導電膜 5 のクロム (Cr) を含む材料は、Cr にホウ素、窒素、酸素、及び炭素から選択した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。裏面導電膜 5 のタンタル (Ta) を含む材料としては、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 化合物を用いることが好ましい。Ta 化合物としては、例えば、TaB、Ta₂N、TaO、TaON、TaCON、TaBN、TaBO、TaBON、TaBCON、TaHf、TaHfO、TaHfN、TaHfON、TaHfCON、TaSi、TaSiO、TaSiN、TaSiON、及び TaSiCON などを挙げることができる。裏面導電膜 5 の膜厚は、静電チャック用としての機能を満足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、この裏面導電膜 5 はマスクブランク 100 の第 2 主表面側の応力調整も兼ね備えている。すなわち、裏面導電膜 5 は、第 1 主表面側に形成された各種膜からの応力とバランスをとって、平坦な反射型マスクブランク 100 が得られるように調整される。

[0094] なお、多層反射膜付き基板 90 は、必ずしも裏面導電膜 5 を含む必要はない。例えば、後述の吸収体膜 4 を形成した後に、反射型マスクブランク 100 に対して裏面導電膜 5 を形成することができる。

[0095] <反射型マスクブランク 100>

本実施形態の反射型マスクブランク 100 について説明する。図 2 に示すように、本実施形態の反射型マスクブランク 100 は、上述の多層反射膜付き基板 90 の保護膜 3 の上に、吸収体膜 4 を有する。

[0096] <<吸収体膜 4>>

本実施形態の反射型マスクブランク 100 の吸収体膜 4 は、保護膜 3 の上に形成される。吸収体膜 4 の基本的な機能は、EUV 光を吸収することである。吸収体膜 4 は、EUV 光の吸収を目的とした吸収体膜 4 であっても良いし、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 4 であっても良い。位相シフト機能を有する吸収体膜 4 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 4 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 4 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 4 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 3 を介して多層反射膜 2 から反射する。そのため、位相シフト機能を有する吸収体膜 4 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を有することになる。位相シフト機能を有する吸収体膜 4 は、吸収体膜 4 からの反射光と、多層反射膜 2 からの反射光との位相差が 170 度から 260 度となるように形成される。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。

[0097] 吸収体膜 4 は単層の膜であっても良いし、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て生産効率が上がるという特徴がある。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 4 を多層膜にすることによって様々な機能を付加させることが可能となる。吸収体膜 4 が位相シフト機能を有する吸収体膜 4 の場合には、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。

[0098] 吸収体膜4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3（第3の層38）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、2以上の金属を含む合金又はこれらの化合物を好ましく用いることができる。化合物は、上記金属又は合金に、酸素（O）、窒素（N）、炭素（C）及び／又はホウ素（B）を含んでもよい。

[0099] 吸収体膜4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4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、吸収体膜4を成膜することができる。

[0100] また、平滑性及び平坦性の点から、吸収体膜4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4の表面が平滑・平坦でないと、吸収体パターン4a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4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.

4 nm以下、更に好ましくは0.3 nm以下である。

[0101] 本実施形態では、高屈折率層の上に金属を含む材料の保護膜3を配置した構造を有する反射型マスクブランク100に対して、熱処理をした場合でも、EUV光に対する多層反射膜2の反射率の低下を抑制することのできる反射型マスクブランク100を得ることができる。

[0102] <<エッチングマスク膜6>>

図3に示すように、本実施形態の反射型マスクブランク100は、吸収体膜4の上に、エッチングマスク膜6を有することができる。エッチングマスク膜6の材料としては、エッチングマスク膜6に対する吸収体膜4のエッチング選択比（吸収体膜4のエッチング速度／エッチングマスク膜6のエッチング速度）が高い材料を用いることが好ましい。エッチングマスク膜6に対する吸収体膜4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。

[0103] 本実施形態の反射型マスクブランク100は、吸収体膜4の上に、エッチングマスク膜6を有することが好ましい。

[0104] エッチングマスク膜6の材料としては、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6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。

[0105] エッチングマスク膜6の材料としては、タンタル又はタンタル化合物を使用することが好ましい。タンタル化合物の例として、Taと、N、O、B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6は、TaN、TaO、TaON、TaBN、TaBO又はTaBONを含むことがより好ましい。

[0106] エッチングマスク膜6の材料としては、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。

[0107] エッチングマスク膜6の膜厚は、パターンを精度よく吸収体膜4に形成するために、3nm以上であることが好ましい。また、エッチングマスク膜6の膜厚は、レジスト膜11の膜厚を薄くするために、15nm以下であることが好ましい。

[0108] <反射型マスク200>

図4(d)に示すように、本実施形態の反射型マスク200は、上述の反射型マスクブランク100の吸収体膜4をパターンニングした吸収体パターン4aを備える。

[0109] 図4(a)から(d)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。上述の本実施形態の反射型マスクブランク100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200の製造方法の例について説明する。

[0110] まず、基板1と、基板1の上に形成された多層反射膜2と、多層反射膜2の上に形成された保護膜3と、保護膜3の上に形成された吸収体膜4とを有する反射型マスクブランク100を準備する。次に、吸収体膜4の上に、レジスト膜11を形成して、レジスト膜11付きの反射型マスクブランク100を得る(図4(a))。レジスト膜11に、電子線描画装置によってパターンを描画し、更に現像・リンス工程を経ることによって、レジストパターン11aを形成する(図4(b))。

[0111] レジストパターン11aをマスクとして、吸収体膜4をドライエッチングする。これにより、吸収体膜4のレジストパターン11a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4aが形成される(図4(

c))。

[0112] 吸収体膜4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。

[0113] 吸収体パターン4a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11aを除去する。レジストパターン11a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を得ることができる(図4(d))。

[0114] なお、吸収体膜4の上にエッチングマスク膜6が形成された反射型マスクブランク100を用いた場合には、レジストパターン11aをマスクとして用いてエッチングマスク膜6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4にパターンを形成する工程が追加される。

[0115] このようにして得られた反射型マスク200は、基板1の上に、多層反射膜2、保護膜3、及び吸収体パターン4aが積層された構造を有している。

[0116] 保護膜3に覆われた多層反射膜2が露出している領域(反射領域)は、EUV光を反射する機能を有している。多層反射膜2及び保護膜3が吸収体パターン4aによって覆われている領域は、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は、熱処理をした場合でも、EUV光に対する反射領域の反射率の低下を抑制することができる。本実施形態の反射型マスク200を用いることにより、EUV光に対する高い反射率の反射領域を得ることができるので、EUVリソグラフィにおいて、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。

[0117] 本実施形態では、高屈折率層の上に金属を含む材料の保護膜3を配置した構造を有する反射型マスク200に対して、熱処理をした場合でも、EUV光に対する多層反射膜2の反射率の低下を抑制することのできる反射型マスク200を得ることができる。

[0118] <半導体装置の製造方法>

本実施形態の半導体装置の製造方法は、上述の反射型マスク200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。

[0119] 本実施形態の反射型マスク200を使用したリソグラフィにより、半導体基板60（被転写体）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60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。

[0120] 本実施形態によれば、熱処理をした場合でも、EUV光に対する多層反射膜2の反射率の低下を抑制することができる多層反射膜付き基板90及び反射型マスクブランク100を原料とする反射型マスク200を用いて、半導体装置を製造することができる。そのため、本実施形態の反射型マスク200を用いることにより、半導体装置を、高密度化、高精度化することができる。

[0121] 図5を用いて、レジスト付き半導体基板60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。

[0122] 図5は、半導体基板60上に形成されているレジスト膜に転写パターンを転写するための装置であるEUV露光装置50の概略構成を示している。EUV露光装置50は、EUV光生成部51、照射光学系56、レチクルステージ58、投影光学系57及びウェハステージ59が、EUV光の光路軸に沿って精密に配置されている。EUV露光装置50の容器内には、水素ガスが充填されている。

[0123] EUV光生成部51は、レーザ光源52、錫液滴生成部53、捕捉部54

、コレクタ55を有している。錫液滴生成部53から放出された錫液滴に、レーザ光源52からのハイパワーの炭酸ガスレーザが照射されると、液滴状態の錫がプラズマ化しEUV光が生成される。生成されたEUV光は、コレクタ55で集光され、照射光学系56を経てレチクルステージ58に設定された反射型マスク200に入射される。EUV光生成部51は、例えば、13.53nm波長のEUV光を生成する。

[0124] 反射型マスク200で反射されたEUV光は、投影光学系57により通常1/4程度にパターン像光に縮小されて半導体基板60（被転写基板1）上に投影される。これにより、半導体基板60上のレジスト膜に所与の回路パターンが転写される。露光されたレジスト膜を現像することによって、半導体基板60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60をエッチングすることにより、半導体基板60上に集積回路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

[0125] 以下、実施例について説明する。これらの実施例は本発明を限定するものではない。

[0126] （実施例1～3）

実施例1～3として、基板1の第1主表面に多層反射膜2及び保護膜3を形成した多層反射膜付き基板90を作製した。表1に、実施例1～3の保護膜3の第1、第2及び第3の層38を成膜するためのターゲット材料及び導入したガスの種類を示す。各実施例の多層反射膜付き基板90は、保護膜3を成膜する際のターゲット材料の種類が異なる以外は、同様にして、作製した。

[0127] 実施例の多層反射膜付き基板90の作製は、次のようにして行った。

[0128] 第1主表面及び第2主表面の両表面が研磨された6025サイズ（約152mm×152mm×6.35mm）の低熱膨張ガラス基板であるSiO₂-TiO₂系ガラス基板を準備し、基板1とした。平坦で平滑な主表面となるよ

うに、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よりなる研磨を行った。

[0129] 次に、基板1の第1主表面の上に、多層反射膜2を形成した。多層反射膜2は、波長13.5nmのEUV光に適した多層反射膜2とするために、SiとMoからなる周期多層反射膜2とした。具体的には、高屈折率材料のターゲット及び低屈折率材料のターゲットとして、Siターゲット及びMoターゲットを使用した。これらのターゲットに対して、イオン源からクリプトン(Kr)イオン粒子を供給して、イオンビームスパッタリングを行うことにより、基板1の上にSi層及びMo層を交互に積層した。

[0130] ここで、Si及びMoのスパッタ粒子は、基板1の第1主表面の法線に対して30度の角度で入射させた。まず、Si層を4.2nmの膜厚で成膜し、続いて、Mo層を2.8nmの膜厚で成膜した。これを1周期とし、同様にして40周期積層した。したがって、多層反射膜2の最下層、すなわち基板1に最も近い多層反射膜2の材料はSiであり、また多層反射膜2の最上層の材料はMoである。

[0131] 次に、実施例の多層反射膜2の上に、ケイ素含有層32、第1の層34、第2の層36及び第3の層38からなる保護膜3を形成した。

[0132] まず、多層反射膜2の表面に、保護膜3のケイ素含有層32を形成した。ケイ素含有層32は、上述の多層反射膜2のSi層の形成方法と同じ条件で形成した。このとき、所定の条件でのSi層の成膜速度と成膜時間との関係から、ケイ素含有層32の膜厚が4.0nmとなるように、ケイ素含有層32を成膜した。なお、後述のように、第1の層34、第2の層36及び第3の層38を形成した後に、ケイ素含有層32の膜厚を測定したところ、1.4nmであった。ケイ素含有層32のSiの一部が第1の層34などへ拡散したため、成膜速度と成膜時間との関係から計算した膜厚よりも薄くなったと考えられる。

[0133] 次に、ケイ素含有層32の表面に、表1に示す第1の層34、第2の層36及び第3の層38を形成した。第1の層34、第2の層36及び第3の層

38は、表1に示す材料の焼結ターゲットを用いて、窒素（ N_2 ）ガス雰囲気中で、DC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、連続的に形成した。

[0134] 実施例の保護膜3と同様の条件で製造した保護膜3の深さ方向の組成プロファイルを、XPS法により測定した。その結果、第1の層34、第2の層36及び第3の層38は、成膜条件を途中で変更しなくても、3つの層が所定の組成になるように、形成することができることを確認した。

[0135] XPS法により測定した深さ方向の組成プロファイルから求めたケイ素含有層32、第1の層34、第2の層36及び第3の層38の膜厚は、それぞれ1.4 nm、0.9 nm、1.1 nm及び3.8 nmであった。

[0136] 表1に、第1の層34の測定深さ d_1 (nm)、第2の層36の測定深さ d_2 (nm) 及び第3の層38の測定深さ d_3 (nm) を示す。測定深さ $d_1 \sim d_3$ は、保護膜3の表面から保護膜3の深さ方向の距離である。XPS法により、保護膜の組成を表面から深さ方向に測定した。なお、第1の層34の範囲において、所定の金属の含有量の極大値が生じる深さを、第1の層34の測定深さ d_1 とした。また、第2の層36の範囲において窒素の含有量の極大値が生じる深さを、第2の層36の測定深さ d_2 とした。また、第3の層38の範囲において、所定の金属の含有量の極大値が生じる深さを、第3の層38の測定深さ d_3 とした。所定の金属とは、Ru、Rh又はRuRhである。測定深さ $d_1 \sim d_3$ における組成から、第1の層34、第2の層36及び第3の層38の窒素含有量（ N_1 、 N_2 及び N_3 ）、第1の層34、第2の層36及び第3の層38の金属含有量（ M_1 、 M_2 及び M_3 ）並びに第1の層34、第2の層36及び第3の層38のケイ素含有量（ Si_1 、 Si_2 及び Si_3 ）を決定した。「金属含有量」とは、Ru及びRhの合計の含有量であり、実施例1ではRu含有量、実施例2ではRh含有量、実施例3ではRu及びRhの合計含有量である。

[0137] 表1に、第1の層34、第2の層36及び第3の層38の窒素含有量（ N_1 、 N_2 及び N_3 ）を示す。また、表1に、各層の窒素含有量、金属含有量

及びケイ素含有量に基づき計算した窒素の含有比率及び金属の含有比率の値を示す。表1から、実施例1～3は、下記の間係をすべて満足することが理解できる。

窒素の含有量の間係： $N_2 > N_1 \geq N_3$ 及び $N_2 > N_1 > N_3$

窒素の含有比率の間係： $N_2 / (N_2 + Si_2 + M_2) > N_1 / (N_1 + Si_1 + M_1) > N_3 / (N_3 + Si_3 + M_3)$

金属の含有比率の間係： $M_3 / (N_3 + Si_3 + M_3) > M_1 / (N_1 + Si_1 + M_1) > M_2 / (N_2 + Si_2 + M_2)$

[0138] 以上のようにして、実施例の多層反射膜付き基板90を製造した。

[0139] (比較例1～3)

保護膜3が、ケイ素含有層32及び第3の層38の2層からなることを除き、実施例1と同様に、比較例1～3の多層反射膜付き基板90を製造した。表2に、比較例1～3の第3の層38を成膜する際のターゲット材料及び導入したガスを示す。なお、比較例1～3の第3の層38は、Krガス雰囲気中で、表1に示す材料のターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタリング法により、3.5nmの膜厚で成膜した。すなわち、比較例1～3の第3の層38の成膜の際には、N₂ガスを用いなかった。この成膜条件により、表2に示す金属が、深さ方向にほぼ均一の組成である第3の層38を形成できることを確認した。なお、比較例の第3の層38の成膜の際に、N₂ガスを用いなかったため、比較例1～3の第3の層38は、実質的に窒素(N)を含まないことを確認した。また、比較例1～3の保護膜3には、第1の層34及び第2の層36に相当するような層は、存在しなかった。以上のようにして、比較例1～3の多層反射膜付き基板90を製造した。

[0140] (多層反射膜付き基板90の評価)

上述のように作製した実施例及び比較例の多層反射膜付き基板90を用いて、多層反射膜付き基板90に対する熱処理による反射率の変化を測定した。

[0141] 具体的には、まず、実施例及び比較例の多層反射膜付き基板90のEUV

光（波長13.5nm）に対する反射率（R1、単位%）を測定した。次に、多層反射膜付き基板90を、大気雰囲気中、200℃で、10分間加熱することにより熱処理をした。多層反射膜付き基板90を熱処理した後、多層反射膜付き基板90のEUV光に対する反射率（R2、単位%）を測定した。熱処理前の多層反射膜付き基板90の反射率（R1）の値から熱処理後の多層反射膜付き基板90の反射率（R2）の値を差し引くことによって、多層反射膜付き基板90の熱処理によるEUV反射率の変化を得た。表1及び表2の「反射率変化（%）」欄に、熱処理によるEUV反射率の変化を示す。表1及び表2に示すEUV反射率の変化がすべて負の値であるから理解できるように、実施例及び比較例のすべての場合において、熱処理によりEUV反射率は低下した。

[0142] 表3に、同じ金属の保護膜3の場合の実施例と比較例との反射率変化（%）の比を示す。例えば、実施例1及び比較例1の金属は、両方ともRuであり、同じ金属である。表3の「実施例1／比較例1」の「反射率変化の比」欄には、実施例1の反射率変化（%）を、比較例1の反射率変化（%）で除した比を示す。この比は、金属がRhの場合の反射率変化の比である。同様に、表3の「実施例2／比較例2」は、金属がRhの場合の反射率変化の比であり、「実施例3／比較例3」は、金属がRuRhの場合の反射率変化の比である。

[0143] 表3に示すように、実施例1～3の多層反射膜付き基板90では、200℃、10分間の熱処理の前後において、保護膜3として同じ金属を用いた場合の、EUV光に対する反射率の変化の比は0.75（実施例3と比較例3との比較、RuRhの場合）以下であった。実施例1～3の保護膜3は、窒素を含む所定の第1の層34、第2の層36及び第3の層38が配置されているため、ケイ素含有層32から第3の層38へのケイ素の拡散が抑制されたと考えられる。そのため、熱処理の前後において反射率の変化が小さかったものと推察される。

[0144] （反射型マスクブランク100）

次に、実施例の反射型マスクブランク100について説明する。

[0145] 上述のようにして製造した多層反射膜付き基板90の基板1の裏面に裏面導電膜5を形成し、保護膜3の上に、吸収体膜4を形成することにより、実施例1～3の反射型マスクブランク100を製造した。

[0146] まず、多層反射膜付き基板90の基板1の第2主表面（裏面）に、CrN膜からなる裏面導電膜5をマグネトロンスパッタリング（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5の形成条件：Crターゲット、ArとN₂の混合ガス雰囲気（Ar：90%、N：10%）、膜厚20nm。

[0147] 次に、多層反射膜付き基板90の保護膜3の上に、吸収体膜4として膜厚55nmのTaBN膜を形成した。吸収体膜4の組成は、Ta：B：N＝75：12：13（原子比）であり、膜厚は55nmであった。

[0148] 以上のようにして、実施例の反射型マスクブランク100を製造した。

[0149] （反射型マスク200）

次に、実施例1～3の反射型マスクブランク100を用いて、反射型マスク200を製造した。図4を参照して反射型マスク200の製造を説明する。

[0150] まず、図4（a）に示すように、反射型マスクブランク100の吸収体膜4の上に、レジスト膜11を形成した。そして、このレジスト膜11に回路パターン等の所望のパターンを描画（露光）し、更に現像、リンスすることによって所定のレジストパターン11aを形成した（図4（b））。次に、レジストパターン11aをマスクにして吸収体膜4（TaBN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4aを形成した（図4（c））。その後、レジストパターン11aを除去した（図4（d））。

[0151] 最後に純水（DIW）を用いたウェット洗浄を行って、実施例1～3の反射型マスク200を製造した。

[0152] （半導体装置の製造）

実施例 1～3 の反射型マスク 200 を EUV スキャナにセットし、被転写体である半導体基板 60 の上に被加工膜とレジスト膜が形成されたウェハに対して EUV 露光を行った。そして、この露光済レジスト膜を現像することによって、被加工膜が形成された半導体基板 56 の上にレジストパターンを形成した。

[0153] 実施例 1～3 の反射型マスク 200 は、保護膜 3 が、所定の第 1 の層、第 2 の層及び第 3 の層を含むため、保護膜として同じ金属を用いた場合と比較して、ケイ素含有層から第 3 の層への Si の拡散が抑制されたと考えられる。そのため、実施例 1～3 の反射型マスク 200 を用いることにより、半導体基板 60（被転写基板）の上に微細かつ高精度の転写パターン（レジストパターン）を形成することができた。

[0154] このレジストパターンをエッチングにより被加工膜に転写し、また、絶縁膜、導電膜の形成、ドーパントの導入、あるいはアニールなど種々の工程を経ることで、所望の特性を有する半導体装置を高い歩留まりで製造することができた。

[0155]（実施例 4 及び 5）

実施例 4 及び 5 として、実施例 1 と同様に作製した、基板の第 1 主表面に成膜された多層反射膜 2 及びケイ素含有層 32 の上に、第 1 の層 34、第 2 の層 36 及び第 3 の層 38 を形成した。表 4 に、実施例 4 及び 5 の保護膜 3 の第 1、第 2 及び第 3 の層を成膜するためのターゲット材料及び導入したガスの種類を示す。実施例 4 及び 5 のターゲット組成比は $Ru : Rh : Cr = 60 : 30 : 10$ である。第 1 の層 34、第 2 の層 36 及び第 3 の層 38 は、表 4 に示す材料の焼結ターゲットを用いて、 N_2 ガス及び Ar ガス、又は N_2 ガス雰囲気中で、DC 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、連続的に形成した。

[0156] 以上のようにして、実施例 4 及び 5 の多層反射膜付き基板 90 を製造した。上述のようにして製造した多層反射膜付き基板 90 の保護膜 3 の上に TaB₂O₃ 膜からなるバッファ層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）により形成した。

タリング法)により形成した。バッファ層は、TaBターゲットを用いて、ArガスとO₂ガスの混合ガス雰囲気中で、3nmの膜厚となるように成膜した。次に、バッファ層の上に、RuCrN膜からなる吸収層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)により形成した。吸収層は、Ruターゲット及びCrターゲットを用いて、KrガスとN₂ガスの混合ガス雰囲気中で、45nmの膜厚となるように成膜した。

[0157] 次に、多層反射膜付き基板90における基板の第2主表面(裏面)に、CrN膜からなる裏面導電膜5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)により形成した。裏面導電膜5は、Crターゲットを用いて、ArガスとN₂ガスの混合ガス雰囲気中で、20nmの膜厚となるように成膜した。

[0158] 以上のようにして、実施例4及び5の反射型マスクブランクを製造した。そして、この反射型マスクブランクに対してEDX法による測定を行った。

測定は、走査透過電子顕微鏡(JEOL製JEM-ARM200F)にEDX装置(JEOL製JED-2300T)が連結された分析装置を使用した。測定条件は以下の通りであった。

電子線の加速電圧: 200kV

カメラ長: 80cm

EDXマッピングの解像度: 256×256ピクセル

EDXマッピングの視野範囲: 20nm×20nm

[0159] その結果、実施例4及び5における第1の層34、第2の層36及び第3の層38は、成膜条件を途中で変更しなくても、3つの層が所定の組成になるように、形成することができることを確認した。

[0160] 表4に、保護膜3の深さ方向の組成プロファイルを測定した結果を示す。第1の層34の測定深さd1(nm)、第2の層36の測定深さd2(nm)及び第3の層38の測定深さd3(nm)を示す。測定深さd1~d3は、保護膜3の表面から保護膜3の深さ方向の距離である。なお、第1の層34の範囲において、所定の金属の含有量M及び窒素含有量Nの比であるM/

(N+M)の極大値が生じる深さを、第1の層34の測定深さd1とした。また、第2の層36の範囲においてM/(N+M)の極小値が生じる深さを、第2の層36の測定深さd2とした。また、第3の層38の範囲において、M/(N+M)の極大値が生じる深さを、第3の層38の測定深さd3とした。所定の金属とは、添加元素を除くRuRhである。測定深さd1~d3における組成から、第1の層34、第2の層36及び第3の層38の窒素含有量(N1、N2及びN3)、並びに第1の層34、第2の層36及び第3の層38の金属含有量(M1、M2及びM3)を決定した。ここで「金属含有量」とは、Ru及びRhの合計の含有量である。

[0161] 表4に、第1の層34、第2の層36及び第3の層38の窒素含有量(N1、N2及びN3)を示す。また、表4に、各層の窒素含有量、金属含有量に基づき計算した金属の含有比率の値を示す。表4から、実施例4及び5は、下記の関係をすべて満足することが理解できる。

窒素の含有量の関係： $N2 > N3 > N1$

金属の含有比率の関係： $M3 / (N3 + M3) > M1 / (N1 + M1) > M2 / (N2 + M2)$

[0162] (比較例4)

保護膜3が、ケイ素含有層32及び第3の層38の2層からなることを除き、実施例4と同様に、比較例4の多層反射膜付き基板90を製造した。比較例4の第3の層38は、実施例4と同じRuRhCrターゲットを用いて、Arガス雰囲気、DCマグネトロンスパッタリング法により、3.5nmの膜厚で成膜した。なお、比較例4の第3の層38の成膜の際に、N₂ガスを用いなかったため、比較例4の第3の層38は、実質的に窒素(N)を含まないことを確認した。また、比較例4の保護膜3には、第1の層34及び第2の層36に相当するような層は、存在しなかった。以上のようにして、比較例4の多層反射膜付き基板90を製造した。

[0163] また、多層反射膜付き基板90の評価を行った。比較例4並びに上記の実施例4及び5と同様にして作製した多層反射膜付き基板90を用いて、実施

例 1 と同様に、多層反射膜付き基板 90 に対する熱処理による反射率の変化を測定した。表 4 に、実施例 4 及び 5 の反射率変化 (%) を、比較例 4 の反射率変化 (%) で各々除した比を示す。

表 4 に示すように、実施例 4 及び 5 の多層反射膜付き基板 90 では、200°C、10 分間の熱処理の前後において、保護膜 3 として RuRhCr を用いた場合の、EUV 光に対する反射率の変化の比は 0.80 以下であった。実施例 4 及び 5 の保護膜 3 は、窒素を含む所定の第 1 の層 34、第 2 の層 36 及び第 3 の層 38 が配置されているため、ケイ素含有層 32 から第 3 の層 38 へのケイ素の拡散が抑制されたと考えられる。そのため、熱処理の前後において反射率の変化が小さかったものと推察される。

[0164] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
第 1 ~ 第 3 の層の成膜のためのターゲット材料	Ru	Rh	RuRh
第 1 ~ 第 3 の層の成膜のために導入したガス	N ₂ ガス	N ₂ ガス	N ₂ ガス
第 3 の層の測定深さ d3(nm)	1	0.5	0.5
第 2 の層の測定深さ d2(nm)	4	4	4
第 1 の層の測定深さ d1(nm)	5.5	5	4.75
N1 (原子%)	4.8	8.1	4
N2 (原子%)	18	14.9	11.3
N3 (原子%)	3.1	3	3.1
N1 / (N1+Si1+M1)	0.09	0.12	0.05
N2 / (N2+Si2+M2)	0.21	0.17	0.13
N3 / (N3+Si3+M3)	0.03	0.03	0.03
M1 / (N1+Si1+M1)	0.35	0.35	0.45
M2 / (N2+Si2+M2)	0.25	0.29	0.36
M3 / (N3+Si3+M3)	0.86	0.89	0.88
反射率変化 (%)	-1.1	-4.8	-3.6

[0165] [表2]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
保護膜 (第 3 の層) の成膜のためのターゲット材料	Ru	Rh	RuRh
保護膜 (第 3 の層) の成膜のために導入したガス	Kr ガス	Kr ガス	Kr ガス
反射率変化 (%)	-2.3	-9.8	-4.8

[0166]

[表3]

	実施例 1 / 比較例 1	実施例 1 / 比較例 2	実施例 1 / 比較例 3
保護膜の金属	Ru	Rh	RuRh
反射率変化の比 (実施例/比較例)	0.48	0.49	0.75

[0167] [表4]

	実施例 4	実施例 5
第 1～第 3 の層の成膜のための ターゲット組成比	Ru:Rh:Cr=60:30:10	Ru:Rh:Cr=60:30:10
第 1～第 3 の層の成膜のために 導入したガス	N ₂ (10sccm) 、 Ar (20sccm)	N ₂ (30sccm)
第 3 の層の測定深さ d3 (nm)	1.5	1.5
第 2 の層の測定深さ d2 (nm)	3.2	4.5
第 1 の層の測定深さ d1 (nm)	6.1	7.2
N1 (原子%)	2.0	1.7
N2 (原子%)	11.5	29.0
N3 (原子%)	3.8	5.6
M1/ (N1 + M1)	0.920	0.744
M2/ (N2 + M2)	0.810	0.276
M3/ (N3 + M3)	0.942	0.931
反射率変化の比 (実施例/比較例)	0.80	0.47

符号の説明

- [0168]
- 1 基板
 - 2 多層反射膜
 - 3 保護膜
 - 4 吸収体膜
 - 4 a 吸収体パターン
 - 5 裏面導電膜
 - 6 エッチングマスク膜
 - 1 1 レジスト膜
 - 1 1 a レジストパターン
 - 3 2 ケイ素含有層

- 3 4 第 1 の層
- 3 6 第 2 の層
- 3 8 第 3 の層
- 5 0 E U V 露光装置
- 5 1 E U V 光生成部
- 5 2 レーザ光源
- 5 3 錫液滴生成部
- 5 4 捕捉部
- 5 5 コレクタ
- 5 6 照射光学系
- 5 7 投影光学系
- 5 8 レチクルステージ
- 5 9 ウェハステージ
- 6 0 半導体基板
- 9 0 多層反射膜付き基板
- 1 0 0 反射型マスクブランク
- 2 0 0 反射型マスク

請求の範囲

- [請求項1] 基板と、該基板の上の多層反射膜と、該多層反射膜の上の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、前記多層反射膜の上に、ケイ素含有層、第1の層、第2の層及び第3の層をこの順で有し、
前記保護膜は、金属及び窒素を含み、
前記第1の層の窒素含有量をN1、前記第2の層の窒素含有量をN2、及び前記第3の層の窒素含有量をN3としたときに、N2がN1及びN3よりも多いことを特徴とする多層反射膜付き基板。
- [請求項2] 前記第1の層の金属含有量をM1とし、前記第2の層の金属含有量をM2とし、前記第3の層の金属含有量をM3としたときに、
$$(M3 / (N3 + M3) > M1 / (N1 + M1) > M2 / (N2 + M2))$$
の関係を満たす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] 前記第1の層、第2の層及び第3の層は、 $N2 > N1 \geq N3$ の関係を満たすことを特徴とする請求項1又は2に記載の多層反射膜付き基板。
- [請求項4] 前記第1の層、第2の層及び第3の層は、 $N2 > N3 > N1$ の関係を満たすことを特徴とする請求項1又は2に記載の多層反射膜付き基板。
- [請求項5] 前記金属は、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh) 及びイリジウム (Ir) から選択される少なくとも1つであることを特徴とする請求項1又は2に記載の多層反射膜付き基板。
- [請求項6] 前記保護膜は、タリウム (Tl)、ハフニウム (Hf)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、マンガン (Mn)、インジウム (In)、ガリウム (Ga)、ビスマス (Bi)、タンタル (Ta)、鉛 (Pb)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al)、バナジウム (V)、

ニオブ (Nb)、スズ (Sn)、亜鉛 (Zn)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、アンチモン (Sb)、タングステン (W)、モリブデン (Mo) 及び銅 (Cu) から選択される少なくとも1つの添加元素を更に含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の多層反射膜付き基板。

[請求項7] 基板と、該基板の上の多層反射膜と、該多層反射膜の上の保護膜と、該保護膜の上の吸収体膜とを有する反射型マスクブランクであって、

前記保護膜は、前記多層反射膜の上に、ケイ素含有層、第1の層、第2の層及び第3の層をこの順で有し、

前記保護膜は、金属及び窒素を含み、

前記第1の層の窒素含有量をN1、前記第2の層の窒素含有量をN2、及び前記第3の層の窒素含有量をN3としたときに、N2がN1及びN3よりも多いことを特徴とする反射型マスクブランク。

[請求項8] 前記第1の層の金属含有量をM1とし、前記第2の層の金属含有量をM2とし、並びに前記第3の層の金属含有量をM3としたときに、

$(M3 / (N3 + M3) > M1 / (N1 + M1) > M2 / (N2 + M2))$

の関係を満たすことを特徴とする請求項7に記載の反射型マスクブランク。

[請求項9] 前記第1の層、第2の層及び第3の層は、 $N2 > N1 \geq N3$ の関係を満たすことを特徴とする請求項7又は8に記載の反射型マスクブランク。

[請求項10] 前記第1の層、第2の層及び第3の層は、 $N2 > N3 > N1$ の関係を満たすことを特徴とする請求項7又は8に記載の反射型マスクブランク。

[請求項11] 前記金属は、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh) 及びイリジウム (Ir) から選択される少なくとも1つであることを特徴とする請

求項7又は8に記載の反射型マスクブランク。

[請求項12] 前記保護膜は、タリウム (Tl)、ハフニウム (Hf)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、マンガン (Mn)、インジウム (In)、ガリウム (Ga)、ビスマス (Bi)、タンタル (Ta)、鉛 (Pb)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al)、バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、スズ (Sn)、亜鉛 (Zn)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、アンチモン (Sb)、タングステン (W)、モリブデン (Mo) 及び銅 (Cu) から選択される少なくとも1つの添加元素を更に含むことを特徴とする請求項7又は8に記載の反射型マスクブランク。

[請求項13] 基板と、該基板の上の多層反射膜と、該多層反射膜の上の保護膜と、前記保護膜の上の吸収体パターンとを有する反射型マスクであって、

前記保護膜は、前記多層反射膜の上に、ケイ素含有層、第1の層、第2の層及び第3の層をこの順で有し、

前記保護膜は、金属及び窒素を含み、

前記第1の層の窒素含有量をN1、前記第2の層の窒素含有量をN2、及び前記第3の層の窒素含有量をN3としたときに、N2がN1及びN3よりも多いことを特徴とする反射型マスク。

[請求項14] 前記第1の層の金属含有量をM1とし、前記第2の層の金属含有量をM2とし、並びに前記第3の層の金属含有量をM3としたときに、

$(M3 / (N3 + M3) > M1 / (N1 + M1) > M2 / (N2 + M2))$

の関係を満たすことを特徴とする請求項13に記載の反射型マスク。

[請求項15] 前記第1の層、第2の層及び第3の層は、 $N2 > N1 \geq N3$ の関係を満たすことを特徴とする請求項13又は14に記載の反射型マスク。

[請求項16] 前記第1の層、第2の層及び第3の層は、 $N2 > N3 > N1$ の関係を

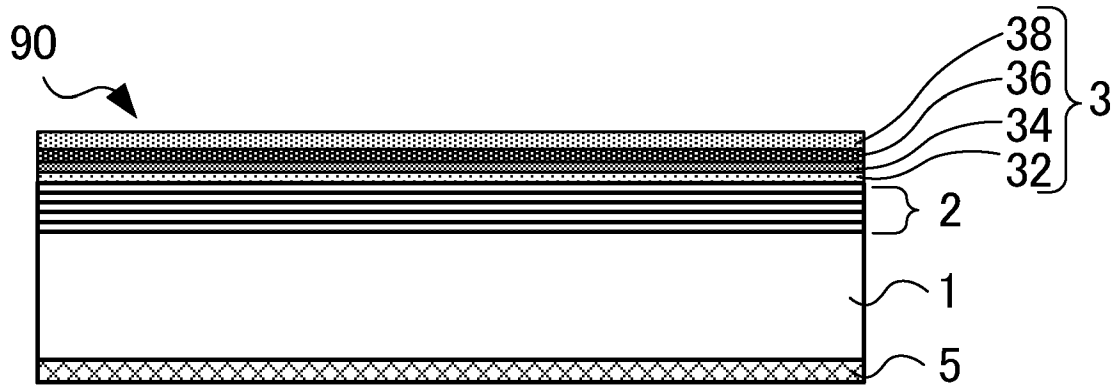
を満たすことを特徴とする請求項13又は14に記載の反射型マスク。
。

[請求項17] 前記金属は、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh) 及びイリジウム (Ir) から選択される少なくとも1つであることを特徴とする請求項13又は14に記載の反射型マスク。

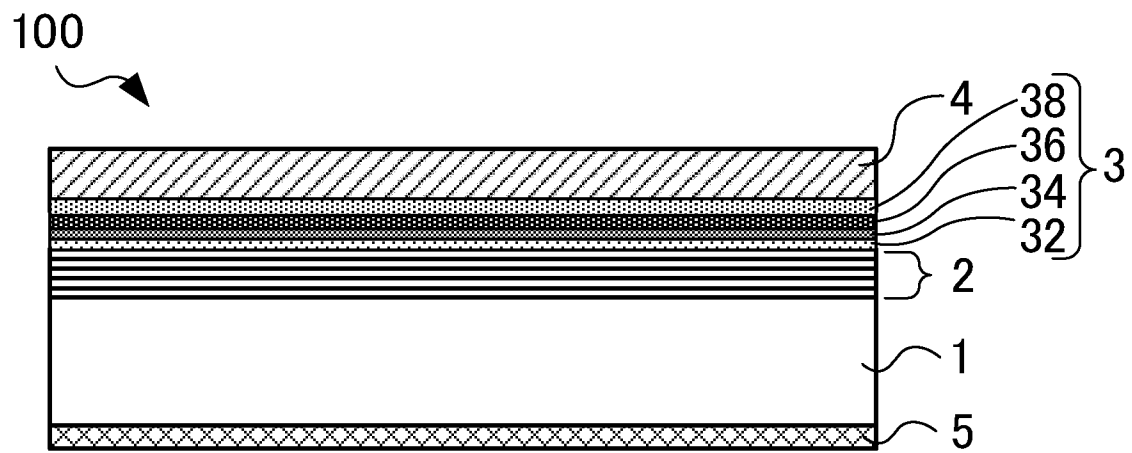
[請求項18] 前記保護膜は、タリウム (Tl)、ハフニウム (Hf)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、マンガン (Mn)、インジウム (In)、ガリウム (Ga)、ビスマス (Bi)、タンタル (Ta)、鉛 (Pb)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al)、バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、スズ (Sn)、亜鉛 (Zn)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、アンチモン (Sb)、タングステン (W)、モリブデン (Mo) 及び銅 (Cu) から選択される少なくとも1つの添加元素を更に含むことを特徴とする請求項13又は14に記載の反射型マスク。

[請求項19] 請求項13又は14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。

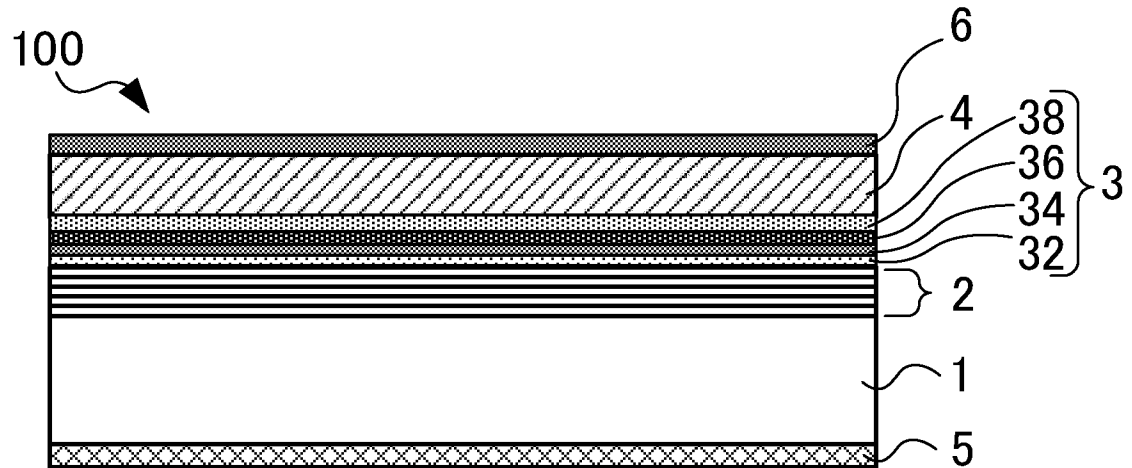
[図1]



[図2]

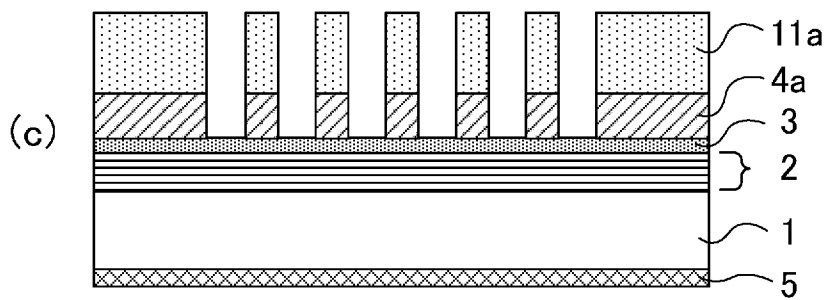
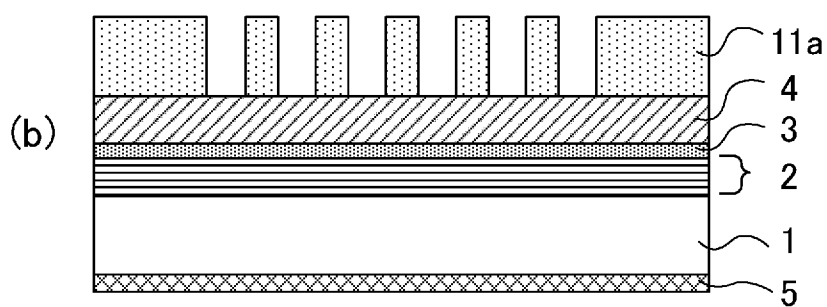
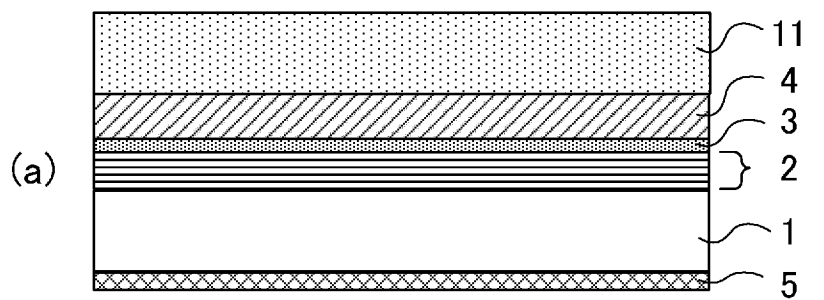


[図3]

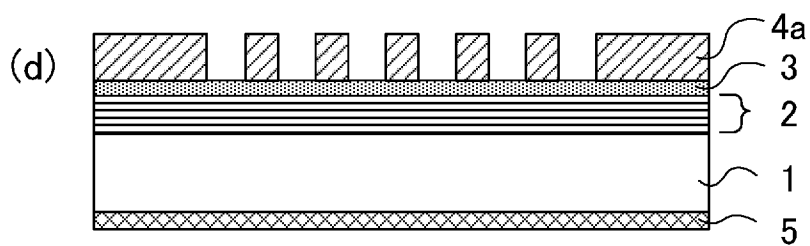


[図4]

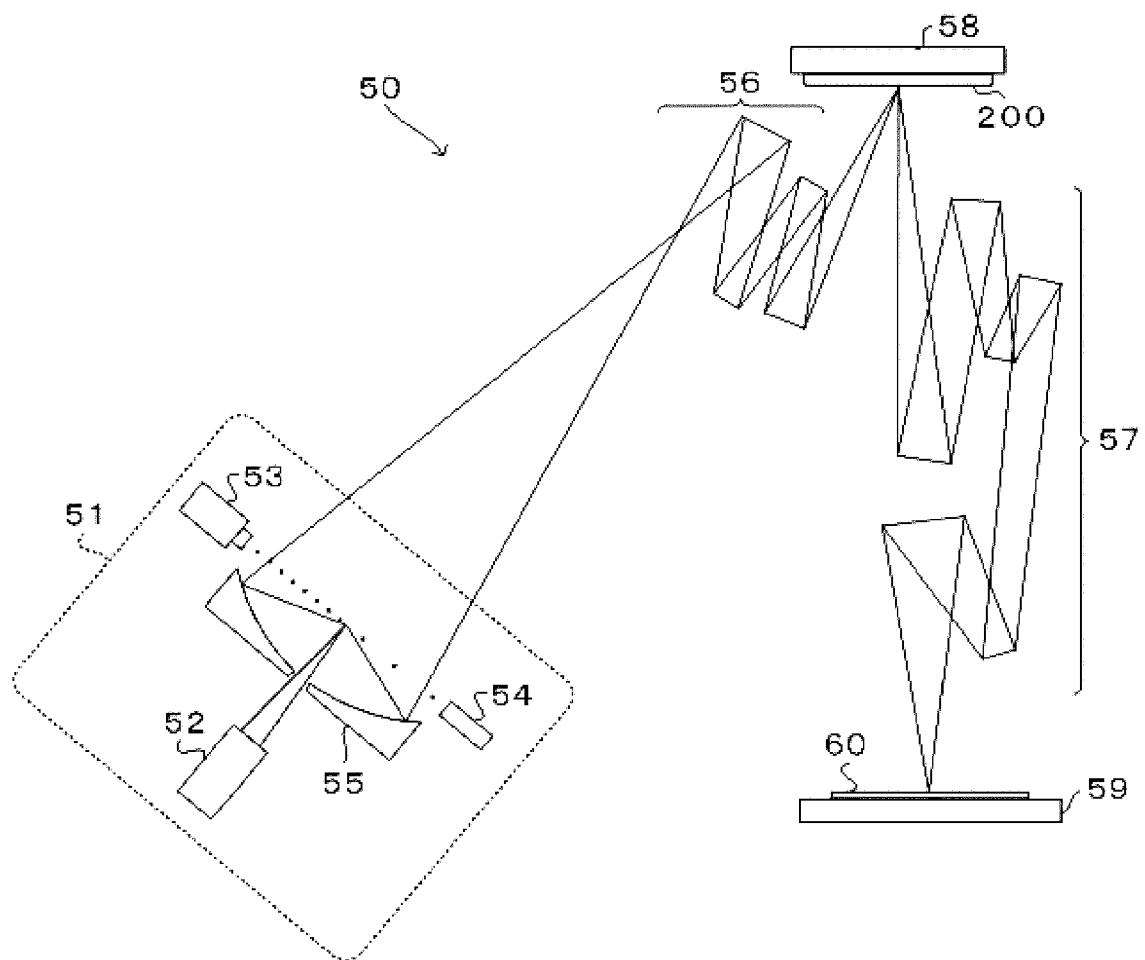
100



200



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/040039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G03F 1/24</i> (2012.01)i; <i>G03F 7/20</i> (2006.01)i FI: G03F1/24; G03F7/20 503; G03F7/20 521		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F1/24; G03F7/20		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/256064 A1 (HOYA CORPORATION) 24 December 2020 (2020-12-24) paragraphs [0040]-[0049]	1-19
A	JP 2014-127630 A (ASAHI GLASS CO LTD) 07 July 2014 (2014-07-07) paragraphs [0059]-[0076], fig. 3	1-19
A	WO 2012/014904 A1 (ASAHI GLASS CO LTD) 02 February 2012 (2012-02-02) paragraphs [0029]-[0046], fig. 1	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 December 2022		Date of mailing of the international search report 10 January 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/040039

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/256064	A1	24 December 2020	US 2022/0229357 A1 paragraphs [0061]-[0070] KR 10-2022-0022474 A	
JP	2014-127630	A	07 July 2014	US 2014/0186752 A1 paragraphs [0116]-[0175], fig. 3 KR 10-2014-0085350 A	
WO	2012/014904	A1	02 February 2012	US 2013/0115547 A1 paragraphs [0049]-[0090], fig. 1 EP 2600388 A1 CN 103026296 A KR 10-2013-0111524 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 1/24(2012.01)i; G03F 7/20(2006.01)i FI: G03F1/24; G03F7/20 503; G03F7/20 521		
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; G03F7/20 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2020/256064 A1 (HOYA株式会社) 24.12.2020 (2020-12-24) 段落0040-0049	1-19
A	JP 2014-127630 A (旭硝子株式会社) 07.07.2014 (2014-07-07) 段落0059-0076, 図3	1-19
A	WO 2012/014904 A1 (旭硝子株式会社) 02.02.2012 (2012-02-02) 段落0029-0046, 図1	1-19
<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	22.12.2022	国際調査報告の発送日 10.01.2023
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） 田中 秀直 2G 3409 電話番号 03-3581-1101 内線 3226	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/040039

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
WO	2020/256064	A1	24.12.2020	US 2022/0229357	A1	
				段落0061-0070		
				KR 10-2022-0022474	A	

JP	2014-127630	A	07.07.2014	US 2014/0186752	A1	
				段落0116-0175, 図3		
				KR 10-2014-0085350	A	

WO	2012/014904	A1	02.02.2012	US 2013/0115547	A1	
				段落0049-0090, 図1		
				EP 2600388	A1	
				CN 103026296	A	
				KR 10-2013-0111524	A	
