



(21)申請案號：112124079

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl. : G03F1/24 (2012.01) G03F1/80 (2012.01)

(30)優先權：2022/06/28 日本 2022-103541

2023/06/27 世界智慧財產權組織 PCT/JP2023/023882

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

(72)發明人：中川真徳 NAKAGAWA, MASANORI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：7 共 65 頁

(54)名稱

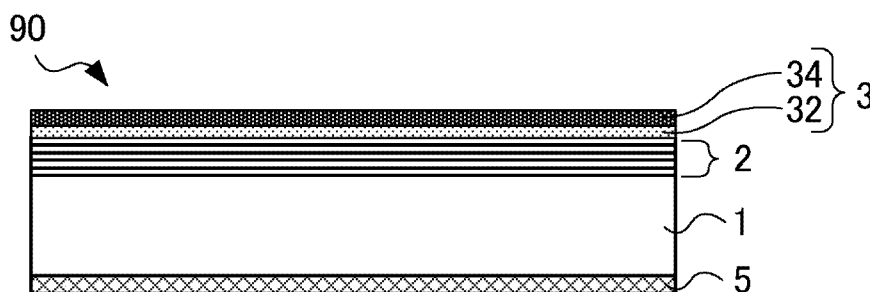
附多層反射膜之基板、反射型光罩基底、反射型光罩以及半導體裝置之製造方法

(57)摘要

本發明之課題在於：於具有包含第 1 層及第 2 層之保護膜之附多層反射膜之基板中，提高第 1 層與第 2 層之密接性。

本發明係一種附多層反射膜之基板，其特徵在於具有基板、多層反射膜、及包含第 1 層及第 2 層之保護膜，並且上述保護膜含有具有 -4.7 eV 以下之費米能階之至少一種金屬元素 E_m 、及具有超過 -4.7 eV 之費米能階之至少一種添加元素 E_a ，於針對上述保護膜之膜厚方向之位置 x 之上述保護膜中所含之成分之含量分佈中，將自上述第 2 層之成分優勢切換為上述第 1 層之成分優勢之位置 x 設為反曲點 x_1 ，將上述金屬元素 E_m 之含量設為 M ，將上述添加元素 E_a 之含量設為 A 時，上述反曲點 x_1 之比率 A/M 為 0.020 以上。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

1:基板

2:多層反射膜

3:保護膜

5:背面導電膜

32:第 1 層

34:第 2 層

90:附多層反射膜之基板

【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、反射型光罩以及半導體裝置之製造方法

【中文】

本發明之課題在於：於具有包含第1層及第2層之保護膜之附多層反射膜之基板中，提高第1層與第2層之密接性。

本發明係一種附多層反射膜之基板，其特徵在於具有基板、多層反射膜、及包含第1層及第2層之保護膜，並且上述保護膜含有具有 -4.7 eV 以下之費米能階之至少一種金屬元素 E_m 、及具有超過 -4.7 eV 之費米能階之至少一種添加元素 E_a ，於針對上述保護膜之膜厚方向之位置 x 之上述保護膜中所含之成分之含量分佈中，將自上述第2層之成分優勢切換為上述第1層之成分優勢之位置 x 設為反曲點 x_1 ，將上述金屬元素 E_m 之含量設為 M ，將上述添加元素 E_a 之含量設為 A 時，上述反曲點 x_1 之比率 A/M 為 0.020 以上。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:基板

2:多層反射膜

3:保護膜

5:背面導電膜

32:第1層

34:第2層

90:附多層反射膜之基板

【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、反射型光罩以及半導體裝置之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種於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上述反射型光罩之半導體裝置之製造方法。

【先前技術】

【0002】 伴隨近年之超LSI(Large Scale Integration，大型積體電路)裝置之高密度化、高精度化之進一步要求，提出作為使用有極紫外(Extreme Ultra Violet，以下稱為EUV)光之曝光技術之EUV微影術。

【0003】 反射型光罩具有形成於基板上之用以反射曝光之光之多層反射膜、及形成於多層反射膜上之作為用以吸收曝光之光之圖案狀之吸收體膜之吸收體圖案。於使用反射型光罩之EUV微影術中，被反射型光罩之多層反射膜反射之光學影像通過反射光學系統，轉印至矽晶圓等半導體基板(被轉印體)上。

【0004】 於專利文獻1中，記載有一種用以製造反射型光罩之反射型光罩基底。具體而言，於專利文獻1中，記載有一種反射型光罩基底，其具有基板、形成於該基板上之反射曝光之光之多層反射膜、形成於該多層反射膜上之保護該多層反射膜之保護膜、及形成於該保護膜上之吸收曝光之光之吸收體膜。於專利文獻1中記載有：反射型光罩基底之保護膜包

含含有鈮(Ru)及選自鉬(Mo)、鈮(Nb)、鋯(Zr)、釷(Y)、硼(B)、鈦(Ti)、鏷(La)之至少一種之鈮化合物。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】 專利文獻1：日本專利特開2005-268750號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】 上述EUV微影術係使用有極紫外光(EUV光)之曝光技術。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，具體而言係指波長為0.2~100 nm左右之光。於EUV微影術之情形時，可使用波長13~14 nm(例如波長13.5 nm)之EUV光。

【0007】 於EUV微影術中使用有具有吸收體圖案之反射型光罩。照射至反射型光罩之EUV光於存在吸收體圖案之部分被吸收，於不存在吸收體圖案之部分被反射。於不存在吸收體圖案之部分露出多層反射膜。於反射型光罩之表面露出之多層反射膜反射EUV光。於EUV微影術中，被多層反射膜(不存在吸收體圖案之部分)反射之光學影像通過反射光學系統，轉印至矽晶圓等半導體基板(被轉印體)上。

【0008】 作為多層反射膜，通常使用週期性地積層有折射率不同之元素之多層膜。例如，作為針對波長13~14 nm(例如波長13.5 nm)之EUV光之多層反射膜，使用將低折射率之Mo膜與高折射率之Si膜交替地積層40~60個週期而成之Mo/Si週期積層膜。

【0009】 為使用反射型光罩而達成半導體裝置之高密度化、高精度化，反射型光罩中之反射區域(多層反射膜之表面)必須對作為曝光之光之

EUUV光具有高反射率。

【0010】於反射型光罩之製造步驟中，形成吸收體圖案時，藉由經由抗蝕圖案或蝕刻遮罩圖案對吸收體膜進行蝕刻而加工。為將吸收體膜加工為如設計之形狀，必須對吸收體膜進行若干之過蝕刻。過蝕刻時，吸收體膜下之多層反射膜亦受到由蝕刻帶來之損傷。為防止多層反射膜因蝕刻而受到損傷，於吸收體膜與多層反射膜之間設置保護膜。因此，保護膜必須對吸收體膜之蝕刻中所使用之蝕刻氣體具有較高之耐受性。

【0011】作為對吸收體膜之蝕刻氣體具有較高之耐受性之保護膜之材料，例如使用Ru或RuNb等金屬。另一方面，於多層反射膜之最表面為Mo膜等低折射率層之情形時，低折射率層容易地氧化。由於低折射率層之氧化，存在反射型光罩之反射率下降之情形。為防止低折射率層之氧化，可於多層反射膜之最表面配置例如Si膜等含矽之層。再者，該含矽之層係用於保護多層反射膜不被氧化之薄膜，故而於本說明書中，作為保護膜之一部分處理。於本說明書中，將如含矽之層之用於保護多層反射膜不被氧化之保護膜中所含之薄膜稱為「第1層」。又，將上述保護膜中，對吸收體膜之蝕刻中所使用之蝕刻氣體具有較高之耐受性之薄膜稱為「第2層」。通常，第1層配置於多層反射膜上，第2層配置於第1層上。

【0012】於附多層反射膜之基板之保護膜具有於多層反射膜上之第1層(例如Si薄膜)上配置含有金屬材料之第2層之構造之情形時，若於反射型光罩之製造步驟中對附多層反射膜之基板等進行熱處理，則有時產生如下現象：包含多層反射膜之附多層反射膜基板對EUUV光之反射率下降。再者，對附多層反射膜之基板或反射型光罩基底之熱處理通常存在為調整附多層反射膜之基板或反射型光罩基底之應力而進行之情形。

【0013】 如上所述，例如於具有於含有Si等之第1層上配置第2層之構造之情形時，由於反射型光罩之製造步驟之熱處理等，有時存在附多層反射膜之基板對EUV光之反射率下降之現象。考慮其原因係由於第1層之矽擴散至第2層。為防止附多層反射膜之基板之反射率之下降，必須防止第1層之矽擴散至第2層。為防止第1層之矽擴散至第2層，考慮將第1層之表面(第1層與第2層之界面)氮化及/或氧化。另一方面，獲得如下見解：由於將第1層之表面(與第2層之界面)氮化及/或氧化，產生第1層與第2層之密接性下降之問題。

【0014】 因此，本發明之目的在於：於具有包含用於保護多層反射膜不被氧化之第1層、及對吸收體膜之蝕刻中所使用之蝕刻氣體具有較高之耐受性之第2層之保護膜之附多層反射膜之基板中，提高第1層與第2層之密接性。又，本發明之目的在於獲得一種附多層反射膜之基板，其係具有包含用於保護多層反射膜不被氧化之第1層、及對吸收體膜之蝕刻中所使用之蝕刻氣體具有較高之耐受性之第2層之保護膜者，並且其可提高第1層與第2層之密接性，維持對EUV光之較高之反射率，維持保護膜之較高之耐蝕刻性。

【0015】 又，本發明之目的在於獲得一種可提高保護膜之第1層與第2層之密接性之反射型光罩基底或反射型光罩。又，本發明之目的在於獲得一種可提高第1層與第2層之密接性，維持對EUV光之較高之反射率，維持保護膜之較高之耐蝕刻性之反射型光罩基底或反射型光罩。

[解決問題之技術手段]

【0016】 為解決上述課題，本發明具有下述構成。

【0017】 (構成1)

構成1係一種附多層反射膜之基板，其特徵在於具有基板、設置於該基板上之多層反射膜、及設置於該多層反射膜上之保護膜，並且

上述保護膜包含第1層及第2層，上述第1層配置於上述第2層與上述多層反射膜之間，

上述保護膜含有至少一種金屬元素 E_m 及至少一種添加元素 E_a ，上述第2層之上述金屬元素 E_m 之含量多於上述第1層之上述金屬元素 E_m 之含量，

上述金屬元素 E_m 係具有 -4.7 eV 以下之費米能階之元素，

上述添加元素 E_a 係具有超過 -4.7 eV 之費米能階之元素，

於針對上述保護膜之膜厚方向之位置 x 之上述保護膜中所含之成分之含量分佈中，將自上述第2層之成分優勢切換為上述第1層之成分優勢之位置 x 設為反曲點 x_1 ，將上述金屬元素 E_m 之含量設為 M ，將上述添加元素 E_a 之含量設為 A 時，上述反曲點 x_1 之比率 A/M 為 0.020 以上。

【0018】（構成2）

構成2係如構成1之附多層反射膜之基板，其中上述金屬元素 E_m 係選自鈦(Ru)、銻(Rh)及銱(Ir)之一種以上之元素。

【0019】（構成3）

構成3係如構成1或2之附多層反射膜之基板，其中上述添加元素 E_a 係選自 Tl 、 Hf 、 Ti 、 Zr 、 Y 、 Mn 、 In 、 Ga 、 Cd 、 Bi 、 Ta 、 Pb 、 Ag 、 Al 、 V 、 Nb 、 Sn 、 Zn 、 Hg 、 Cr 、 Fe 、 Sb 、 W 、 Mo 及 Cu 之一種以上之元素。

【0020】（構成4）

構成4係如構成1至3中任一項之附多層反射膜之基板，其中上述反曲點 x_1 之上述添加元素 E_a 之上述含量 A 為 1 原子%以上 15 原子%以下。

【0021】 (構成5)

構成5係如構成1至4中任一項之附多層反射膜之基板，其中上述反曲點 x_1 之上述金屬元素 E_m 之上述含量 M 為5原子%以上80原子%以下。

【0022】 (構成6)

構成6係如構成1至5中任一項之附多層反射膜之基板，其中上述反曲點 x_1 之上述比率 A/M 未達0.17。

【0023】 (構成7)

構成7係如構成1至6中任一項之附多層反射膜之基板，其中上述第1層含有矽(Si)與選自氮(N)及氧(O)之至少一種，上述反曲點 x_1 之氮(N)及氧(O)之合計含量為2原子%以上。

【0024】 (構成8)

構成8係如構成7之附多層反射膜之基板，其中上述反曲點 x_1 之氮(N)及氧(O)之合計含量為35原子%以下。

【0025】 (構成9)

構成9係一種反射型光罩基底，其特徵在於：其於如構成1至8中任一項之附多層反射膜之基板之上述保護膜上具備吸收體膜。

【0026】 (構成10)

構成10係一種反射型光罩，其特徵在於：其具備將如構成9之反射型光罩基底之上述吸收體膜進行圖案化之吸收體圖案。

【0027】 (構成11)

構成11係一種半導體裝置之製造方法，其特徵在具有如下步驟：使用如構成10之反射型光罩，進行使用曝光裝置之微影術製程，於被轉印體形成轉印圖案。

[發明之效果]

【0028】 根據本發明，於具有包含用於保護多層反射膜不被氧化之第1層、及對吸收體膜之蝕刻中所使用之蝕刻氣體具有較高之耐受性之第2層之保護膜之附多層反射膜之基板中，可提高第1層與第2層之密接性。又，根據本發明，可獲得一種附多層反射膜之基板，其係具有包含用於保護多層反射膜不被氧化之第1層、及對吸收體膜之蝕刻中所使用之蝕刻氣體具有較高之耐受性之第2層之保護膜者，並且其可提高第1層與第2層之密接性，維持對EUV光之較高之反射率，維持保護膜之較高之耐蝕刻性。

【0029】 又，根據本發明，可獲得一種可提高保護膜之第1層與第2層之密接性之反射型光罩基底或反射型光罩。又，本發明可獲得一種可提高第1層與第2層之密接性，維持對EUV光之較高之反射率，維持保護膜之較高之耐蝕刻性之反射型光罩基底或反射型光罩。

【圖式簡單說明】

【0030】 圖1係表示本實施方式之附多層反射膜之基板之一例之截面模式圖。

圖2係表示本實施方式之反射型光罩基底之一例之截面模式圖。

圖3係表示本實施方式之反射型光罩基底之另一例之截面模式圖。

圖4(a)~(d)係表示本實施方式之反射型光罩之製造方法之一例之截面模式圖。

圖5係表示EUV曝光裝置之一例之模式圖。

圖6係用以說明本實施方式之附多層反射膜之基板之保護膜之第2態樣之反曲點 x_1 之氮(N)及氧(O)之合計含量(原子%)(X軸)、及金屬元素Em之含量M與添加元素Ea之含量A之比率A/M(Y軸)之關係之圖。

圖7係用以說明本實施方式之保護膜3之第3態樣之反曲點 x_1 之分佈比 $y(x_1)$ (X軸)、及反曲點 x_1 之分佈比 $y(x_1)$ 之斜率 $y'(x_1)$ (Y軸)之關係之圖。

【實施方式】

【0031】 以下，一邊參考圖式，一邊具體說明本發明之實施方式。再者，以下之實施方式係用以具體說明本發明之方式，並未將本發明限定於該範圍內。

【0032】 圖1係表示本實施方式之附多層反射膜之基板90之一例之截面模式圖。圖1所示之附多層反射膜之基板90於基板1上具備多層反射膜2及保護膜3。保護膜3於多層反射膜2上依序具有第1層32及第2層34。再者，附多層反射膜之基板90可進而具有背面導電膜5等其他薄膜。

【0033】 圖2係表示本實施方式之反射型光罩基底100之一例之截面模式圖。圖2所示之反射型光罩基底100於基板1上具備多層反射膜2、保護膜3及吸收體膜4。反射型光罩基底100可具有背面導電膜5。再者，附多層反射膜之基板90可進而具有抗蝕膜11等其他薄膜。

【0034】 圖3係表示反射型光罩基底100之另一例之截面模式圖。圖3所示之反射型光罩基底100除圖2所示之構成外，於吸收體膜4上進而具備蝕刻遮罩膜6。再者，反射型光罩基底100可進而具有抗蝕膜11等其他薄膜。

【0035】 於本說明書中，所謂「於薄膜A(或基板)上配置(形成)薄膜B」，除表示薄膜B與薄膜A(或基板)之表面相接而配置(形成)之情形外，亦包括表示於薄膜A(或基板)與薄膜B之間具有其他薄膜C之情形。又，於本說明書中，例如所謂「薄膜B與薄膜A(或基板)之表面相接而配置」係表示於薄膜A(或基板)與薄膜B之間不介隔其他薄膜，薄膜A(或基板)與薄

膜B直接相接而配置。又，於本說明書中，所謂「上」，並非必須表示鉛直方向之上側。所謂「上」，只不過表示薄膜及基板等之相對之位置關係。

【0036】 <附多層反射膜之基板90>

本實施方式係一種具有基板1、於基板1上設置之多層反射膜2、於多層反射膜2上設置之保護膜3之附多層反射膜之基板90。對本實施方式之附多層反射膜之基板90進行具體說明。

【0037】 <<基板1>>

作為基板1，為防止因藉由EUV光之曝光時之熱而導致之轉印圖案之變形，可較佳地使用具有 0 ± 5 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。

【0038】 基板1之形成轉印圖案(下述吸收體圖案4a)之側之主表面(第1主表面)為提高平坦度較佳為進行加工。藉由提高基板1之主表面之平坦度，可提高圖案之位置精度或轉印精度。例如，於EUV曝光之情形時，於基板1之形成轉印圖案之側之主表面之 $132\text{ mm}\times 132\text{ mm}$ 之區域，平坦度較佳為 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下，尤佳為 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 以下。又，形成轉印圖案之側之相反側之第2主表面(背面)係藉由靜電吸盤而固定於曝光裝置之表面。於背面之 $142\text{ mm}\times 142\text{ mm}$ 之區域，平坦度為 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下，尤佳為 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 以下。再者，於本說明書中，平坦度係表示以TIR(Total Indicated Reading)所示之表面之翹曲(變形量)之值。平坦度(TIR)係將以基板1之表面為基準藉由最小平方法而確定之平面作為焦平面，處於該焦平面之上方之基板1之表面之最高位置與

處於焦平面之下方之基板1之表面之最低位置之高低差之絕對值。

【0039】 於EUV曝光之情形時，基板1之形成轉印圖案之側之主表面之表面粗糙度以均方根粗糙度(Rq)計較佳為0.1 nm以下。再者，表面粗糙度可藉由原子力顯微鏡而測定。

【0040】 作為基板1，為防止因於其上形成之薄膜(多層反射膜2等)之膜應力而導致之變形，較佳為具有較高之剛性者。尤佳為具有65 GPa以上之較高之楊氏模數者。

【0041】 <<多層反射膜2>>

【0042】 實施方式之附多層反射膜之基板90包含多層反射膜2。多層反射膜2係於反射型光罩200中賦予反射EUV光之功能者。多層反射膜2係週期性地積層以折射率不同之元素為主成分之各層而成之多層膜。

【0043】 通常，作為多層反射膜2，使用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個週期左右之多層膜。

【0044】 用作多層反射膜2之多層膜可為如下構造：將自基板1側依序積層高折射率層與低折射率層之高折射率層/低折射率層之積層構造作為1個週期而積層有複數個週期。又，多層膜可為如下構造：將自基板1側依序積層低折射率層與高折射率層之低折射率層/高折射率層之積層構造作為1個週期而積層複數個週期。再者，多層反射膜2之最表面之層，即，與基板1側相反側之多層反射膜2之表面層較佳為高折射率層。於上述多層膜中，於將自基板1側依序積層高折射率層與低折射率層之高折射率層/低折射率層之積層構造作為1個週期而積層有複數個週期之情形時，最上層成為低折射率層。於該情形時，若低折射率層構成多層反射膜2之最表

面，則容易地氧化，故而反射型光罩200之反射率減少。故而，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為多層反射膜2。再者，形成於最上層之低折射率層上之高折射率層可為下述保護膜3之第1層32。另一方面，於上述多層膜中，於將自基板1側依序積層低折射率層與高折射率層之低折射率層/高折射率層之積層構造作為1個週期而積層複數個週期之情形時，最上層成為高折射率層。因此，於該情形時，無需進而形成高折射率層。再者，該情形時之最上層之高折射率層可兼作下述保護膜3之第1層32。

【0045】 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Si單質外，亦可使用於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)之金屬單質、或者該等之合金。又，可於該等金屬單質或合金中添加硼(B)、碳(C)、氮(N)、氧(O)及/或氫(H)。於本實施方式之附多層反射膜之基板90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(例如波長13.5 nm)之EUV光之多層反射膜2，可較佳地使用將Mo層與Si層交替地積層40至60個週期左右之Mo/Si週期積層膜。又，於本實施方式之附多層反射膜之基板90中，較佳為低折射率層為鈦(Ru)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(例如波長13.5 nm)之EUV光之多層反射膜2，可較佳地使用將Ru層與Si層交替地積層30至40個週期左右之Ru/Si週期積層膜。

【0046】 多層反射膜2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2之各構成層之膜厚及週期可根據曝光波長而適宜選擇。具體而言，多層反射膜2之各構成層之膜厚及週期可以滿足布拉格反射之定律之方式選擇。於多層反射膜2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並非必須相同。

【0047】 多層反射膜2之形成方法於該技術領域中公知。多層反射膜2例如可藉由利用離子束濺鍍法使各層成膜而形成。於上述Mo/Si週期多層膜之情形時，例如利用離子束濺鍍法，首先使用Si靶，使厚4 nm左右之Si膜成膜於基板1上，其後使用Mo靶，使厚3 nm左右之Mo膜成膜，將其作為1個週期，積層40~60個週期，從而形成多層反射膜2(最表面之層為Si膜)。再者，於製為60個週期之情形時，與40個週期相比，步驟數增加，但可提高對EUV光之反射率。

【0048】 <<保護膜3>>

如圖1所示，本實施方式之附多層反射膜之基板90於多層反射膜2上具有規定之保護膜3。於製造反射型光罩200時，藉由蝕刻吸收體膜4而加工為吸收體圖案4a。保護膜3具有較高之耐蝕刻性，故而吸收體膜4之蝕刻時，可抑制對多層反射膜2之表面之損傷。因此，藉由於多層反射膜2上具有規定之保護膜3，可於使用附多層反射膜之基板90製造反射型光罩200時抑制對多層反射膜2之表面之損傷。故而，所獲得之反射型光罩200之對EUV光之反射率特性變得良好。

【0049】 於本說明書中，有時將可用於本實施方式之附多層反射膜之基板90之規定之保護膜3稱為「本實施方式之保護膜3」。

【0050】 本實施方式之保護膜3包含第1層32及第2層34。第1層32配

置於第2層34與多層反射膜2之間。第1層32係具有保護多層反射膜2不被氧化之功能之薄膜。於本說明書中，第1層32係保護膜3之一部分。第1層32可兼作多層反射膜2之最上層。第2層34係具有對吸收體膜4之蝕刻中所使用之蝕刻氣體具有較高之耐受性之功能之薄膜。第2層34必須為具有對EUV光之較高之反射率及對蝕刻氣體之較高之耐蝕刻性之薄膜。

【0051】 於保護膜3具有於第1層32上配置有第2層34之構造之情形時，由於反射型光罩之製造步驟之熱處理等，有時產生附多層反射膜之基板90之對EUV光之反射率下降之現象。考慮其原因為：第1層32之規定之元素(發揮第1層32之功能之元素)擴散至第2層34。為了防止附多層反射膜之基板90之反射率之下降，必須防止第1層32之規定之元素擴散至第2層34。為了防止第1層32之規定之元素擴散至第2層34，考慮將第1層32之表面(第1層32與第2層34之界面)進行氮化及/或氧化。另一方面，獲得如下見解：由於將第1層32之表面(與第2層34之界面)氮化及/或氧化，產生第1層32與第2層34之密接性下降之問題。若第1層32與第2層34之密接性下降，則存在產生膜剝離缺陷之擔心。

【0052】 本實施方式之保護膜3含有至少一種金屬元素Em及至少一種添加元素Ea。即，構成保護膜3之第1層32及第2層34可含有金屬元素Em及/或添加元素Ea。本實施方式之保護膜3藉由含有金屬元素Em，可具有對吸收體膜4之蝕刻氣體之較高之耐蝕刻性。又，本實施方式之保護膜3藉由含有添加元素Ea，可提高第1層32與第2層34之密接性。故而，藉由本實施方式之保護膜3，可抑制膜剝離缺陷之產生。即，藉由本實施方式之保護膜3，可獲得可維持保護膜3之較高之耐蝕刻性並且提高第1層32與第2層34之密接性的附多層反射膜之基板90。

【0053】 <<<金屬元素Em>>>

保護膜3含有至少一種金屬元素Em。金屬元素Em係具有-4.7 eV以下之費米能階之元素。於本說明書中，將金屬元素Em之含量(原子%)以符號「M」表示。又，於本說明書中，亦將金屬元素Em稱為Em元素。

【0054】 金屬元素Em係用以發揮作為保護膜3之功能之元素(金屬元素)。金屬元素Em係具有-4.7 eV以下之費米能階之元素，故而與氯(Cl)系氣體、溴(Br)系氣體及氟(F)系氣體、以及反應性濺鍍法中所使用之於構成元素中含有氮及/或氧之氣體之反應性較低。故而，於將金屬元素Em用作保護膜3之材料之情形時，不易產生材料之劣化，不易產生作為保護膜3之功能之下降。故而，於根據配置於保護膜3上之吸收體膜4之材料而選擇金屬元素Em，將該金屬元素Em用作保護膜3之材料之情形時，可獲得較高之耐蝕刻性之保護膜3。

【0055】 於本說明書中，所謂某元素之費米能階係指將真空能階設為原點(零)時，元素單質之純物質之費米能階之能量值。於本說明書中，所謂金屬材料之費米能階，可為使功函數之值為負之能量。例如，於金屬元素Em為Ru之情形時，Ru元素單質之純物質(Ru金屬之純物質)之功函數為4.7 eV，故而於本說明書中，Ru之費米能階為-4.7 eV。關於下述添加元素Ea，亦相同。

【0056】 金屬元素Em可為具有Ru之費米能階以下之費米能階之元素。已知可較佳地將Ru用作構成保護膜3之元素。因此，藉由使用具有與Ru之費米能階相同或其以下之費米能階(負值較大之費米能階)之元素(金屬元素)，可獲得具有較高之耐蝕刻性之薄膜。

【0057】 作為具有Ru之費米能階以下之費米能階之元素，可例舉：

Ru、Tc、Os、Co、Re、Rh、Pd、Au、Ni、Ir及Pt。作為金屬元素Em，可使用選自該等元素之至少一種。

【0058】 本實施方式之保護膜3中所含之金屬元素Em較佳為選自鈦(Ru)、銻(Rh)及銱(Ir)之一種以上之元素。本實施方式之保護膜3中所含之金屬元素Em可僅包含選自鈦(Ru)、銻(Rh)及銱(Ir)之一種以上之元素。藉由使用該等元素，可更確實地獲得維持較高之反射率並且具有較高之耐蝕刻性之保護膜3。

【0059】 具體而言，於保護膜3含有Rh或Ir作為金屬元素Em之情形時，可提高保護膜3之耐蝕刻性。又，於保護膜3含有Ru作為金屬元素Em之情形時，可適宜地調整保護膜3之光學特性。

【0060】 <<<添加元素Ea>>>

保護膜3含有至少一種添加元素Ea。添加元素Ea係具有超過-4.7 eV之費米能階之元素。於本說明書中，將添加元素Ea之含量(原子%)以符號「A」表示。又，於本說明書中，亦將添加元素Ea稱為Ea元素。

【0061】 藉由使保護膜3含有添加元素Ea，可提高構成保護膜3之第1層32與第2層34之密接性。添加元素Ea係具有超過-4.7 eV之費米能階之元素，故而與其他元素之反應性較高。故而，藉由使保護膜3含有添加元素Ea，可有助於提高第1層32與第2層34之密接性。

【0062】 添加元素Ea可為具有Cu之費米能階以上之費米能階之元素。Cu可用作可提高兩種薄膜之密接性之元素。因此，藉由使用具有與Cu之費米能階相同或其以上之費米能階(負值較小之費米能階)之元素，可有助於提高第1層32與第2層34之密接性。

【0063】 本實施方式之保護膜3中所含之添加元素Ea較佳為選自

Tl、Hf、Ti、Zr、Y、Mn、In、Ga、Cd、Bi、Ta、Pb、Ag、Al、V、Nb、Sn、Zn、Hg、Cr、Fe、Sb、W、Mo及Cu之一種以上之元素。本實施方式之保護膜3中所含之添加元素Ea可僅包含選自Tl、Hf、Ti、Zr、Y、Mn、In、Ga、Cd、Bi、Ta、Pb、Ag、Al、V、Nb、Sn、Zn、Hg、Cr、Fe、Sb、W、Mo及Cu之一種以上之元素。藉由使用該等元素，可更確實地有助於提高第1層32與第2層34之密接性。

【0064】本實施方式之保護膜3中所含之添加元素Ea更佳為選自Ti、Zr、Ta、Nb及Cr之至少一種。又，作為本實施方式之保護膜3中所含之添加元素Ea，更佳為使用選自Ta、Nb及Cr之至少一種。藉由使用該等元素，可提高第1層32與第2層34之密接性，並且可提高耐洗淨性。

【0065】於第1層32之表面(第1層32與第2層34之界面)附近含有氮之情形時，作為本實施方式之保護膜3中所含之添加元素Ea，更佳為使用Cr。其原因在於：Cr藉由氮化而降低消光係數，緩和EUV光之吸收，可有助於提高反射率。另一方面，Hf、Ti、Zr、Y、V及Nb藉由氮化而增加消光係數，加強EUV光之吸收，存在降低反射率之傾向。

【0066】於第1層32之表面(第1層32與第2層34之界面)附近含有氧之情形時，作為本實施方式之保護膜3中所含之添加元素Ea，較佳為使用選自Hf、V及Cr之至少一種。其原因在於：Hf、V及Cr藉由氧化而降低消光係數，緩和EUV光之吸收，可有助於提高反射率。另一方面，Ti、Zr、Y及Nb藉由氮化而增加消光係數，加強EUV光之吸收，存在降低反射率之傾向。

【0067】金屬元素Em可含有於第1層32及第2層34之任一者中。即，若金屬元素Em可存在於第1層32與第2層34之界面，則可於第1層32

之成膜時添加金屬元素 E_m 、或於第2層34之成膜時添加金屬元素 E_m 。
又，可於第1層32及第2層34之兩者成膜時添加金屬元素 E_m 。

【0068】 <<<第1層32>>>

本實施方式之保護膜3之第1層32可於多層反射膜2上與多層反射膜2相接地配置。第1層32係用以保護多層反射膜2不被氧化之保護膜3之一部分之薄膜。

【0069】 作為第1層32之材料，只要為可保護多層反射膜2不被氧化之材料，則並無特別限定。作為第1層32之材料，可例舉：含有矽(Si)之材料(例如Si、SiN、SiO、SiON及SiC)以及含有硼(B)及碳(C)之材料(例如 B_4C)等。第1層32例如可為以僅包含矽(Si)之條件成膜之薄膜、以僅包含SiN之條件成膜之薄膜、或以僅包含 B_4C 之條件成膜之薄膜。再者，於多層反射膜2之最上層為高折射率層之情形時，最上層之高折射率層可兼作保護膜3之第1層32。

【0070】 於本說明書之第1層32中，所謂「以僅包含矽(Si)之條件成膜之薄膜」、「以僅包含SiN之條件成膜之薄膜」、或「以僅包含 B_4C 之條件成膜之薄膜」係指於第1層32之成膜時，以成膜為僅包含矽(Si)之薄膜之條件成膜之薄膜、以僅包含SiN之條件成膜之薄膜、或以成膜為僅包含 B_4C 之薄膜之條件成膜之薄膜。於第1層32(及下述第2層34)之成膜後，有時構成第1層32之以外之元素自附近之多層反射膜2及第2層34擴散至第1層32。於該情形時，例如，作為「以僅包含矽(Si)之條件成膜之薄膜」之第1層32於第1層32之成膜後，含有自其他層擴散之矽(Si)以外之元素。如此，其他薄膜之元素自第1層32之附近之薄膜擴散至第1層32，藉此，以僅包含規定之元素之條件成膜之薄膜通常含有規定之元素以外之其他元

素。因此，以僅包含矽(Si)之條件成膜之薄膜可為含有Si之薄膜。又，以僅包含SiN之條件成膜之薄膜可為含有SiN之薄膜。又，以僅包含B₄C之條件成膜之薄膜可為含有B₄C之薄膜。

【0071】 本實施方式之保護膜3之第1層32可藉由公知之各種方法，例如離子束濺鍍法、濺鍍法、反應性濺鍍法、氣相生長法(CVD)、及真空蒸鍍法而形成。

【0072】 於第1層32係以僅包含矽(Si)之條件成膜之薄膜之情形時，於第1層32之成膜時，可以僅將矽(Si)成膜之條件成膜。例如，第1層32之成膜可使用Si靶，藉由離子束濺鍍法而進行。

【0073】 於第1層32係以僅包含SiN之條件成膜之薄膜之情形時，例如，第1層32之成膜可使用Si靶，於氮氣環境中，藉由DC(Direct Current，直流)磁控濺鍍法(反應性濺鍍法)而進行。

【0074】 於第1層32係以僅包含B₄C之條件成膜之薄膜之情形時，例如，第1層32之成膜可使用以規定之組成含有B及C之靶，藉由離子束濺鍍法而進行。

【0075】 第1層32可為以含有添加元素Ea之條件成膜之薄膜。第1層32可為含有Si、SiC及/或B₄C與添加元素Ea之薄膜。第1層32可含有添加元素Ea。藉由使第1層32含有添加元素Ea，可使添加元素Ea存在於第1層32與第2層34之界面。其結果，可提高第1層32與第2層34之密接性。

【0076】 第1層32可於含有Si、SiC及/或B₄C與添加元素Ea之薄膜中，進而含有選自氮(N)及氧(O)之至少一種。第1層32較佳為於與第2層34之界面附近含有氮(N)及/或氧(O)。於第1層32之氮(N)及/或氧(O)之含量較高之情形時，可抑制第1層32之元素(例如矽(Si))擴散至第2層34。其

結果，可抑制因第1層32之元素之擴散而導致之第2層34之反射率之下降。

【0077】 為向第1層32或第2層34導入氮(N)及/或氧(O)，可於氮氣及/或氧氣環境中，藉由DC磁控濺鍍法(反應性濺鍍法)而進行第1層32或第2層34之成膜。其結果，可抑制因第1層32之元素之擴散而導致之第2層34之反射率之下降。

【0078】 如上所述，為防止第1層32之元素向第2層34之擴散，較佳為於第1層32與第2層34之界面導入氮(N)及/或氧(O)，使第1層32與第2層34之界面之氮(N)之濃度及/或氧(O)之濃度變高。然而，若第1層32與第2層34之界面之氮(N)之濃度及/或氧(O)之濃度變得過高，則反射率下降，並且密接性變差，故而需要設為規定之濃度。關於此方面，於下文敘述。

【0079】 <<<第2層34>>>

本實施方式之保護膜3之第2層34於第1層32上與第1層32相接地配置。第2層34可為具有提高保護膜3之對蝕刻氣體之耐受性及對洗淨之耐受性之作為保護膜3之功能之薄膜。

【0080】 第2層34含有上述金屬元素Em。第2層34可為以含有金屬元素Em之條件成膜之薄膜。第2層34之金屬元素Em之含量多於第1層32之金屬元素Em之含量。其原因在於第2層34必須為具有較高之耐蝕刻性之薄膜。

【0081】 第2層34中所含之金屬元素Em較佳為選自鈦(Ru)、銻(Rh)及銱(Ir)之一種以上之元素。藉由使用該等元素，可獲得維持較高之反射率並且具有較高之耐蝕刻性之第2層34。

【0082】 第2層34可為以含有添加元素Ea之條件成膜之薄膜。第2層

34可含有添加元素Ea。藉由使第2層34含有添加元素Ea，可使添加元素Ea存在於第1層32與第2層34之界面。其結果，可提高第1層32與第2層34之密接性。

【0083】第2層34可為以含有金屬元素Em及添加元素Ea之條件成膜之薄膜。第2層34可含有金屬元素Em及添加元素Ea之兩者。藉由使第2層34含有金屬元素Em，可獲得具有較高之耐蝕刻性之第2層34。又，藉由使第2層34含有添加元素Ea，可更確實地提高第1層32與第2層34之密接性。

【0084】於本說明書之第2層34中，所謂「以含有金屬元素Em之條件成膜之薄膜」或「以含有添加元素Ea之條件成膜之薄膜」係指於第1層32之成膜時，以成膜為含有金屬元素Em之薄膜之條件成膜之薄膜、或以成膜為含有添加元素Ea之薄膜之條件成膜之薄膜。於第2層34之成膜後，有時構成第2層34之以外之元素自第1層32擴散至第2層34。於該情形時，例如「以含有金屬元素Em之條件成膜之薄膜」於第1層32之成膜後，含有自第1層32擴散至第2層34之元素(例如矽(Si))。如此，其他薄膜之元素自第2層34之附近之薄膜擴散至第2層34，藉此以含有規定之元素之條件成膜之薄膜通常含有規定之元素以外之其他元素。

【0085】第2層34中之金屬元素Em之含量較佳為40~95原子%，更佳為50~90原子%。第2層34中之添加元素Ea之含量較佳為1~10原子%，更佳為2~8原子%。此處之含量係表示下述曲線擬合之起點(x=0)之含量(原子%)。再者，上述含量係Em元素及Ea元素之合計含量(原子%)成為最大值之位置之含量，故而亦可謂第2層34之中心之組成。

【0086】第2層34可進而含有選自氮(N)及氧(O)之至少一種。第2層34可為以含有金屬元素Em及添加元素Ea與選自氮(N)及氧(O)之至少一種

之條件成膜之薄膜。第2層34可為以僅含有金屬元素Em、添加元素Ea、選自氮(N)及氧(O)之至少一種之條件成膜之薄膜。

【0087】 為使第2層34具有對EUV光之較高之反射率，較佳為第2層34之氮(N)及/或氧(O)之含量較佳低。另一方面，於氮(N)及/或氧(O)之含量較高之情形時，可抑制第1層32之元素(例如矽(Si))擴散至第2層34。藉由抑制第1層32之元素(例如矽(Si))擴散至第2層34，可抑制具有作為保護膜3之功能之第2層34之有效膜厚變薄。若考慮以上情況，第2層34較佳為於與第1層32之界面附近含有氮(N)及/或氧(O)。藉此，可抑制因第1層32之元素擴散至第2層34而導致之多層反射膜2之對EUV光之反射率之下降。

【0088】 本實施方式之保護膜3之第2層34可藉由公知之各種方法，例如離子束濺鍍法、濺鍍法、反應性濺鍍法、氣相生長法(CVD)、及真空蒸鍍法而形成。本實施方式之保護膜3之第2層34較佳為於氮氣環境中藉由磁控濺鍍法(反應性濺鍍法)而成膜。作為靶，例如可使用第2層34中所含之金屬成分(金屬元素，例如金屬元素Em及/或添加元素Ea)之單一金屬靶或合金靶。於藉由反應性濺鍍法而將第2層34成膜之情形時，可於第1層32之成膜後，於氮氣環境中，連續將第2層34成膜。

【0089】 於第2層34為以含有金屬元素Em、添加元素Ea以及氮(N)及/或氧(O)之條件成膜之薄膜之情形時，第2層34之成膜例如可使用至少一種金屬元素Em及至少一種添加元素Ea之合金靶，於氮(N)氣及/或氧(O)氣環境中，藉由DC磁控濺鍍法(反應性濺鍍法)而進行。

【0090】 將第2層34成膜時，可藉由改變氮氣之流量(壓力)及/或施加功率等成膜條件，而成膜為規定之組成分佈之第2層34。但於選擇適合

之成膜條件之情形時，即使將成膜條件保持為固定條件而成膜，亦可藉由元素於第2層34中之擴散，而成膜為規定之組成分佈之第2層34。例如，於獲得含有矽(Si)之第2層34之情形時，即使於以不含矽(Si)之條件將第2層34成膜之情形時，亦可藉由成膜後自第1層32之矽(Si)之擴散，而獲得含有矽(Si)之第2層34。

【0091】 第2層34之成膜較佳為於第1層32之成膜後不自成膜裝置取出至大氣中，而是連續地進行。於第1層32之成膜後，自成膜裝置取出至大氣中之情形時，有時第1層32之表面被過度氧化、或被未預料之元素污染。又，第1層32之表面被氮化膜覆蓋之情形時，與被氧化膜覆蓋之情形相比，存在第1層32與第2層34之密接性更佳，反射率亦變高之傾向。故而，較佳為第1層32之表面不被氧化膜覆蓋，而是被氮化膜覆蓋。因此，為適宜地控制第1層32與第2層34之界面之氧濃度，較佳為第1層32及第2層34之成膜不自成膜裝置取出至大氣中，而是連續地進行。

【0092】 <<<第1層32之第2層34之成分之含量分佈>>>

本實施方式之保護膜3包含第1層32及第2層34。於多層反射膜2上形成第1層32，於第1層32上形成第2層34。第2層34可以與第1層32相接之方式形成。

【0093】 如上所述，第1層32中所含之元素通常擴散至第2層34。又，第2層34中所含之元素通常擴散至第1層32。如此，第1層32及第2層34中所含之元素通常相互擴散。本發明者等人對第1層32及第2層34中所含之元素之相互擴散之狀況進行了研究，結果發現於第1層32及第2層34之元素(成分)相互擴散之區域，針對膜厚方向之位置x之保護膜3中所含之成分之規定之含量分佈關係到第1層32與第2層34之密接性，從而完成本

發明。

【0094】 具體而言，所謂本實施方式之保護膜3之成分之規定之含量分佈係指如下之分佈：將保護膜3之膜厚方向(深度方向)設為x軸，將保護膜3之膜厚方向(深度方向)之位置設為位置x時，將自第2層34之成分優勢切換為第1層32之成分優勢之位置x設為反曲點 x_1 ，將金屬元素 E_m 之含量設為M，將添加元素 E_a 之含量設為A時，反曲點 x_1 之比率 A/M 為0.020以上。再者，於本說明書中，作為保護膜3之膜厚方向(深度方向)之x軸可將自保護膜3之形成吸收體膜之表面朝向保護膜3與多層反射膜之界面之方向設為x值增加之方向。

【0095】 以下，對保護膜3中所含之成分之規定之含量分佈進行說明。

【0096】 針對本實施方式之保護膜3之膜厚方向之位置x之保護膜3(第1層32及第2層34)中所含之成分之含量分佈例如可使用掃描穿透式電子顯微鏡(STEM)，藉由能量分散型X射線分析(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)而測定。再者，含量分佈亦可使用其他分析方法，例如X射線光電子光譜法(XPS)而測定。特定出第1層32及第2層34中所含之成分(元素)，對各個成分測定針對保護膜3之膜厚方向之位置x之各成分之含量，藉此可獲得各成分之含量分佈。於藉由EDX法或XPS法之測定中，可自於保護膜3上具有吸收體膜4或吸收體膜4與蝕刻遮罩膜6之反射型光罩基底之狀態、或將吸收體膜4圖案化後之反射型光罩之狀態進行測定，從而特定出各層之組成。

【0097】 其次，基於針對保護膜3之膜厚方向之位置x之各成分之含量之測定值，求出針對位置x之下述 $y(x)$ 。於本說明書中，有時將 $y(x)$ 簡

稱為「分佈比」。

【0098】 $y(x) = (\text{位置}x\text{之第1層}32\text{之成分之合計含量}) / (\text{位置}x\text{之第1層}32\text{之成分及第2層}34\text{之成分之合計含量})$

【0099】 例如，於第1層32為以含有矽(Si)、氮(N)及氧(O)之條件成膜之薄膜，第2層34為以含有Ru(金屬元素Em)、Rh(金屬元素Em)、Cr(添加元素Ea)、氮(N)及氧(O)之條件成膜之薄膜之情形時，分佈比 $y(x)$ 如下所述。氮(N)及氧(O)含有於第1層32及第2層34之兩者，而於下述式之分母中，無需二次合計。

【0100】 $y(x) = (\text{位置}x\text{之Si含量、N含量及O含量之合計含量}) / (\text{位置}x\text{之Si含量、N含量、O含量、Ru含量、Rh含量及Cr含量之合計含量})$

【0101】 於上述分佈比 $y(x)$ 之例之情形時，第1層32為以含有Si之條件成膜之薄膜，並非以含有Ru、Rh及Cr之條件成膜之薄膜。因此，作為第1層32之成分，選擇Si而不選擇Ru、Rh及Cr。同樣地，第2層34為以含有Ru、Rh及Cr之條件成膜之薄膜，並非以含有Si之條件成膜之薄膜。因此，作為第2層34之成分，選擇Ru、Rh及Cr而不選擇Si。又，關於常溫下作為氣體之氮(N)及氧(O)，存在含有於第1層32及第2層34之可能性。故而，假設即使於第1層32為以僅含有矽(Si)之條件成膜之薄膜之情形時，亦可含有氮(N)及/或氧(O)作為第1層32之成分。又，分佈比 $y(x)$ 不僅依據成膜條件，亦可鑒於測定結果之含量分佈而判斷。

【0102】 尤其，於藉由使用有掃描穿透式電子顯微鏡(STEM)之能量分散型X射線分析(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)而定量元素之情形時，需要藉由聚焦離子束(Focused ion beam, FIB)等而對分析試樣進行矩形加工。此時以試樣表面不會被離子束損傷之方式形成碳(C)

及/或鉑(Pt)等之導電性保護膜。於此種分析試樣之預處理時，關於碳(C)，存在再附著於加工之試樣截面部，作為分析試樣之構成成分之一部分而含有於定量值中之情形，故而可排除在用以獲得分佈比 $y(x)$ 之第1層32之成分及第2層34之成分之外。但將第1層32以成為 B_4C 薄膜之方式成膜，結果確認碳(C)之含量分佈比測定誤差更有優勢之情形時，作為第1層32之成分，可含有碳(C)。

【0103】 其次，求出作為自第2層34之成分優勢切換為第1層32之成分優勢之位置 x 之反曲點 x_1 。所謂反曲點 x_1 ，可為將規定之成分之分佈比 $y(x)$ 以規定之函數進行曲線擬合時之反曲點。反曲點 x_1 可考慮為第1層32與第2層34之界面之位置。如上所述，通常第1層32及第2層34之元素(成分)相互擴散，故而難以特定出第1層32與第2層34之界面。然而，藉由求出反曲點 x_1 ，可特定出第1層32與第2層34之界面。於本說明書中，有時將反曲點 x_1 之位置稱為第1層32與第2層34之界面。反曲點 x_1 可以如下方式求得。

【0104】 首先，決定用以將針對保護膜3之膜厚方向之位置 x 之規定之成分之分佈比 $y(x)$ 以規定之函數進行曲線擬合之 x 之範圍。用以將分佈比 $y(x)$ 進行曲線擬合之 x 之範圍可以如下方式決定。再者，以下關於進行曲線擬合之函數，亦表示為分佈比 $y(x)$ 。

【0105】 首先，選擇用以將分佈比 $y(x)$ 進行曲線擬合之函數。

【0106】 作為用以將分佈比 $y(x)$ 進行曲線擬合之函數，可使用S型之函數。S型之函數通常用於S形狀之輪廓(profile)之近似。作為S型之函數，可使用三次函數以上之高次函數、誤差函數、指數函數或正弦函數等。

【0107】 作為用以將分佈比 $y(x)$ 進行曲線擬合之函數，例如可使用式(1)所示之四次函數。式(1)中， a 、 b 、 c 、 d 及 e 為常數。

$$y(x) = ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e \cdot \cdot \cdot (1)$$

【0108】 其次，決定用以將分佈比 $y(x)$ 以規定之函數進行曲線擬合之 x 之範圍(x 之起點及終點)。於將分佈比 $y(x)$ 進行曲線擬合之情形時，將曲線擬合之起點(膜厚方向之位置 x 之原點)設為 $x = 0$ (原點)之位置，將曲線擬合之終點設為 $x = D$ 之位置。再者，保護膜3中之 $x = D$ 之位置(深度)係比 $x = 0$ 之位置(深度)更接近保護膜3與多層反射膜之界面之位置(深度)。保護膜3中之起點($x = 0$)可為各成分之含量中， E_m 元素及 E_a 元素之合計含量(原子%)為最大值之位置(深度)。又，保護膜3中之 $x = D$ 之位置(擬合之範圍之終點)可為於 E_m 元素及 E_a 元素之合計含量(原子%)自最大值減少，成為5原子%以上且20原子%以下之 x 之範圍中，藉由規定之函數之曲線擬合之決定係數 R^2 於該 x 之範圍中成為最大值之位置(深度)。認為於 $x = 0$ 至 $x = D$ 之 x 之範圍中，包含第1層32與第2層34之界面。再者，曲線擬合之方法為公知之方法。

【0109】 其次，對將分佈比 $y(x)$ 進行曲線擬合而獲得之規定之函數進行二階微分，獲得二階導數 $y''(x)$ 。滿足 $y''(x) = 0$ 之解 $x = x_1$ 為反曲點 x_1 。

【0110】 於用以進行曲線擬合之函數為四次函數之情形時，為求出反曲點 x_1 而二階微分所得之二階導數 $y''(x)$ 可表示為下述式(2)。

$$y''(x) = 12ax^2 + 6bx + 2c \cdot \cdot \cdot (2)$$

【0111】 為求出分佈比 $y(x)$ 之反曲點 x_1 ，於式(2)中求出 $y''(x) = 0$ 之解，從而成為式(3)。

$$x_1 = [-3b \pm (9b^2 - 24ac)^{0.5}] / (12a) \cdot \cdot \cdot (3)$$

【0112】 $y''(x)$ 為二次函數，故而自式(3)可明確， $y''(x)=0$ 之解存在2個。於該情形時，可將分佈比 $y(x)$ 以三次函數進行曲線擬合，將對三次函數進行二階微分而得之二階導數之一次函數成為零之解之離 x 值較近者之滿足四次函數之二階導數 $y''(x)=0$ 之解作為反曲點 x_1 。

【0113】 如上述之方式求得之反曲點 x_1 表示自第2層34之成分優勢切換為第1層32之成分優勢之位置 x (保護膜3之膜厚方向之深度)。本實施方式之保護膜3於該反曲點 x_1 之位置上將金屬元素 E_m 之含量設為 M (原子%)，將添加元素 E_a 之含量設為 A (原子%)時，反曲點 x_1 之比率 A/M 為0.020以上，較佳為0.022以上。於保護膜3含有複數種金屬元素 E_m 之情形時，金屬元素 E_m 之含量 M 係複數種金屬元素 E_m 之含量(原子%)之合計。又，於保護膜3含有複數種添加元素 E_a 之情形時，添加元素 E_a 之含量 A 係複數種添加元素 E_a 之含量(原子%)之合計。

【0114】 再者，如上所述，於本說明書中，有時將於該反曲點 x_1 之位置上將金屬元素 E_m 之含量設為 M (原子%)，將添加元素 E_a 之含量設為 A (原子%)時，反曲點 x_1 之比率 A/M 為0.020以上的本實施方式之保護膜3稱為本實施方式之保護膜3之第1態樣。

【0115】 可以說反曲點 x_1 相當於第1層32與第2層34之界面。藉由使反曲點 x_1 之比率 A/M 為上述規定之比率以上，於第1層32與第2層34之界面存在與金屬元素 E_m 之含量相比，規定含量以上之添加元素 E_a 。本實施方式之保護膜3藉由具有此種金屬元素 E_m 及添加元素 E_a 之含量之分佈，可提高第1層32與第2層34之密接性。

【0116】 再者，作為本實施方式之附多層反射膜之基板90，反曲點

x_1 之比率A/M較佳為未達0.17，更佳為0.16以下，進而較佳為0.12以下。藉由使比率A/M之上限為規定之值，可抑制因添加元素Ea之含量A過多，而對附多層反射膜之基板90之反射率帶來不良影響。

【0117】 $y(x)$ 之一階導數 $y'(x)$ 之 x_1 之值($y'(x_1)$)係表示位置 x_1 之 $y(x)$ 之斜率。於 $y(x)$ 為四次函數之情形時，位置 x_1 之 $y(x)$ 之斜率($y'(x_1)$)可以下述式(4)表示。

$$y'(x_1) = 4ax_1^3 + 3bx_1^2 + 2cx_1 + d \cdots (4)$$

【0118】 斜率 $y'(x_1)$ 越大，表示第1層32與第2層34之界面之組成變化越急遽，第1層32與第2層34之界面之成分(元素)之擴散程度越小。於本實施方式之保護膜3中，較佳為分佈比 $y(x)$ 之斜率 $y'(x_1)$ 較大。

【0119】 作為本實施方式之附多層反射膜之基板90之保護膜3，反曲點 x_1 之添加元素Ea之含量A較佳為1原子%以上15原子%以下，更佳為1.5原子%以上10原子%以下。藉由使反曲點 x_1 之添加元素Ea之含量A為規定範圍，可進一步提高第1層32與第2層34之密接性。

【0120】 作為本實施方式之附多層反射膜之基板90之保護膜3，反曲點 x_1 之金屬元素Em之含量M較佳為5原子%以上80原子%以下，更佳為10原子%以上75原子%以下。藉由使反曲點 x_1 之金屬元素Em之含量M為規定範圍，可獲得具有較高之耐蝕刻性之保護膜3。

【0121】 作為本實施方式之附多層反射膜之基板90之保護膜3，第1層32含有矽(Si)與選自氮(N)及氧(O)之至少一種，反曲點 x_1 之氮(N)及氧(O)之合計含量較佳為2原子%以上，更佳為4原子%以上。藉由使氮(N)及氧(O)之含量於相當於第1層32與第2層34之界面之反曲點 x_1 成為規定量以上，可抑制因第1層32之成分之元素(例如Si)擴散至第2層34而產生之不良

影響。

【0122】 作為本實施方式之附多層反射膜之基板90之保護膜3，反曲點 x_1 之氮(N)及氧(O)之合計含量較佳為35原子%以下，更佳為30原子%以下。於第1層32與第2層34之界面之氮(N)及/或氧(O)之含量過多之情形時，存在於第1層32與第2層34之界面產生膜剝離之可能性。因此，反曲點 x_1 之氮(N)及氧(O)之合計含量較佳為規定量以下。

【0123】 第1層32之膜厚較佳為1.0~2.0 nm，更佳為1.2~1.5 nm。又，第2層34之膜厚較佳為1.5~5.0 nm，更佳為2.0~4.0 nm。再者，上述第1層32及第2層34之膜厚係假定第1層32與第2層34之界面位於上述反曲點 x_1 之情形時之膜厚。

【0124】 保護膜3中，包含第1層32及第2層34之保護膜3之合計膜厚(有時簡稱為「保護膜3之膜厚」)只要可發揮作為保護膜3之功能，則並無特別限制。就EUV光之反射率之觀點而言，保護膜3之膜厚較佳為1.0 nm至8.0 nm，更佳為1.5 nm至6.0 nm。

【0125】 又，上述第1層32及第2層34中所含之成分(金屬元素Em及添加元素Ea等)之含量可為成為於各層之膜厚方向(深度方向)上連續變化之梯度組成之含量。

【0126】 於本實施方式之附多層反射膜之基板90中，可於形成保護膜3後、或形成吸收體膜4而獲得反射型光罩基底100後，進行熱處理。於該熱處理中，可於比反射型光罩基底100之製造步驟中之抗蝕膜11之預烘烤溫度(110°C左右)高之溫度下進行加熱。具體而言，熱處理之溫度條件通常為130°C以上300°C以下，較佳為150°C以上250°C以下。藉由進行熱處理，可進行基板1及形成於基板1上之薄膜(保護膜3等)之應力調整。本

實施方式之附多層反射膜之基板90及反射型光罩基底100即使於進行熱處理之情形時，亦可抑制多層反射膜2之對EUV光之反射率之下降。

【0127】 本實施方式之保護膜3視需要可進而包含上述第1層32及第2層34以外之層。

【0128】 再者，藉由進行上述熱處理，有時可促進第2層34中所含之氮之擴散，從而獲得用以抑制Si向第2層34之擴散之更佳之組成之第2層34。

【0129】 <<<保護膜3之第2態樣>>>

其次，對本實施方式之附多層反射膜之基板90之保護膜3之第2態樣進行說明。

【0130】 本實施方式之第2態樣之保護膜3與上述第1態樣同樣地，包含第1層32及第2層34。第2態樣之保護膜3與上述態樣同樣地，具有作為自第2層34之成分優勢切換為第1層32之成分優勢之位置x之反曲點 x_1 。又，作為第2態樣之保護膜3，將金屬元素Em之含量設為M，將添加元素Ea之含量設為A時，反曲點 x_1 之比率A/M與反曲點 x_1 之氮(N)及氧(O)之合計含量(原子%)為特定關係。再者，本實施方式之第2態樣之保護膜3含有氮(N)及/或氧(O)。

【0131】 具體而言，於將反曲點 x_1 之比率A/M設為Y，作為Y軸，將氮(N)及氧(O)之合計含量(原子%)設為X，作為X軸的圖表中，保護膜3藉由滿足以下之式(2-1)及式(2-2)之條件，可提高如下兩種效果：構成保護膜3之成分(尤其構成第1層32之成分)之防擴散效果之提昇、及第1層32與第2層34之密接性之提昇。

$$Y \geq -0.0233X + 0.14 \cdots (2-1)$$

且

$$Y \geq 0.0096X - 0.144 \dots (2-2)$$

【0132】圖6係用以說明本實施方式之保護膜3之第2態樣之反曲點 x_1 之氮(N)及氧(O)之合計含量(原子%)(X軸)、及金屬元素 E_m 之含量M與添加元素 E_a 之含量A之比率A/M(Y軸)之關係之圖。圖6之式(2-1)之直線與式(2-2)之直線之間之賦予斜線之區域係滿足式(2-1)及式(2-2)之關係之X及Y之區域。再者，為進行參考，於圖6中繪有下述例1~10之X及Y之值。

【0133】本實施方式之第2態樣之保護膜3之反曲點 x_1 之比率A/M(=Y)並非必須為0.020以上。

【0134】於本實施方式之第2態樣之保護膜3中，作為比率A/M之Y為零以上($Y \geq 0$)。其原因在於金屬元素 E_m 之含量M及添加元素 E_a 之含量A不會成為負值。

【0135】又，於本實施方式之第2態樣之保護膜3中，反曲點 x_1 之比率A/M(=Y)較佳為未達0.17，更佳為0.16以下，進而較佳為0.12以下。藉由使比率A/M(=Y)之上限為規定值，可抑制因添加元素 E_a 之含量A過多，而對附多層反射膜之基板90之反射率帶來不良影響。

【0136】再者，上述式(2-1)及式(2-2)係以如下方式求得。

【0137】首先，認為第2態樣之保護膜3之第1層32中所含之成分之費米能階與第2層34中所含之成分之費米能階之背離越大，越不易於第1層32與第2層34之界面產生成分(元素)向相互層之擴散。又，關於費米能階，添加元素 E_a 較大，依照金屬元素 E_m 、氮化矽之順序變小，氧化矽最小。故而，含有氮(N)及/或氧(O)之材料之費米能階與添加元素 E_a 及金屬

元素 E_m 之費米能階相比相對較小，故而認為藉由使用含有氮(N)及/或氧(O)之材料，可提高防擴散之性能。因此，用以獲得所期望之防擴散性能之臨界條件必須由以負之斜率 a 與正之截距 b 描述之 $[A/M] = a * [\text{氮(N)之含量} + \text{氧(O)之含量}] + b$ 定義。再者，為避免乘法之符號與字母之「x」混淆，此處將乘法之符號以「*」表示。本發明者等人以幾個實驗結果為基礎進行研究，結果發現臨界條件之式之斜率 a 及截距 b 為 $a = -0.0233$ 及 $b = 0.14$ ，從而獲得式(2-1)。

【0138】其次，認為第2態樣之保護膜3之第1層32中所含之成分之費米能階與第2層34中所含之成分之費米能階之背離越大，第1層32與第2層34之界面之密接性越惡化。又，關於費米能階，添加元素 E_a 較大，依照金屬元素 E_m 、氮化矽之順序變小，氧化矽最小。故而，含有氮(N)及/或氧(O)之材料之費米能階與添加元素 E_a 及金屬元素 E_m 之費米能階相比相對較小，故而認為藉由使用含有氮(N)及/或氧(O)之材料，第1層32與第2層34之界面之密接性惡化。另一方面，添加元素 E_a 可與氮(N)及氧(O)形成配位鍵，故而認為即使氮(N)及/或氧(O)之含量較多，只要比率 A/M 較大，則可達成所期望之第1層32與第2層34之界面之密接性。因此，用以獲得界面之所期望之密接性之臨界條件必須由以正之斜率 a 與負之截距 b 描述之 $[A/M] = a * [\text{氮(N)之含量} + \text{氧(O)之含量}] + b$ 定義。再者，為避免乘法之符號與字母之「x」混淆，此處將乘法之符號以「*」表示。本發明者等人以幾個實驗結果為基礎進行研究，結果發現臨界條件之式之斜率 a 及截距 b 為 $a = 0.0096$ 及 $b = -0.144$ ，從而獲得式(2-2)。

【0139】因此，本實施方式之第2態樣之保護膜3藉由滿足上述式(2-1)及式(2-2)，不易於第1層32與第2層34之界面產生成分(元素)向相互層之

擴散，可獲得第1層32與第2層34之界面之所期望之密接性。

【0140】基於上述說明，包含本實施方式之第2態樣之保護膜3之附多層反射膜之基板90可為下述構成。

【0141】包含本實施方式之第2態樣之保護膜3之附多層反射膜之基板90係具有如下特徵之附多層反射膜之基板，

其係具有基板、設置於該基板上之多層反射膜、設置於該多層反射膜上之保護膜者，並且

上述保護膜包含第1層及第2層，上述第1層配置於上述第2層與上述多層反射膜之間，

上述保護膜含有至少一種金屬元素Em及至少一種添加元素Ea，上述第2層之上述金屬元素Em之含量多於上述第1層之上述金屬元素Em之含量，

上述金屬元素Em係具有-4.7 eV以下之費米能階之元素，

上述添加元素Ea係具有超過-4.7 eV之費米能階之元素，

上述保護膜進而含有選自氮(N)及氧(O)之至少一種，

於針對上述保護膜之膜厚方向之位置x的上述保護膜中所含之成分之含量分佈中，將自上述第2層之成分優勢切換為上述第1層之成分優勢之位置x設為反曲點 x_1 ，將上述金屬元素Em之含量設為M，將上述添加元素Ea之含量設為A，將比率A/M設為Y，將氮(N)及氧(O)之合計含量(原子%)設為X時，作為上述反曲點 x_1 之比率A/M之Y與X為如下關係：

$$Y \geq -0.0233X + 0.14 \dots (2-1)$$

且

$$Y \geq 0.0096X - 0.144 \dots (2-2)。$$

【0142】 <<<保護膜3之第3態樣>>>

其次，對本實施方式之附多層反射膜之基板90之保護膜3之第3態樣進行說明。

【0143】 本實施方式之第3態樣之保護膜3與上述第1態樣及第2態樣同樣地，包含第1層32及第2層34。第3態樣之保護膜3與上述該等態樣同樣地，具有作為自第2層34之成分優勢切換為第1層32之成分優勢之位置 x 之反曲點 x_1 。又，作為第3態樣之保護膜3，反曲點 x_1 之分佈比 $y(x_1)$ (反曲點 x_1 之第1層32之成分之合計含量/反曲點 x_1 之第1層32之成分及第2層34之成分之合計含量)與反曲點 x_1 之分佈比 $y(x_1)$ 之斜率 $y'(x_1)$ 為特定關係。

【0144】 具體而言，於將反曲點 x_1 之分佈比 $y(x_1)$ 設為 X ，作為 X 軸，將分佈比 $y(x_1)$ 之斜率 $y'(x_1)$ 設為 Y ，作為 Y 軸的圖表中，保護膜3藉由滿足以下式(3)之條件，可將因長期曝光而導致之EUV反射率之減少控制為所期望之水準以下。

$$Y \leq -12.4 * X + 744 \dots (3)$$

【0145】 圖7係用以說明本實施方式之保護膜3之第3態樣之反曲點 x_1 之分佈比 $y(x_1)$ (X 軸)及反曲點 x_1 之分佈比 $y(x_1)$ 之斜率 $y'(x_1)$ (Y 軸)之關係之圖。圖7之式(3)之直線之左側之區域係滿足式(3)之關係之 X 及 Y 之區域。再者，為進行參考，於圖7中繪有下述例1~10之 X 及 Y 之值，例1~5、7、9及10滿足式(3)之條件。

【0146】 再者，上述式(3)係以如下方式求得。

【0147】 首先，為於EUV曝光中抑制於反射型光罩堆積碳膜之曝光污染，引入於曝光中之環境中導入氫氣之技術。第3態樣之保護膜3包含第1層32及第2層34，而於此種曝光環境下，第1層32及第2層34之組成越接

近(以下，稱為「均質性較高」)，越易於產生氫自第2層34穿透至第1層32之現象。又，第1層32及第2層34之均質性依賴於反曲點 x_1 之分佈比 $y(x_1)$ ，分佈比 $y(x_1)$ 越大，其均質性越高，氫越易於穿透至第1層32。其結果，分佈比 $y(x_1)$ 越大，越易於產生因長期曝光而導致之EUV反射率之減少。另一方面，於反曲點 x_1 之分佈比之變化率，即斜率 $y'(x_1)$ 較大之情形時，第1層32與第2層34之各自之性質被明確地分離，其結果為可防止曝光環境下之氫之穿透，可抑制EUV反射率之減少。因此，因長期曝光而導致之EUV反射率之減少傾向相對於分佈比 $y(x_1)$ 呈負之相關，相對於 $y'(x_1)$ 呈正之相關。即，若 $y(x_1)$ 增加，則存在EUV反射率易於減少之傾向，若 $y'(x_1)$ 增加，則存在EUV反射率不易減少之傾向。本發明者等人基於幾個實驗結果而進行研究，結果發現為將因長期曝光而導致之EUV反射率之減少控制為所期望之水準以下，必須滿足上述式(3)。

【0148】 因此，本實施方式之第3態樣之保護膜3藉由滿足上述式(3)，不易產生氫自第2層34穿透至第1層32之現象，可使因長期曝光而導致之EUV反射率之減少不易產生。

【0149】 基於上述說明，包含本實施方式之第3態樣之保護膜3之附多層反射膜之基板90可為下述構成。

【0150】 包含本實施方式之第3態樣之保護膜3之附多層反射膜之基板90係具有如下特徵之附多層反射膜之基板，

其係具有基板、設置於該基板上之多層反射膜、設置於該多層反射膜上之保護膜者，並且

上述保護膜包含第1層及第2層，上述第1層配置於上述第2層與上述多層反射膜之間，

上述保護膜含有至少一種金屬元素 E_m 及至少一種添加元素 E_a ，上述第2層之上述金屬元素 E_m 之含量多於上述第1層之上述金屬元素 E_m 之含量，

上述金屬元素 E_m 係具有-4.7 eV以下之費米能階之元素，

上述添加元素 E_a 係具有超過-4.7 eV之費米能階之元素，

於針對上述保護膜之膜厚方向之位置 x 之上述保護膜中所含之成分之含量分佈中，將自上述第2層之成分優勢切換為上述第1層之成分優勢之位置 x 設為反曲點 x_1 ，將上述反曲點 x_1 之分佈比(上述反曲點 x_1 之上述第1層之成分之合計含量/上述反曲點 x_1 之上述第1層之成分及上述第2層之成分之合計含量)設為 X ，將 X 之斜率設為 Y 時， X 與 Y 為下述關係：

$$Y \leq -12.4 * X + 744。$$

【0151】 <<背面導電膜5>>

本實施方式之附多層反射膜之基板90可具有靜電吸盤用之背面導電膜5。背面導電膜5可形成於基板1之第2主表面(背面側主表面)上(多層反射膜2之形成面之相反側，於在基板1形成氫滲透抑制膜等中間層之情形時為中間層上)。作為靜電吸盤用，對背面導電膜5要求之薄片電阻通常為 $100 \Omega/\square$ (Ω/square)以下。背面導電膜5之形成方法例如係使用鉻或鉭等金屬或者該等之合金之靶的磁控濺鍍法或離子束濺鍍法。背面導電膜5之含有鉻(Cr)之材料較佳為於Cr中含有選自硼、氮、氧及碳之至少一種之Cr化合物。作為Cr化合物，例如可例舉： CrN 、 CrON 、 CrCN 、 CrCON 、 CrBN 、 CrBON 、 CrBCN 及 CrBOCN 等。作為背面導電膜5之含有鉭(Ta)之材料，較佳為使用Ta(鉭)、含有Ta之合金、或於該等之任一者中含有選自硼、氮、氧及碳之至少一種之Ta化合物。作為Ta化合物，例如可例

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5之膜厚只要滿足作為靜電吸盤用之功能，則並無特別限定，通常為10 nm至200 nm。又，該背面導電膜5亦兼顧光罩基底100之第2主表面側之應力調整。即，背面導電膜5係以如下方式進行調整：與來自形成於第1主表面側之各種膜之應力取得平衡，獲得平坦之反射型光罩基底100。

【0152】再者，附多層反射膜之基板90並非必須包含背面導電膜5。例如，可於形成下述吸收體膜4後，對反射型光罩基底100形成背面導電膜5。

【0153】 <反射型光罩基底100>

對本實施方式之反射型光罩基底100進行說明。如圖2所示，本實施方式之反射型光罩基底100於上述附多層反射膜之基板90之保護膜3上具有吸收體膜4。

【0154】 <<吸收體膜4>>

本實施方式之反射型光罩基底100之吸收體膜4形成於保護膜3上。吸收體膜4之基本功能為吸收EUV光。吸收體膜4可為以吸收EUV光為目的之吸收體膜4，亦可為亦考慮EUV光之相位差而具有相位偏移功能之吸收體膜4。所謂具有相位偏移功能之吸收體膜4，係指吸收EUV光並且使一部分反射從而使相位偏移者。即，於圖案化有具有相位偏移功能之吸收體膜4之反射型光罩200中，於形成吸收體膜4之部分，吸收EUV光而減光並且以對圖案轉印無不良影響之等級使一部分光反射。又，於未形成吸收體膜4之區域(場部)，EUV光經由保護膜3自多層反射膜2反射。故而，於來

自具有相位偏移功能之吸收體膜4之反射光與來自場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4係以來自吸收體膜4之反射光與來自多層反射膜2之反射光之相位差成為170度至260度之方式形成。反轉之相位差之光彼此於圖案邊緣部互相干涉，藉此投影光學影像之影像對比度提高。伴隨該影像對比度之提高，解像度提昇，可增大曝光量裕度及焦點裕度等與曝光相關之各種裕度。

【0155】 吸收體膜4可為單層之膜，亦可為包含複數個膜(例如下層吸收體膜(緩衝層)及上層吸收體膜)之多層膜。於單層膜之情形時，存在如下特徵：可削減光罩基底製造時之步驟數，提高生產效率。於多層膜之情形時，上層吸收體膜可以成為使用有光之光罩圖案缺陷檢查時之抗反射膜之方式，適當地設定其光學常數與膜厚。藉此，使用有光之光罩圖案缺陷檢查時之檢查感度提高。又，若於上層吸收體膜中使用添加有提高氧化耐受性之氧(O)及氮(N)等之膜，則經時穩定性提高。如此，藉由將吸收體膜4設為多層膜，可附加各種功能。於吸收體膜4為具有相位偏移功能之吸收體膜4之情形時，藉由設為多層膜，可加大光學面之調整範圍，故而易於獲得所期望之反射率。

【0156】 作為吸收體膜4之材料，只要為具有吸收EUV光之功能，可藉由蝕刻等而加工(較佳為可藉由氯(Cl)系氣體及/或氟(F)系氣體之乾式蝕刻而蝕刻)，相對於保護膜3(第2層34)之蝕刻選擇比較高之材料，則並無特別限定。作為具有此種功能者，可較佳地使用選自鈀(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)、銠(Rh)、鈳(Ru)、鉬(Mo)、鈮(Nb)、鈦(Ti)、鈳

(Zr)、鈮(Y)及矽(Si)之至少一種金屬、含有兩種以上之金屬之合金或該等之化合物。化合物可於上述金屬或合金中含有氧(O)、氮(N)、碳(C)及/或硼(B)。

【0157】 吸收體膜4可藉由DC濺鍍法及RF(Radio frequency, 射頻)濺鍍法等磁控濺鍍法而形成。例如, 鈮化合物等之吸收體膜4例如可使用含有鈮及硼之靶, 藉由使用有添加氧或氮之氬氣之反應性濺鍍法而成膜。

【0158】 又, 就平滑性及平坦性之方面而言, 吸收體膜4之結晶狀態較佳為非晶狀或微晶之結構。若吸收體膜4之表面不平滑、平坦, 則有時吸收體圖案4a之邊緣粗糙度變大, 圖案之尺寸精度變差。吸收體膜4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。

【0159】 於本實施方式中, 可獲得如下之反射型光罩基底100: 即使於對具有於高折射率層上配置有含有金屬之材料之保護膜3之構造之反射型光罩基底100進行熱處理之情形時, 亦可抑制多層反射膜2之對EUV光之反射率之下降。

【0160】 <<蝕刻遮罩膜6>>

如圖3所示, 本實施方式之反射型光罩基底100可於吸收體膜4上具有蝕刻遮罩膜6。作為蝕刻遮罩膜6之材料, 較佳為使用吸收體膜4相對於蝕刻遮罩膜6之蝕刻選擇比(吸收體膜4之蝕刻速度/蝕刻遮罩膜6之蝕刻速度)較高之材料。吸收體膜4相對於蝕刻遮罩膜6之蝕刻選擇比較佳為1.5以上, 進而較佳為3以上。

【0161】 本實施方式之反射型光罩基底100較佳為於吸收體膜4上具有蝕刻遮罩膜6。

【0162】 作為蝕刻遮罩膜6之材料，較佳為使用鉻或鉻化合物。作為鉻化合物之例，可例舉：含有Cr與選自N、O、C及H之至少一種元素之材料。蝕刻遮罩膜6更佳為含有CrN、CrO、CrC、CrON、CrOC、CrCN或CrOCN，進而較佳為含有鉻及氧之CrO系膜(CrO膜、CrON膜、CrOC膜或CrOCN膜)。

【0163】 作為蝕刻遮罩膜6之材料，較佳為使用鉭或鉭化合物。作為鉭化合物之例，可例舉：含有Ta與選自N、O、B及H之至少一種元素之材料。蝕刻遮罩膜6更佳為含有TaN、TaO、TaON、TaBN、TaBO或TaBON。

【0164】 作為蝕刻遮罩膜6之材料，較佳為使用矽或矽化合物。作為矽化合物之例，可例舉：含有Si與選自N、O、C及H之至少一種元素之材料、以及於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。作為金屬矽化合物之例，可例舉：含有金屬、Si、以及選自N、O、C及H之至少一種元素之材料。

【0165】 作為蝕刻遮罩膜6之膜厚，為於吸收體膜4上精度較佳地形成圖案，較佳為3 nm以上。又，作為蝕刻遮罩膜6之膜厚，為使抗蝕膜11之膜厚變薄，較佳為15 nm以下。

【0166】 <反射型光罩200>

本實施方式係一種反射型光罩200，其具備將上述反射型光罩基底之吸收體膜4進行圖案化所得之吸收體圖案4a。

【0167】 如圖4(d)所示，本實施方式之反射型光罩200具備將上述反射型光罩基底100之吸收體膜4進行圖案化所得之吸收體圖案4a。

【0168】 圖4(a)至(d)係表示反射型光罩200之製造方法之一例之模

式圖。可使用上述本實施方式之反射型光罩基底100而製造本實施方式之反射型光罩200。以下，對反射型光罩200之製造方法之例進行說明。

【0169】 首先，準備具有基板1、於基板1上形成之多層反射膜2、於多層反射膜2上形成之保護膜3、及於保護膜3上形成之吸收體膜4之反射型光罩基底100。其次，於吸收體膜4上形成抗蝕膜11，獲得附抗蝕膜11之反射型光罩基底100(圖4(a))。藉由電子束繪圖裝置而於抗蝕膜11上描繪圖案，進而經過顯影、沖洗步驟，藉此形成抗蝕圖案11a(圖4(b))。

【0170】 將抗蝕圖案11a作為遮罩，對吸收體膜4進行乾式蝕刻。藉此，未被吸收體膜4之抗蝕圖案11a被覆之部分被蝕刻，形成吸收體圖案4a(圖4(c))。

【0171】 作為吸收體膜4之蝕刻氣體，例如可使用氟系氣體及/或氯系氣體。作為氟系氣體，可使用 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。作為氯系氣體，可使用 Cl_2 、 SiCl_4 、 CHCl_3 、 CCl_4 及 BCl_3 等。又，可使用以規定比率含有氟系氣體及/或氯系氣體與 O_2 之混合氣體。該等蝕刻氣體視需要可進而含有He及/或Ar等惰性氣體。

【0172】 形成吸收體圖案4a後，藉由抗蝕劑剝離液而去除抗蝕圖案11a。去除抗蝕圖案11a後，經過使用有酸性或鹼性之水溶液之濕式洗淨步驟，藉此可獲得本實施方式之反射型光罩200(圖4(d))。

【0173】 再者，於使用於吸收體膜4上形成有蝕刻遮罩膜6之反射型光罩基底100之情形時，追加如下步驟：使用抗蝕圖案11a作為遮罩而於蝕刻遮罩膜6形成圖案(蝕刻遮罩圖案)後，使用蝕刻遮罩圖案作為遮罩而於吸收體膜4形成圖案。

【0174】 如此獲得之反射型光罩200具有於基板1上積層有多層反射膜2、保護膜3及吸收體圖案4a之構造。

【0175】 被保護膜3覆蓋之多層反射膜2露出之區域(反射區域)具有反射EUV光之功能。多層反射膜2及保護膜3被吸收體圖案4a覆蓋之區域具有吸收EUV光之功能。本實施方式之反射型光罩200即使於進行熱處理之情形時，亦可抑制反射區域之對EUV光之反射率之下降。藉由使用本實施方式之反射型光罩200，可獲得維持對EUV光之較高之反射率之反射區域，故而於EUV微影術中，可將更微細之圖案轉印至被轉印體。

【0176】 於本實施方式之反射型光罩200中，可提高保護膜3之第1層32與第2層34之界面之密接性。故而，可抑制本實施方式之反射型光罩200之膜剝離缺陷之產生。又，於本實施方式之反射型光罩200中，可於提高保護膜3之第1層32與第2層34之界面之密接性之同時，維持對EUV光之較高之反射率，維持保護膜3之較高之耐蝕刻性。因此，可將本實施方式之反射型光罩200用於高性能之半導體裝置之製造。

【0177】 <半導體裝置之製造方法>

本實施方式之半導體裝置之製造方法具有如下步驟：使用上述反射型光罩200，進行使用曝光裝置之微影術製程，於被轉印體形成轉印圖案。

【0178】 藉由使用有本實施方式之反射型光罩200之微影術，可於半導體基板60(被轉印體)上形成轉印圖案。該轉印圖案具有轉印有反射型光罩200之圖案之形狀。藉由利用反射型光罩200而於半導體基板60上形成轉印圖案，可製造半導體裝置。

【0179】 根據本實施方式，可使用以即使於進行熱處理之情形時亦

可抑制多層反射膜2之對EUV光之反射率之下降之附多層反射膜之基板90及反射型光罩基底100為原料之反射型光罩200，而製造半導體裝置。故而，藉由使用本實施方式之反射型光罩200，可將半導體裝置高密度化、高精度化。

【0180】 使用圖5，對藉由EUV光而於附抗蝕劑之半導體基板60上轉印圖案之方法進行說明。

【0181】 圖5係表示作為用以將轉印圖案轉印至形成於半導體基板60上之抗蝕膜11之裝置之EUV曝光裝置50之概略構成。EUV曝光裝置50沿EUV光之光路軸精密地配置EUV光生成部51、照射光學系統56、光罩平台(reticle stage)58、投影光學系統57及晶圓平台59。於EUV曝光裝置50之容器內填充有氬氣。

【0182】 EUV光生成部51具有雷射光源52、錫液滴生成部53、捕捉部54、聚光器55。若對自錫液滴生成部53釋出之錫液滴照射來自雷射光源52之高功率之二氧化碳氣體雷射，則液滴狀態之錫電漿化，從而生成EUV光。生成之EUV光被聚光器55聚光，經過照射光學系統56，入射至設定於光罩平台58之反射型光罩200。EUV光生成部51例如生成13.53 nm波長之EUV光。

【0183】 被反射型光罩200反射之EUV光藉由投影光學系統57而使圖案影像光縮小至通常1/4左右，投影至半導體基板60(被轉印基板)上。藉此，將所給予之電路圖案轉印至半導體基板60上之抗蝕膜。藉由將曝光之抗蝕膜進行顯影，可於半導體基板60上形成抗蝕圖案。藉由將抗蝕圖案作為遮罩而對半導體基板60進行蝕刻，可於半導體基板60上形成積體電路圖案。藉由經過此種步驟及其他所需之步驟而製造半導體裝置。

[實施例]

【0184】 以下，對例1~10進行說明。該等例不限定本發明。

【0185】 作為例1~10，製作於基板1之第1主表面形成有多層反射膜2及保護膜3之附多層反射膜之基板90。

【0186】 於表1中示出例1~10之保護膜3中所含之Em元素及Ea元素之種類、第2層34之成膜時之氣體流量條件、及成膜製程之連續性。所謂成膜製程之連續性係表示是否於第1層32之成膜後不取出至大氣中，於成膜裝置內連續地將第2層34成膜。又，於表1中示出用以將例1~10之保護膜3之第2層34成膜之靶之組成。

【0187】 例1~10之附多層反射膜之基板90之製作如下述之方式進行。

【0188】 準備SiO₂-TiO₂系玻璃基板1，即、第1主表面及第2主表面之兩表面經研磨之6025尺寸(約152 mm×152 mm×6.35 mm)之低熱膨脹玻璃基板1，作為基板1。以成為平坦且平滑之主表面之方式，進行包括粗研磨加工步驟、精密研磨加工步驟、局部加工步驟、及接觸研磨加工步驟之研磨。

【0189】 其次，於基板1之第1主表面上形成多層反射膜2。作為多層反射膜2，為成為適合波長13.5 nm之EUV光之多層反射膜2，製為包含Si與Mo之週期多層反射膜2。具體而言，使用Si靶及Mo靶作為高折射率材料之靶及低折射率材料之靶。自離子源對該等靶供給氬(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。

【0190】 此處，Si及Mo之濺鍍粒子以相對於基板1之第1主表面之法線為30度之角度入射。首先，以4.2 nm之膜厚成膜Si層，繼而，以2.8 nm

之膜厚成膜Mo層。將其作為1個週期，以同樣之方式積層40個週期。因此，多層反射膜2之最下層，即與基板1最接近之多層反射膜2之材料為Si，又多層反射膜2之最上層之材料為Mo。

【0191】其次，於例1~10之多層反射膜2上形成包含第1層32及第2層34之保護膜3。

【0192】首先，於多層反射膜2之表面形成保護膜3之第1層32。第1層32係以與上述多層反射膜2之Si層之形成方法相同之條件形成。此時，根據規定條件下之Si層之成膜速度與成膜時間之關係，以第1層32之膜厚成為4.0 nm之方式，將第1層32成膜。

【0193】其次，於第1層32之表面形成第2層34。於表1中示出第1層32之成膜與第2層34之成膜之成膜製程之連續性。表1中記載為「連續」者係於第1層32之成膜後不將試樣取出至大氣中，於成膜裝置內連續地將第2層34成膜。又，於表1中記載為「非連續」者係於第1層32之成膜後將試樣取出至大氣中，其後將試樣置入成膜裝置，將第2層34成膜。第2層34係使用表1所示之組成之燒結靶，於以表1所示之氮(N₂)氣及/或氬(Ar)氣之流量比N₂/Ar(流量單位sccm：Standard Cubic Centimeter per Minute)導入之氣體環境中，藉由DC磁控濺鍍法(反應性濺鍍法)而形成。

【0194】其次，測定例1~10之針對保護膜3(第1層32及第2層34)之膜厚方向(深度方向)之位置x之各成分之含量，藉此獲得各成分(元素)之含量分佈。各成分之含量分佈係使用掃描穿透式電子顯微鏡(STEM)，藉由能量分散型X射線分析(Energy dispersive X-ray spectroscopy，EDX)而測定。

【0195】其次，基於針對保護膜3之膜厚方向之位置x之各成分之含

量之測定值，求出針對位置 x 之下述分佈比 $y(x)$ 。

【0196】 $y(x) = (\text{位置}x\text{之第1層32之成分之合計含量}) / (\text{位置}x\text{之第1層32之成分及第2層34之成分之合計含量})$

【0197】 其次，將分佈比 $y(x)$ 以四次函數進行曲線擬合，獲得相當於分佈比 $y(x)$ 之四次函數 $y(x)$ 。再者，如以下方式決定用以進行曲線擬合之 x 之起點及終點。再者，將曲線擬合之起點(膜厚方向之位置 x 之原點)設為 $x=0$ (原點)之位置，將曲線擬合之終點設為 $x=D$ 之位置。再者，保護膜3中之 $x=D$ 之位置(深度)係比 $x=0$ 之位置(深度)更接近保護膜3與多層反射膜之界面之位置(深度)。

【0198】 曲線擬合之起點($x=0$)係各成分之含量中， E_m 元素及 E_a 元素之合計含量(原子%)為最大之位置(深度)。又，作為 $x=D$ 之位置(曲線擬合之範圍之終點)，將於 E_m 元素及 E_a 元素之合計含量(原子%)自最大值減少，成為5原子%以上且20原子%以下之 x 之範圍中，藉由四次函數之曲線擬合之決定係數 R^2 於該 x 之範圍中成為最大值的點 x 作為 $x=D$ 。 $x=0$ 至 $x=D$ 之 x 之範圍成為認為包含第1層32與第2層34之界面之膜厚方向(深度方向)之範圍。於如以上之方式獲得之起點($x=0$)至終點($x=D$)之範圍中將分佈比 $y(x)$ 以四次函數進行曲線擬合，獲得相當於分佈比 $y(x)$ 之四次函數 $y(x)$ 。

【0199】 藉由求出該四次函數 $y(x)$ 之反曲點 x_1 ，而特定出相當於第1層32與第2層34之界面之位置。再者，四次函數 $y(x)$ 之反曲點 x_1 可藉由如下方式而獲得：對將四次函數 $y(x)$ 進行二階微分所得之二階導數 $y''(x)$ ，求出 $y''(x)=0$ 之解。

【0200】 於表2中示出曲線擬合之起點($x=0$)之各元素之含量(原子

%)，再者，該值係Em元素及Ea元素之合計含量(原子%)成為最大值之位置之含量，故而亦可謂第2層34之中心之組成。於表3中示出曲線擬合之起點($x=0$)下之Em元素及Ea元素之合計含量(原子%)、作為曲線擬合之終點之膜厚方向之深度D(nm)、藉由四次函數 $y(x)$ 之曲線擬合之決定係數 R^2 之最大值、四次函數 $y(x)$ 之反曲點 x_1 (nm)、反曲點 x_1 下之四次函數 $y(x)$ 之一階微分之值($y'(x_1)$)、及反曲點 x_1 下之四次函數 $y(x)$ 之值($y(x_1)$)。

【0201】於表4中示出反曲點 x_1 (第1層32與第2層34之界面)之組成(原子%)、Em元素及Ea元素之合計含量(M+A)、金屬元素Em之含量M與添加元素Ea之含量A之比率(A/M)。

【0202】(附多層反射膜之基板90之對EUV光之反射率之測定)

使用如上述之方式製作之例1~10之附多層反射膜之基板90，測定附多層反射膜之基板90之對EUV光之反射率(單位：%)。於表4中示出例1~10之附多層反射膜之基板90之對EUV光之反射率(單位：%)之測定結果。

【0203】如表4所示，例1~10之附多層反射膜之基板90之對EUV光之反射率為62.9%(例3)至64.2%(例9)之範圍。因此，例1~10之附多層反射膜之基板90之對EUV光之反射率可謂可全部用作反射型光罩200之高反射率。

【0204】如表4所示，於例1~6之附多層反射膜之基板90中，未觀察到膜剝離缺陷。再者，例1~6之反曲點 x_1 (第1層32與第2層34之界面)之金屬元素Em之含量M與添加元素Ea之含量A之比率(A/M)為0.024至0.110之範圍。另一方面，於例7~10之附多層反射膜之基板90中，雖反射率較高，但下述吸收體膜4之形成後觀察到膜剝離缺陷。例7~10之反曲點 x_1 之金屬元素Em之含量M與添加元素Ea之含量A之比率(A/M)為0至0.017之範

圍。

【0205】自以上內容可認為：於具有第1態樣之保護膜3之本實施方式之例1~6之附多層反射膜之基板90中，可維持對EUV光之較高之反射率，並且提高保護膜3之第1層32與第2層34之密接性。

【0206】又，如圖6所示，於上述例1~3及5、6之保護膜3中，反曲點 x_1 (第1層32與第2層34之界面)之比率 $A/M(=Y)$ 滿足本實施方式之第2態樣之式(2-1)及式(2-1)。故而，可認為於本實施方式之第2態樣之附多層反射膜之基板90中，可維持對EUV光之較高之反射率，並且提高保護膜3之第1層32與第2層34之密接性。

【0207】再者，含有氮(N)及/或氧(O)之材料之費米能階與添加元素 E_a 及金屬元素 E_m 之費米能階相比，相對較小，故而認為藉由使用含有氮(N)及/或氧(O)之材料，可提高防擴散之性能。例1~3及5、6之保護膜3於反曲點 x_1 之位置(第1層32與第2層34之界面)含有氮(N)及/或氧(O)，故而認為可提高防擴散之性能。另一方面，例4之保護膜3於反曲點 x_1 之位置(第1層32與第2層34之界面)不含能夠檢測出之含量之氮(N)及氧(O)，故而認為無法獲得如例1~3及5、6之由氮(N)及/或氧(O)帶來之防擴散性能之效果。

【0208】又，如圖7所示，於上述例1~5、7、9及10之保護膜3中，反曲點 x_1 (第1層32與第2層34之界面)之分佈比(反曲點 x_1 之第1層32之成分之合計含量/反曲點 x_1 之第1層32之成分及第2層34之成分之合計含量)(= X)與反曲點 x_1 之分佈比之變化率，即斜率(= Y)滿足本實施方式之第3態樣之式(3)之關係。故而，可認為於本實施方式之第3態樣之附多層反射膜之基板90中，可將因長期曝光而導致之EUV反射率之減少控制為所期望之

水準以下。

【0209】 (反射型光罩基底100)

其次，對例1~10之反射型光罩基底100進行說明。

【0210】 於以與上述相同之條件製造之附多層反射膜之基板90之基板1之背面形成背面導電膜5，於保護膜3上形成吸收體膜4，藉此製造例1~10之反射型光罩基底100。

【0211】 首先，藉由磁控濺鍍(反應性濺鍍)法，於下述條件下於附多層反射膜之基板90之基板1之第2主表面(背面)形成包含CrN膜之背面導電膜5。

背面導電膜5之形成條件：Cr靶，Ar與N₂之混合氣體環境(Ar：90%、N：10%)，膜厚20 nm。

【0212】 其次，於附多層反射膜之基板90之保護膜3上形成作為吸收體膜4之膜厚55 nm之TaBN膜。吸收體膜4之組成為Ta：B：N = 75：12：13(原子比)，膜厚為55 nm。

【0213】 如以上之方式，製造實施例之反射型光罩基底100。

【0214】 (反射型光罩基底100之膜剝離缺陷之檢測及判定方法)

其次，對反射型光罩基底100之膜剝離缺陷之檢測及判定方法進行說明。膜剝離缺陷係藉由可檢測出高4 nm以上且寬80 nm以上之缺陷之反射型光罩基底100之缺陷檢測裝置，檢查作為反射型光罩基底100之最表面層之吸收體膜4之表面而檢測出者。檢測出之缺陷群中除膜剝離缺陷外，亦包含起因於成膜步驟或洗淨步驟之反射型光罩基底100之製造步驟中可產生之通常之缺陷，故而藉由使用掃描穿透式電子顯微鏡(STEM)截面觀察該等缺陷，而判定膜剝離缺陷之有無。於表4中示出例1~10之反射型

光罩基底100之膜剝離缺陷之有無之判定結果。

【0215】 (反射型光罩200)

其次，使用無膜剝離缺陷之例1~6之反射型光罩基底100，製造反射型光罩200。參考圖4說明反射型光罩200之製造。

【0216】 首先，如圖4(a)所示，於反射型光罩基底100之吸收體膜4上形成抗蝕膜11。並且，於該抗蝕膜11上描繪(曝光)電路圖案等所期望之圖案，進而進行顯影、沖洗，藉此形成規定之抗蝕圖案11a(圖4(b))。其次，將抗蝕圖案11a作為遮罩，使用Cl₂氣對吸收體膜4(TaBN膜)進行乾式蝕刻，從而形成吸收體圖案4a(圖4(c))。其後，去除抗蝕圖案11a(圖4(d))。

【0217】 最後進行使用有純水(DIW)之濕式洗淨，製造例1~6之反射型光罩200。

【0218】 (半導體裝置之製造)

將例1~6反射型光罩200設置於EUV掃描儀，對於作為被轉印體之半導體基板60上形成有被加工膜與抗蝕膜之晶圓進行EUV曝光。並且，將該完成曝光之抗蝕膜進行顯影，藉此於形成有被加工膜之半導體基板60上形成抗蝕圖案。

【0219】 例1~6之反射型光罩200之保護膜3包含規定之第1層32及第2層34，故而認為可提高第1層32與第2層34之密接性。故而，藉由使用例1~6之反射型光罩200，可於半導體基板60(被轉印基板)上形成微細且高精度之轉印圖案(抗蝕圖案)。

【0220】 藉由蝕刻而將該抗蝕圖案轉印至被加工膜，又，藉由經過絕緣膜、導電膜之形成，摻雜劑之導入或退火等各種步驟，可以高良率製

造具有所期望之特性之半導體裝置。

【0221】 [表1]

	保護膜中之元素		第2層之成膜時之氣體流量條件 N ₂ (sccm)/Ar(sccm)	成膜製程之連續性	第2層之成膜用靶之組成比 (原子%比)
	Em元素	Ea元素			
例1	Ru、Rh	Cr	30/0	連續	Ru：Rh：Cr=60：30：10
例2	Ru、Rh	Cr	20/10	連續	Ru：Rh：Cr=60：30：10
例3	Ru、Rh	Cr	10/20	連續	Ru：Rh：Cr=60：30：10
例4	Ru、Rh	Nb	0/30	連續	Ru：Rh：Nb=50：40：10
例5	Ru	Nb	10/10	連續	Ru：Nb=85：15
例6	Ru	Nb	0/15	非連續	Ru：Nb=85：15
例7	Ru、Rh	-	30/0	連續	Ru：Rh=70：30
例8	Ru、Rh	Cr	30/0	連續	Ru：Rh：Cr=65：30：5
例9	Ru、Rh	Nb	30/0	連續	Ru：Rh：Nb=55：40：5
例10	Ru	Nb	10/10	非連續	Ru：Nb=92：8

【0222】 [表2]

	x=0下之各元素之含量			
	Ru含量(原子%)	Rh含量(原子%)	Cr含量(原子%)	Nb含量(原子%)
例1	58.0	29.1	4.4	-
例2	48.1	21.5	5.2	-
例3	52.8	23.7	6.3	-
例4	46.4	35.6	-	1.5
例5	74.1	-	-	4.7
例6	65.1	-	-	6.8
例7	61.4	23.4	-	-
例8	52.4	20.8	3.0	-
例9	48.8	31.5	-	0.6
例10	81.0	-	-	0.8

【0223】 [表3]

	$x = 0$ 下之 Em 元素及 Ea 元素之合計含量(原子%)	作為曲線擬合之終點之膜厚方向之位置(深度) $x = D(\text{nm})$	曲線擬合之決定係數 R^2 之最大值	$x_1(\text{nm})$	$y'(x_1)$	$y(x_1)$
例1	91.5	3.2	0.988	1.29	51.1	42.7
例2	74.8	3.2	0.988	1.27	38.8	41.5
例3	82.8	6.0	0.973	1.76	17.9	40.2
例4	83.5	4.7	0.995	1.51	9.5	30.1
例5	78.8	4.6	0.977	0.97	26.2	44.7
例6	71.9	4.5	0.985	1.55	27.2	59.8
例7	84.8	2.7	0.992	1.82	63.2	52.0
例8	76.2	4.2	0.989	1.65	56.1	58.7
例9	80.9	4.1	0.987	1.49	53.4	42.7
例10	81.8	4.6	0.982	1.14	31.4	49.5

【0224】 [表4]

	反曲點 x_1 之組成(原子%)								反曲點 x_1 之比率 A/M	評價	
	Em 元素之含量 M		Ea 元素之含量 A		其他元素之含量			對 EUV 光之反射率 (%)		膜剝離之缺陷有無	
	Ru	Rh	Cr	Nb	N	O	Si				M + A
例1	33.4	18.2	5.7	0.0	21.1	0.0	21.6	57.3	0.110	63.4	無
例2	37.3	16.6	4.6	0.0	8.1	0.0	33.4	58.5	0.085	63.5	無
例3	39.8	14.8	5.2	0.0	8.4	0.0	31.8	59.3	0.095	62.9	無
例4	44.7	23.5	0.0	1.7	0.0	0.0	30.1	69.9	0.025	63.2	無
例5	53.2	0.0	0.0	2.1	15.3	0.0	29.4	55.3	0.039	63.7	無
例6	37.1	0.0	0.0	3.1	4.0	12.0	43.8	40.2	0.084	63.5	無
例7	34.3	13.7	0.0	0.0	16.3	0.0	35.7	48.0	0.000	63.6	有
例8	29.1	11.5	0.7	0.0	26.6	0.0	32.1	41.3	0.017	63.8	有
例9	34.1	22.8	0.0	0.4	17.2	0.0	25.5	57.3	0.007	64.2	有
例10	50.0	0.0	0.0	0.5	7.0	12.2	30.3	50.5	0.010	63.6	有

【符號說明】

【0225】

1:基板

2:多層反射膜

3:保護膜

4:吸收體膜

4a:吸收體圖案
5:背面導電膜
6:蝕刻遮罩膜
11:抗蝕膜
11a:抗蝕圖案
32:第1層
34:第2層
50:EUV曝光裝置
51:EUV光生成部
52:雷射光源
53:錫液滴生成部
54:捕捉部
55:聚光器
56:照射光學系統
57:投影光學系統
58:光罩平台
59:晶圓平台
60:半導體基板
90:附多層反射膜之基板
100:反射型光罩基底
200:反射型光罩

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種附多層反射膜之基板，其特徵在於具有基板、設置於該基板上之多層反射膜、及設置於該多層反射膜上之保護膜，並且

上述保護膜包含第1層及第2層，上述第1層配置於上述第2層與上述多層反射膜之間，

上述保護膜含有至少一種金屬元素 E_m 及至少一種添加元素 E_a ，上述第2層之上述金屬元素 E_m 之含量多於上述第1層之上述金屬元素 E_m 之含量，

上述金屬元素 E_m 係具有 -4.7 eV 以下之費米能階之元素，

上述添加元素 E_a 係具有超過 -4.7 eV 之費米能階之元素，

於針對上述保護膜之膜厚方向之位置 x 之上述保護膜中所含之成分之含量分佈中，將自上述第2層之成分優勢切換為上述第1層之成分優勢之位置 x 設為反曲點 x_1 ，將上述金屬元素 E_m 之含量設為 M ，將上述添加元素 E_a 之含量設為 A 時，上述反曲點 x_1 之比率 A/M 為 0.020 以上。

【請求項2】

如請求項1之附多層反射膜之基板，其中上述金屬元素 E_m 係選自鈦(Ru)、銻(Rh)及銱(Ir)之一種以上之元素。

【請求項3】

如請求項1或2之附多層反射膜之基板，其中上述添加元素 E_a 係選自Tl、Hf、Ti、Zr、Y、Mn、In、Ga、Cd、Bi、Ta、Pb、Ag、Al、V、Nb、Sn、Zn、Hg、Cr、Fe、Sb、W、Mo及Cu之一種以上之元素。

【請求項4】

如請求項1或2之附多層反射膜之基板，其中上述反曲點 x_1 之上述添加元素Ea之上述含量A為1原子%以上15原子%以下。

【請求項5】

如請求項1或2之附多層反射膜之基板，其中上述反曲點 x_1 之上述金屬元素Em之上述含量M為5原子%以上80原子%以下。

【請求項6】

如請求項1或2之附多層反射膜之基板，其中上述反曲點 x_1 之上述比率A/M未達0.17。

【請求項7】

如請求項1或2之附多層反射膜之基板，其中上述第1層含有矽(Si)與選自氮(N)及氧(O)之至少一種，上述反曲點 x_1 之氮(N)及氧(O)之合計含量為2原子%以上。

【請求項8】

如請求項7之附多層反射膜之基板，其中上述反曲點 x_1 之氮(N)及氧(O)之合計含量為35原子%以下。

【請求項9】

一種反射型光罩基底，其特徵在於具有基板、設置於該基板上之多層反射膜、設置於該多層反射膜上之保護膜、及設置於該保護膜上之吸收體膜，並且

上述保護膜包含第1層及第2層，上述第1層配置於上述第2層與上述多層反射膜之間，

上述保護膜含有至少一種金屬元素Em及至少一種添加元素Ea，上述第2層之上述金屬元素Em之含量多於上述第1層之上述金屬元素Em之含

量，

上述金屬元素 E_m 係具有-4.7 eV以下之費米能階之元素，

上述添加元素 E_a 係具有超過-4.7 eV之費米能階之元素，

於針對上述保護膜之膜厚方向之位置 x 之上述保護膜中所含之成分之含量分佈中，將自上述第2層之成分優勢切換為上述第1層之成分優勢之位置 x 設為反曲點 x_1 ，將上述金屬元素 E_m 之含量設為 M ，將上述添加元素 E_a 之含量設為 A 時，上述反曲點 x_1 之比率 A/M 為0.020以上。

【請求項10】

如請求項9之反射型光罩基底，其中上述金屬元素 E_m 係選自鈦(Ru)、銦(Rh)及銱(Ir)之一種以上之元素。

【請求項11】

如請求項9或10之反射型光罩基底，其中上述添加元素 E_a 係選自Tl、Hf、Ti、Zr、Y、Mn、In、Ga、Cd、Bi、Ta、Pb、Ag、Al、V、Nb、Sn、Zn、Hg、Cr、Fe、Sb、W、Mo及Cu之一種以上之元素。

【請求項12】

如請求項9或10之反射型光罩基底，其中上述反曲點 x_1 之上述添加元素 E_a 之上述含量 A 為1原子%以上15原子%以下。

【請求項13】

如請求項9或10之反射型光罩基底，其中上述反曲點 x_1 之上述金屬元素 E_m 之上述含量 M 為5原子%以上80原子%以下。

【請求項14】

如請求項9或10之反射型光罩基底，其中上述反曲點 x_1 之上述比率 A/M 未達0.17。

【請求項15】

如請求項9或10之反射型光罩基底，其中上述第1層含有矽(Si)與選自氮(N)及氧(O)之至少一種，上述反曲點 x_1 之氮(N)及氧(O)之合計含量為2原子%以上。

【請求項16】

如請求項15之反射型光罩基底，其中上述反曲點 x_1 之氮(N)及氧(O)之合計含量為35原子%以下。

【請求項17】

一種反射型光罩，其特徵在於具有基板、設置於該基板上之多層反射膜、設置於該多層反射膜上之保護膜、及設置於該保護膜上之吸收體圖案，並且

上述保護膜包含第1層及第2層，上述第1層配置於上述第2層與上述多層反射膜之間，

上述保護膜含有至少一種金屬元素 E_m 及至少一種添加元素 E_a ，上述第2層之上述金屬元素 E_m 之含量多於上述第1層之上述金屬元素 E_m 之含量，

上述金屬元素 E_m 係具有-4.7 eV以下之費米能階之元素，

上述添加元素 E_a 係具有超過-4.7 eV之費米能階之元素，

於針對上述保護膜之膜厚方向之位置 x 之上述保護膜中所含之成分之含量分佈中，將自上述第2層之成分優勢切換為上述第1層之成分優勢之位置 x 設為反曲點 x_1 ，將上述金屬元素 E_m 之含量設為 M ，將上述添加元素 E_a 之含量設為 A 時，上述反曲點 x_1 之比率 A/M 為0.020以上。

【請求項18】

如請求項17之反射型光罩，其中上述金屬元素Em係選自鈿(Ru)、銻(Rh)及銱(Ir)之一種以上之元素。

【請求項19】

如請求項17或18之反射型光罩，其中上述添加元素Ea係選自Tl、Hf、Ti、Zr、Y、Mn、In、Ga、Cd、Bi、Ta、Pb、Ag、Al、V、Nb、Sn、Zn、Hg、Cr、Fe、Sb、W、Mo及Cu之一種以上之元素。

【請求項20】

如請求項17或18之反射型光罩，其中上述反曲點 x_1 之上述添加元素Ea之上述含量A為1原子%以上15原子%以下。

【請求項21】

如請求項17或18之反射型光罩，其中上述反曲點 x_1 之上述金屬元素Em之上述含量M為5原子%以上80原子%以下。

【請求項22】

如請求項17或18之反射型光罩，其中上述反曲點 x_1 之上述比率A/M未達0.17。

【請求項23】

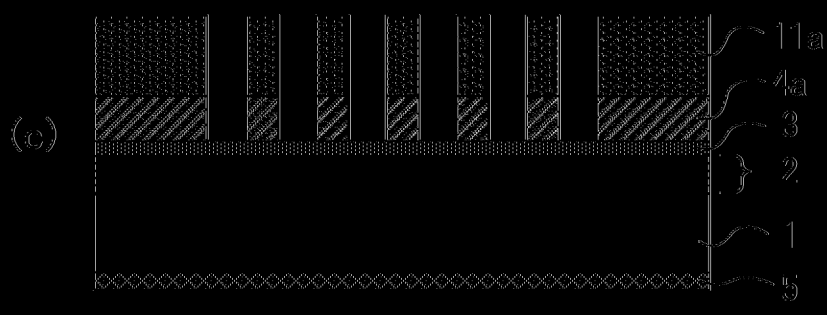
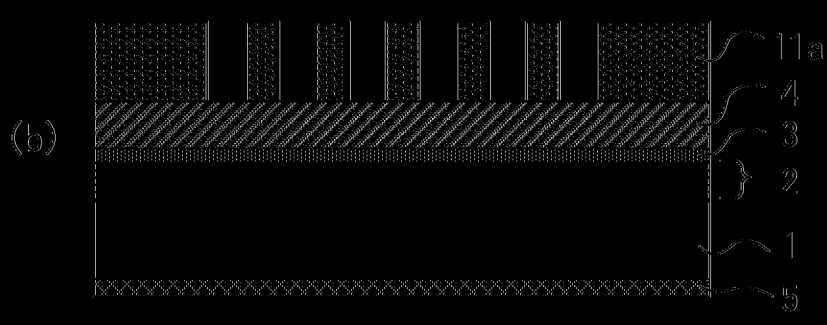
如請求項17或18之反射型光罩，其中上述第1層含有矽(Si)與選自氮(N)及氧(O)之至少一種，上述反曲點 x_1 之氮(N)及氧(O)之合計含量為2原子%以上。

【請求項24】

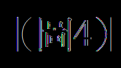
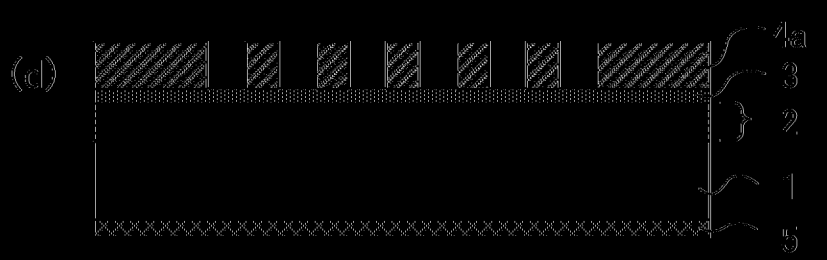
如請求項23之反射型光罩，其中上述反曲點 x_1 之氮(N)及氧(O)之合計含量為35原子%以下。

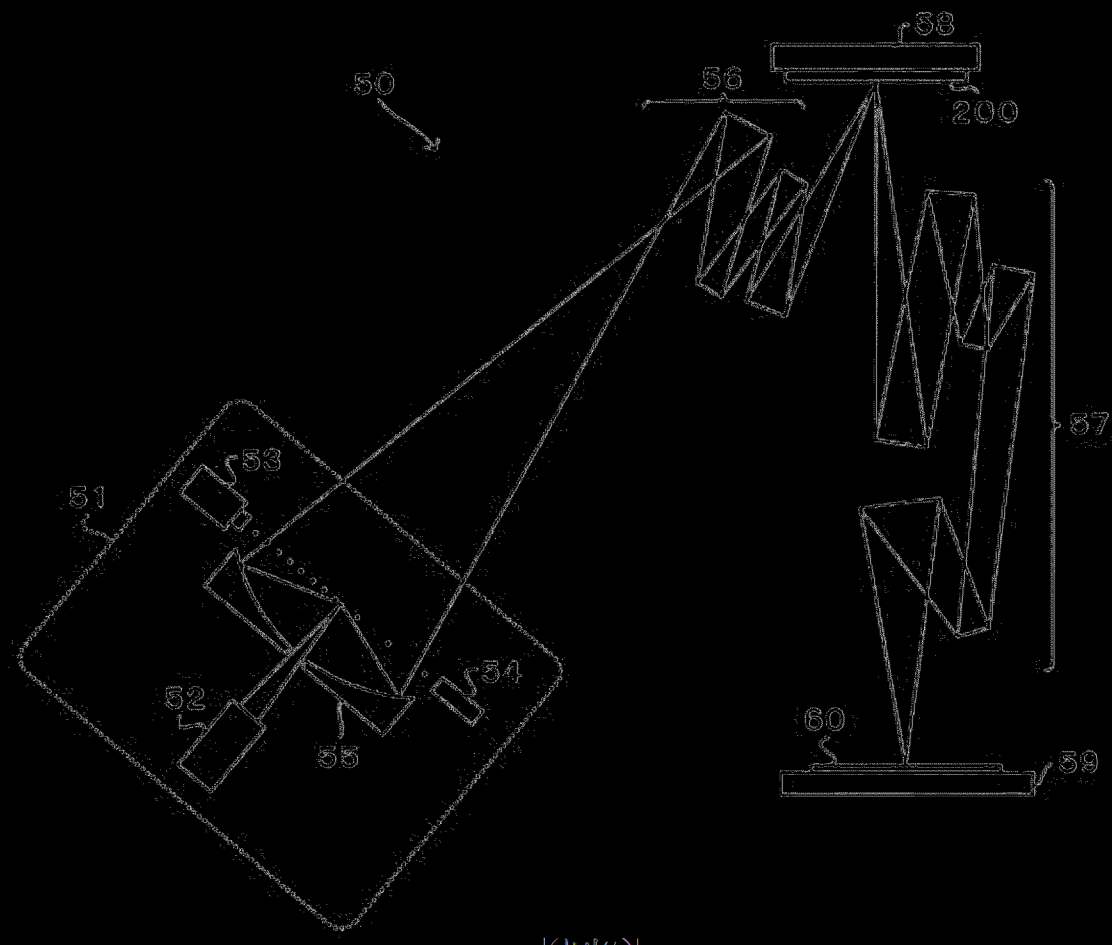
【請求項25】

一種半導體裝置之製造方法，其特徵在於具有如下步驟：使用如請求項17或18之反射型光罩，進行使用曝光裝置之微影術製程，於被轉印體形成轉印圖案。

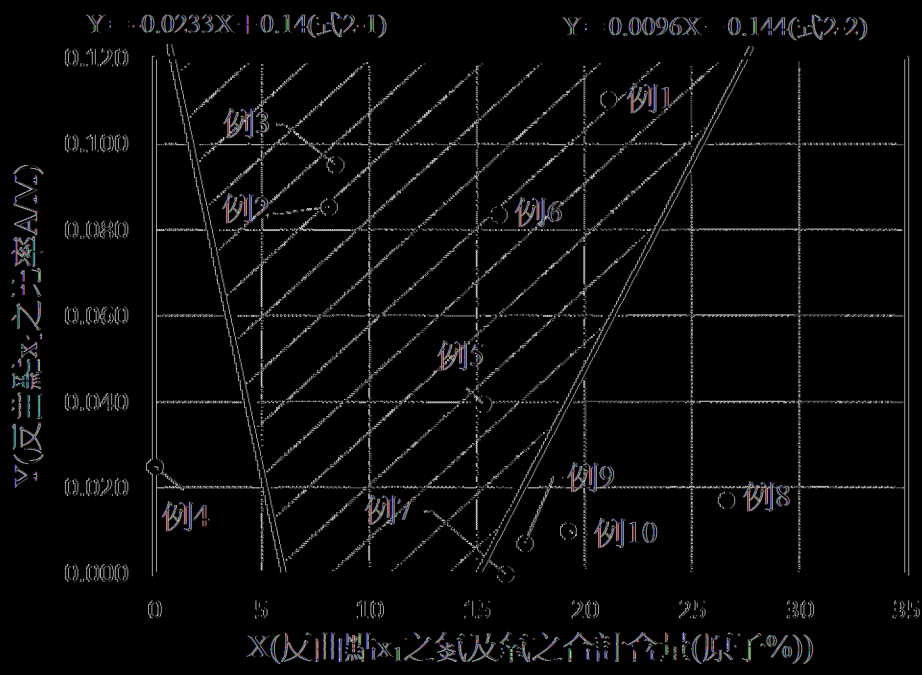


200





[(圖5)]



[(圖6)]

