



(21) 申請案號：112136717

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 26 日

(51) Int. Cl. : C23C14/06 (2006.01)

G03F1/24 (2012.01)

(30) 優先權：2022/09/28 日本

2022-154690

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

日本

(72) 發明人：岸田響 KISHIDA, HIBIKI (JP) ; 中川真德 NAKAGAWA, MASANORI (JP)

(74) 代理人：何愛文；王仁君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：8 共 46 頁

(54) 名稱

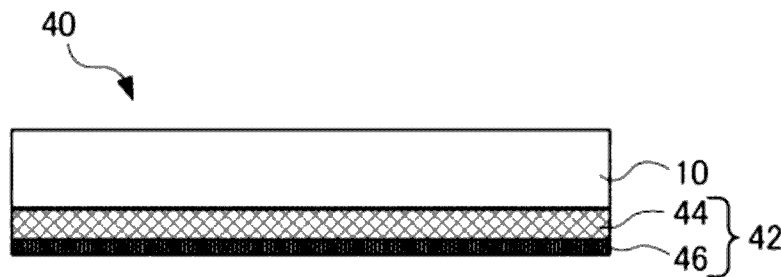
附導電膜基板、反射型遮罩基底、反射型遮罩及半導體裝置之製造方法

(57) 摘要

提供一種能夠在具有導電膜之 EUV 微影用的反射型遮罩基底及反射型遮罩中抑制平坦度變化的附導電膜基板。

一種附導電膜基板，係包含：基板，係具有二個主表面；以及導電膜，係配置在該基板一側的該主表面上；該導電膜係包含配置在該導電膜的與該基板相反側之最表面的最表層及配置在該最表層與該基板之間的導電層；該最表層係包含金屬(M)、硼(B)、及氧(O)；該最表層在以 X 射線光電子能譜法分析所得之 Bls 之窄頻譜為 190eV 以上，195eV 以下的束縛能具有最大峰值。

指定代表圖：



符號簡單說明：

10: 基板

40: 附導電膜基板

42: 導電膜

44: 導電層

46: 最表層

【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】 附導電膜基板、反射型遮罩基底、反射型遮罩及半導體裝置之製造方法

【中文】

提供一種能夠在具有導電膜之EUV微影用的反射型遮罩基底及反射型遮罩中抑制平坦度變化的附導電膜基板。

一種附導電膜基板，係包含：基板，係具有二個主表面；以及導電膜，係配置在該基板一側的該主表面上；該導電膜係包含配置在該導電膜的與該基板相反側之最表面的最表層及配置在該最表層與該基板之間的導電層；該最表層係包含金屬(M)、硼(B)、及氧(O)；該最表層在以X射線光電子能譜法分析所得之Bl_s之窄頻譜為190eV以上，195eV以下的束縛能具有最大峰值。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 10 基板
- 40 附導電膜基板
- 42 導電膜
- 44 導電層
- 46 最表層

【發明說明書】

【中文發明名稱】 附導電膜基板、反射型遮罩基底、反射型遮罩及半導體裝置之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於EUV微影之附導電膜基板、反射型遮罩基底、反射型遮罩及半導體裝置之製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，在半導體產業中，隨著半導體裝置的高度集成化，需要能超過以往使用紫外光的微影法的轉印極限的細微圖案。為了能夠形成如此的細微圖案，使用極紫外(Extreme Ultra Violet：以下稱為「EUV」)光的曝光技術之EUV微影被視為是有希望的。在此，EUV光是指軟X線區域或真空紫外線區域的波段的光，具體是指波長為0.2~100 nm左右的光。已提案以反射型遮罩作為在該EUV微影中所使用的轉印用遮罩。如此般的反射型遮罩是在基板上形成會反射曝光用光的多層反射膜，在該多層反射膜上圖案狀地形成會吸收曝光用光的吸收體膜。

【0003】 該反射型遮罩是在反射型遮罩基底上藉由微影法等形成吸收體膜圖案來製造的，該反射型遮罩基底具有基板、形成在該基板上的多層反射膜、及形成在該多層反射膜上的吸收體膜。

【0004】 多層反射膜及吸收層的成膜一般係使用濺射等成膜方法來進行成膜。在該成膜時，反射型遮罩基底用基板會在成膜裝置內藉由支撐構件來被加以支撐。作為基板的支撐構件之一，係使用靜電吸盤。另外，在利用EUV光

進行曝光時，為了在曝光裝置內固定反射型遮罩而使用靜電吸盤。因此，在玻璃基板等絕緣性的反射型遮罩基底用基板的內面(與供形成多層反射膜等的表面相反側的面)，為了有助於利用靜電吸盤來固定基板，會形成導電膜(內面導電膜)。形成有導電膜的基板被稱為附導電膜基板。

【0005】 作為附導電膜基板的範例，在專利文獻1中記載了一種EUV微影用的附多層反射膜基板，該附多層反射膜基板係在玻璃基板上形成有會反射EUV光的多層反射膜，進而在相對於設置有上述多層反射膜的一面為相反側的一面上形成有導電膜。在專利文獻1中，記載了導電膜由含有鉍且實質上不含氫的材料構成。另外，專利文獻1記載了附多層反射膜基板在玻璃基板與導電膜之間具備會抑制氫從玻璃基板向導電膜滲入的氫滲入抑制膜。

【0006】 在專利文獻2中記載了一種包含沉積在基板內面上的塗覆層之微影遮罩用基板。專利文獻2記載了塗覆層包含至少一層導電層，上述至少一層的厚度小於30nm。

【0007】 專利文獻1：日本特開2013-225662號公報

專利文獻2：日本特表2014-532313號公報

【發明內容】

【0008】 對反射型遮罩基底或反射型遮罩的缺陷品質要求水準逐年地變嚴格。在製造反射型遮罩基底及使用反射型遮罩來製造半導體裝置時，會對靜電吸盤反覆進行反射型遮罩基底及反射型遮罩的拆裝。此時，在反射型遮罩基底及反射型遮罩的導電膜與靜電吸盤之間會產生摩擦。因此，對靜電吸盤進行反射型遮罩基底或反射型遮罩的拆裝後，通常會使用酸或鹼來對導電膜表面進

行藥液洗淨。作為導電膜的材料，含有抗藥性、抗磨耗性高的鈹(Ta)的材料逐漸受到關注。

【0009】另外，近年來，對反射型遮罩等轉印用遮罩的圖案位置精度的要求水準變得特別嚴格。特別是，在EUV微影用的反射型遮罩的情況下，由於與習知技術相比是以形成非常細微的圖案為目的而使用，所以圖案位置精度的要求水準更加嚴格。作為用於實現高圖案位置精度的一個要素，可以舉出提高作為用於製作反射型遮罩的原板之反射型遮罩基底的平坦度。

【0010】在專利文獻1中，導電膜由含有鈹且實質上不含氫的材料構成，藉由在玻璃基板與前述導電膜之間具備會抑制氫從前述玻璃基板向前述導電膜滲入的氫滲入抑制膜，便能夠得到抑制平坦度隨時間變化的反射型遮罩基底。

【0011】但是，在藉由反射型遮罩所反射的EUV光來將積體電路圖案轉印到半導體基板上的EUV曝光裝置中，由於EUV光被氣體分子強烈吸收，所以一般需要將光學系統容器內保持為高度真空。但是，即使在高度真空中也無法完全消除水分或碳化氫等雜質，如果該等雜質曝露於EUV光，則在照射光學系統的反射鏡表面會沉積有碳膜等而導致反射率降低。在EUV曝光裝置中，為了抑制如此般的污染，會在EUV光的穿透性高的氫環境氣氛中進行曝光。在如此的氫環境氣氛中的曝光環境中，已明白到為了製造半導體裝置而反覆使用反射型遮罩時，氫也會從導電膜表面滲入，而有產生使反射型遮罩的平坦度改變的問題之情形。

【0012】本發明係在如此的狀況下所發明出，其目的在於提供一種能夠在具有導電膜之反射型遮罩基底及反射型遮罩中抑制平坦度變化的反射型遮罩基底及反射型遮罩。另外，本發明之目的在於提供一種用於製造用以解決上述問

題之反射型遮罩基底及反射型遮罩的附導電膜基板。另外，本發明之目的在於藉由使用上述反射型遮罩來提供一種高精度的半導體裝置之製造方法。

【0013】 為了解決上述課題，本實施形態係具有下述構成。

【0014】 (構成1)

構成1的附導電膜基板，係包含：

基板，係具有二個主表面；以及

導電膜，係配置在該基板一側的該主表面上；

該導電膜係包含配置在該導電膜的與該基板相反側之最表面的最表層及配置在該最表層與該基板之間的導電層；

該最表層係包含金屬(M)、硼(B)、及氧(O)；

該最表層在以X射線光電子能譜法分析所得之B1s之窄頻譜為190eV以上，195eV以下的束縛能具有最大峰值。

【0015】 (構成2)

構成2係如構成1的附導電膜基板，其中該X射線光電子能譜法在該最表層之檢測深度為約4~5nm。

【0016】 (構成3)

構成3係如構成1或2的附導電膜基板，其中該最表層在以該X射線光電子能譜法分析所得之B1s之窄頻譜為185eV以上，未達190eV的束縛能不具有峰值。

【0017】 (構成4)

構成4係如構成1至3中任一者的附導電膜基板，其中該最表層之含硼(B)量為0.5~25原子%。

【0018】 (構成5)

構成5係如構成1至4中任一者的附導電膜基板，其中該導電膜係包含該金屬(M)及硼(B)。

【0019】 (構成6)

構成6係如構成1至5中任一者的附導電膜基板，其中該導電層在以該X射線光電子能譜法分析所得之B1s之窄頻譜為185eV以上，未達190eV的束縛能具有最大峰值。

【0020】 (構成7)

構成7係如構成1至6中任一者的附導電膜基板，其中該金屬(M)係選自Ta、Cr、Pt、Au、Rh、Ru、Ir、及Hf的至少一者。

【0021】 (構成8)

構成8的反射型遮罩基底，係包含：如構成1至7中任一者的附導電膜基板；多層反射膜，係配置在該基板另一側的該主表面上；以及吸收體膜，係配置在該多層反射膜上。

【0022】 (構成9)

構成9的反射型遮罩，係包含在如構成8的反射型遮罩基底中的吸收體膜形成有圖案後的吸收體圖案。

【0023】 (構成10)

構成10的半導體裝置之製造方法，係具有會使用如構成9的反射型遮罩來進行使用曝光裝置的微影製程以在被轉印體上形成轉印圖案的工序。

【0024】 根據本發明，便可以提供一種能夠在具有導電膜之EUV微影用的反射型遮罩基底及反射型遮罩中抑制平坦度變化的反射型遮罩基底及反射型遮

罩。另外，根據本發明，便能夠提供一種用於製造用以解決上述問題之反射型遮罩基底及反射型遮罩的附導電膜基板。另外，藉由使用本發明之反射型遮罩便能夠提供一種高精度的半導體裝置之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0025】

圖1係顯示本實施形態之附導電膜基板之構成的一例之剖面示意圖。

圖2係顯示本實施形態之附導電膜基板(附多層反射膜基板)之構成的一例之剖面示意圖。

圖3係顯示本實施形態之附導電膜基板(附多層反射膜基板)之構成的一例之剖面示意圖。

圖4係顯示本實施形態之反射型遮罩基底之構成的一例之剖面示意圖。

圖5係顯示本實施形態之反射型遮罩基底之構成的一例之剖面示意圖。

圖6係顯示本實施形態之反射型遮罩之製造方法的一例之剖面示意圖。

圖7係顯示EUV曝光裝置的一例之示意圖。

圖8係顯示本實施形態之實施例1及比較例1之附導電膜基板之導電膜的以X射線光電子能譜法分析所得之BIs之窄頻譜的圖。

【實施方式】

【0026】 以下，具體說明本發明之實施形態。此外，以下的實施形態係將本發明加以具體化時的形態，並非將本發明限定在其範圍內。

【0027】 圖1係顯示本實施形態的附導電膜基板40的一例的剖面示意圖。本實施形態的附導電膜基板40具有在基板10的一側主表面(第2主表面或內面)上配置有導電膜42的構造。另外，在本說明書中，所謂附導電膜基板40是指至少

在基板10的一側主表面(第2主表面或內面)上形成有導電膜42的基板，在另一側主表面(第1主表面或表面(front surface))上形成有多層反射膜21的附多層反射膜基板20(參照圖2及3)及進一步形成有吸收體膜24的反射型遮罩基底100(參照圖4及5)等也包含在附導電膜基板40中。在本說明書中，有時將導電膜42稱為內面導電膜。

【0028】圖2係顯示附多層反射膜基板20的一例。在圖2所示的附多層反射膜基板20的基板10的第1主表面上形成有多層反射膜21。在圖2所示的附多層反射膜基板20的基板10的第2主表面(內面)上形成有導電膜42。圖2所示的附多層反射膜基板20由於在基板10的第2主表面(內面)包含導電膜42，所以也是附導電膜基板40的一種。

【0029】圖3係顯示附多層反射膜基板20的另一例。在圖3所示的附多層反射膜基板20的主表面上形成有多層反射膜21及保護膜22。在圖3所示的附多層反射膜基板20的基板10的第2主表面(內面)上形成有導電膜42。圖3所示的附多層反射膜基板20由於在基板10的第2主表面(內面)包含導電膜42，所以也是附導電膜基板40的一種。

【0030】圖4係顯示本實施形態的反射型遮罩基底100的一例的剖面示意圖。圖4的反射型遮罩基底100具有多層反射膜21、保護膜22及吸收體膜24。另外，圖4所示的反射型遮罩基底100在第2主表面(內面)具有導電膜42。因此，圖4所示的反射型遮罩基底100也是附導電膜基板40的一種。

【0031】圖5係顯示本實施形態的反射型遮罩基底100的另一例的剖面示意圖。圖5所示的反射型遮罩基底100在吸收體膜24上具有蝕刻遮罩膜25。在使用具有蝕刻遮罩膜25的反射型遮罩基底100的情況下，如後所述，也可以在吸收

體膜24上形成轉印圖案後，剝離蝕刻遮罩膜25。另外，本實施形態的反射型遮罩基底100在其內面包含導電膜42。因此，圖5所示的反射型遮罩基底100也是附導電膜基板40的一種。

【0032】 另外，在未形成蝕刻遮罩膜25的圖4所示的反射型遮罩基底100中，也可以將吸收體膜24設為多層的層積構造，使構成該多層的材料為具有相互不同的蝕刻特性的材料而成為具有蝕刻遮罩功能的吸收體膜24的反射型遮罩基底100。

【0033】 在本說明書中，「在薄膜A(或基板10)上配置(形成)薄膜B」，除了意味著薄膜B與薄膜A(或基板10)的表面相接地配置(形成)的情況以外，還包含意味著在薄膜A(或基板10)與薄膜B之間具有其他薄膜C的情況。另外，在本說明書中，例如「薄膜B與薄膜A(或基板10)的表面相接地配置」是指薄膜A(或基板10)與薄膜B之間不會隔著其他薄膜而使薄膜A(或基板10)與薄膜B直接相接地配置。另外，在本說明書中，「上方」並不一定意味著鉛垂方向的上側。「上方」僅表示薄膜及基板10等的相對位置關係。

【0034】 具體說明本實施形態的附導電膜基板40、附多層反射膜基板20、反射型遮罩基底100及反射型遮罩200。

【0035】 [基板10]

首先，以下對能夠在本實施形態的附導電膜基板40等的製造中使用的基板10進行說明。

【0036】 基板10為了防止由EUV光的曝光時的熱引起轉印圖案的變形，較佳係使用具有 $0\pm 5\text{ppb}/^\circ\text{C}$ 的範圍內的低熱膨脹係數的基板。作為具有該範圍的低熱膨脹係數的材料，例如可以使用 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系玻璃、多成分系玻璃陶瓷等。

【0037】 基板10的供形成轉印圖案(後述的吸收體圖案24a)一側的主表面(第1主表面)，為了提高其平坦度，較佳係進行加工。藉由提高基板10的主表面的平坦度，便能夠提高圖案的位置精度或轉印精度。例如，在EUV曝光的情況下，在第1主表面的132mm×132mm的區域中，平坦度較佳為0.1 μm 以下，更佳為0.05 μm 以下，特佳為0.03 μm 以下。另外，與供形成轉印圖案的一側為相反側的第2主表面(內面)是藉由靜電吸盤而被固定在曝光裝置上的表面。在內面的142mm×142mm的區域中，平坦度為0.1 μm 以下，更佳為0.05 μm 以下，特佳為0.03 μm 以下。另外，在本說明書中，平坦度是表示由TIR(Total Indicated Reading)所示的表面的翹曲(變形量)的值。平坦度(TIR)係以基板10的主表面的表面為基準，將由最小平方法確定的平面作為焦平面時，位於該焦平面上方的基板10的表面的最高位置與位於焦平面下方的基板10的表面的最低位置之間的高低差的絕對值。

【0038】 在EUV曝光的情況下，基板10的供形成轉印圖案的一側的第1主表面的表面粗糙度較佳為均方根粗糙度(Rq)係0.1nm以下。此外，表面粗糙度可以用原子力顯微鏡來測定。

【0039】 基板10為了防止因在其上所形成的薄膜(多層反射膜21等)的膜應力引起的變形，較佳為具有高剛性的基板。特別是，較佳為具有65GPa以上的高楊氏係數。

【0040】 [附導電膜基板40]

接著，對本實施形態的附導電膜基板40進行說明。

【0041】 <導電膜42>

如圖1所示，本實施形態的附導電膜基板40具有供在基板10的一側主表面(第

2主表面、內面)配置既定導電膜42的構造。配置導電膜42(內面導電膜)是為了促進反射型遮罩200藉由靜電吸盤的固定。如圖1所示，本實施形態的附導電膜基板40的導電膜42包含最表層46與導電層44。

【0042】 <<最表層46>>

如圖1所示，本實施形態的附導電膜基板40的導電膜42中所含的最表層46係配置在導電膜42的與基板10相反側的最表面。本實施形態的附導電膜基板40的導電膜42藉由包含既定最表層46而能夠抑制存在於外部的氫被引入至導電膜42中。

【0043】 最表層46包含金屬(M)、硼(B)及氧(O)。

【0044】 本案發明人發現，藉由將氫引入至作為金屬(M)而含鈹的導電膜42中，導電膜42的膜應力會發生變化。進而，本案發明人發現，即使在含有鈹以外的金屬(M)的導電膜42的情況下，藉由將氫引入至導電膜42中，會有導電膜42的體積發生變化而使導電膜42的膜應力發生變化的情形。由於導電膜42的膜應力變化，會產生反射型遮罩基底100的平坦度變化的問題。進而，在製作反射型遮罩200後，隨著時間的經過，會產生反射型遮罩200的圖案發生位置偏移的問題。

【0045】 本案發明人發現，被引入至導電膜42中的氫是在EUV曝光環境中存在於反射型遮罩200外部的氫。發現到藉由使本實施形態的附導電膜基板40的導電膜42包含既定最表層46，而能夠在EUV曝光環境中抑制存在於反射型遮罩200外部的氫被引入至反射型遮罩200的導電膜42中，從而完成本實施形態的附導電膜基板40。藉由使用本實施形態的附導電膜基板40來製造反射型遮罩基底100及反射型遮罩200，便能夠抑制氫被引入至反射型遮罩基底100及反射型遮罩

200的導電膜42中。因此，能夠抑制反射型遮罩基底100及反射型遮罩200的導電膜42的膜應力發生變化。亦即，藉由本實施形態的附導電膜基板40，能夠抑制反射型遮罩基底100及反射型遮罩200的平坦度的變化。其結果，能夠抑制在製作反射型遮罩200後隨著時間的經過而發生反射型遮罩200的圖案的位置偏移。

【0046】最表層46所含的金屬(M)較佳為選自Ta、Cr、Pt、Au、Rh、Ru、Ir及Hf中的至少1種。最表層46所含的金屬(M)更佳為選自Ta及Cr中的至少1種。藉由使最表層46所含的金屬(M)為既定元素，能夠更確實地抑制存在於外部的氫被引入至導電膜42中。

【0047】本實施形態的附導電膜基板40的最表層46的含硼(B)量較佳為0.5~25原子%，更佳為1~15原子%。藉由使最表層46的含硼(B)量在既定的範圍內，能夠進一步確實地發揮最表層46所致之抑制氫被引入的功能。

【0048】另外，最表層46的金屬(M)的含量較佳為10~70原子%，更佳為20~60原子%。最表層46的含O量較佳為20~80原子%，更佳為30~70原子%。

【0049】另外，根據本案發明人的研究，與含有金屬(M)及氧(O)的膜(例如，TaO膜)相比，含有金屬(M)、硼(B)及氧(O)的膜(例如TaBO膜及TaBON膜)之抑制氫被引入的功能較高。因此，藉由使最表層46含有硼(B)，便能夠提高抑制氫被引入至導電膜42的功能。最表層46的硼(B)與氧(O)的比率較佳為B:O=1:20~1:70、更佳為1:30~1:60。

【0050】為了更確實地抑制存在於外部的氫被引入至導電膜42中，最表層46的材料較佳為TaBO或TaBON。

【0051】最表層46的材料為TaBO時，鉭(Ta)、硼(B)及氧(O)的組成較佳係Ta為15~60原子%、B為0.5~25原子%及O為20~80原子%，更佳係Ta為25~50原子

%、B為1~15原子%、O為30~70原子%。另外，在不影響本實施形態的效果的範圍內，最表層46的材料可以包含Ta、B及O以外的其他元素。

【0052】最表層46的材料為TaBON時，鉭(Ta)、硼(B)、氧(O)及氮(N)的組成，較佳係Ta為20~55原子%、B為0.5~25原子%、O為25~75原子%及N為0.5~40原子%，更佳係Ta為25~50原子%、B為1~15原子%、O為30~70原子%及N為1~30原子%。另外，在不影響本實施形態的效果的範圍內，最表層46的材料可以包含Ta、B、O及N以外的其他元素。

【0053】藉由使最表層46的材料(TaBO或TaBON)為上述組成，便能夠更佳地抑制存在於外部的氫被引入至導電膜42中。

【0054】最表層46在以X射線光電子能譜法(X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS法)分析所得到的B1s的窄頻譜為190eV以上，195eV以下的束縛能具有最大峰值。在XPS法中，物質中含有的原子的電子被X射線激發並作為光電子釋放到外部。藉由測定釋放到外部的光電子的能量(束縛能)，可以獲得光電子的能量分布(頻譜)。

【0055】本實施形態的附導電膜基板40的導電膜42所包含的最表層46包含硼(B)。藉由以XPS法檢測束縛能在180eV至205eV範圍內的光電子，可以得到最表層46之硼(B)的B1s窄頻譜。本案發明人發現，在最表層46的B1s的窄頻譜為190eV以上，195eV以下的束縛能具有最大峰值的情況下，能夠抑制存在於外部的氫被引入至導電膜42。B1s的窄頻譜為190eV以上，195eV以下的束縛能的峰值被認為是由最表層46中的B-O間的鍵結所引起的峰值。因此，當在最表層46中大量存在B-O間的鍵結時，推測最表層46的氫抑制效果較高。

【0056】 在本實施形態的附導電膜基板40中，最表層46較佳為在以X射線光電子能譜法分析所得到的B1s的窄頻譜為185eV以上，未達190eV的束縛能不具有峰值。B1s的窄頻譜的185eV以上，未達190eV的束縛能的峰值被認為是由最表層46中的B-M之間的鍵結引起的峰值。因此，在最表層46中不存在很多B-M間的鍵結或者完全不存在時，推測最表層46的氫抑制效果較高。

【0057】 另外，已知XPS法中釋放到外部的光電子的能量(束縛能)係根據膜厚或成膜條件而變化，與組成不是唯一的關係。關於利用X射線光電子能譜法(XPS法)的分析方法的具體例將在之後敘述。

【0058】 本實施形態的附導電膜基板40的最表層46的膜厚可以為2nm~30nm，也可以為2nm~20nm。另外，最表層46的膜厚較佳為2nm~10nm，更佳為3nm~8nm，再更佳為4nm~6nm。藉由使最表層46的膜厚在既定的範圍內，能夠更確實地發揮最表層46之抑制氫被引入的功能，並同時能夠發揮導電膜42作為靜電吸盤的功能。

【0059】 <<導電層44>>

如圖1所示，本實施形態的附導電膜基板40的導電膜42所包含的導電層44配置在最表層46與基板10之間。藉由使導電膜42包含既定導電層44而能使導電膜42具有用於促進反射型遮罩200的固定之靜電吸盤的功能。

【0060】 本實施形態的附導電膜基板40的導電層44較佳為包含金屬(M)與硼(B)。藉由使導電層44由含硼材料構成，能夠得到具有耐磨損性及抗藥液性的導電膜42。另外，導電層44可以進一步包括氮(N)。

【0061】 導電層44中含有的金屬(M)與最表層46的情況同樣，較佳為選自Ta、Cr、Pt、Au、Rh、Ru、Ir及Hf中的至少1種。另外，金屬(M)與最表層46的

情況同樣，更佳為選自Ta及Cr中的至少1種。導電層44中包含的金屬(M)可以是與最表層46中包含的金屬(M)不同種類的元素。但是，為了使導電層44及最表層46容易成膜，導電層44中含有的金屬(M)較佳為與最表層46中含有的金屬(M)相同種類的元素。藉由使導電膜42由包含既定金屬(M)的材料構成，由於靜電吸盤會適當地動作，所以能夠成為片電阻。

【0062】 導電層44的金屬(M)的含量較佳為60~95原子%，更佳為70~90原子%。導電層44的含硼(B)量較佳為2~40原子%，更佳為5~30原子%。

【0063】 導電層44所包含的金屬(M)較佳為包含Ta。作為導電層44的包含Ta的材料，具體可以列舉Ta、TaB、TaBO、TaBN、TaBON、TaO、TaON及TaN。作為導電層44的包含Ta的材料，較佳為使用TaB。藉由使導電層44由含鉭及硼的材料構成，可以得到具有耐磨損性及抗藥液性的導電膜42。另外，基於同樣的理由，導電層44所含的氧(O)及氮(N)的總含量較佳為30原子%以下，更佳為20原子%以下。

【0064】 當導電層44的材料為TaB時，鉭(Ta)及硼(B)的組成較佳係Ta為75~95原子%、及B為5~25原子%，更佳係Ta為80~90原子%、及B為10~20原子%。另外，在不影響本實施形態的效果的範圍內，導電層44的材料可以包含Ta及B以外的其他元素。

【0065】 導電層44的組成不必在膜厚方向上為相同組成。導電層44可以是組成在膜厚方向上變化的組成梯度膜。另外，包含最表層46的導電膜42也可以是組成在膜厚方向上變化的組成梯度膜。

【0066】 另外，導電層44也可以是2層以上的多個層。在該情況下，導電層44可以包含最表層46側的上層與上層以外的下層。下層可以為與上述導電層

44相同的構成。上層可以包含金屬(M)及氮(N)。另外，從導電層44的連續成膜的觀點觀之，上層的金屬(M)較佳係與下層及最表層46中的至少一者為相同的金屬。另外，上層較佳為還含有硼(B)。具體而言，可以舉出TaBN及TaBON來作為上層材料。

【0067】 上層材料為TaBN時的組成，較佳係Ta為15~90原子%、B為0.5~25原子%、及N為5~50原子%，更佳係Ta為25~80原子%、B為1~15原子%、N為10~40原子%。上層材料為TaBON時的組成可以與上述最表層46為相同的組成。另外，上層的膜厚較佳為1~15nm，更佳為2~10nm。

【0068】 導電層44的膜厚可以在能夠得到適當的片電阻的範圍內適當地進行控制。導電層44的膜厚較佳為10nm以上，更佳為20nm以上。另外，為了減小導電膜42的表面粗糙度，導電層44的膜厚較佳為200nm以下，更佳為100nm以下。

【0069】 本實施形態的附導電膜基板40的導電層44較佳為，在以X射線光電子能譜法(XPS法)分析所得到的B1s的窄頻譜為185eV以上，未達190eV的束縛能具有最大峰值。B1s的窄頻譜的185eV以上，未達190eV的束縛能的峰值被認為是由導電層44中的B-M之間的鍵結引起的峰值。在導電層44中存在大量B-M間的鍵結時，即使在導電膜42的表面存在有較薄的最表層46也能夠增大導電膜42的表面與曝光裝置的靜電吸盤的吸附保持面之間的摩擦力(靜摩擦係數)。因此，可以抑制圖案轉印時反射型遮罩200的位置偏移。

【0070】 藉由上述X射線光電子能譜法(XPS法)的分析可以如下進行。

【0071】 在利用X射線光電子能譜(XPS法)對導電膜42進行分析時，可以進行表面分析及內部分析2種分析。在表面分析中，從X射線源朝向附導電膜基板

40(導電膜42)的表面照射X射線，能夠測定從導電膜42的最表層46釋放出的光電子的能量分布。在內部分析中，以Ar氣體濺射將導電膜42挖入到能夠分析導電層44的程度(例如10nm左右)，對挖入後的區域的導電膜42(導電層44)的表面照射X射線，而能夠測定從導電膜42的導電層44釋放出的光電子的能量分布。用於內部分析的挖掘深度可以根據最表層46的膜厚來決定。例如，在最表層46的膜厚為20nm的情況下，內部分析的挖掘可以為30nm左右。用於X射線光電子能譜法(XPS法)分析的測定較佳係在下述測定條件下進行。

(XPS法的測定條件)

X射線源：AlK_α射線 (1486.6eV)

光電子的檢測區域：直徑200μm

光電子束縛能的測定範圍：180eV至205eV

光電子檢測的提取角度：45度(檢測深度約4~5nm)

測定時的步長：0.25eV

【0072】 在上述XPS法的測定條件下，檢測深度約為4~5nm，因此在表面分析中，認為XPS法所分析的光電子幾乎都是從最表層46釋放出的光電子。因此，可以認為藉由表面分析所獲得的資訊是最表層46的資訊。另外，在利用Ar氣體濺射將導電膜42挖入例如10nm左右的內部分析中，認為XPS法所分析的光電子幾乎都是從導電層44釋放出的光電子。因此，可以認為藉由內部分析所獲得的資訊是導電層44的資訊。

【0073】 在本說明書中，以X射線光電子能譜法(XPS法)分析所得到的峰值是圖示出以上述方式測定出的光電子的束縛能的頻譜(相對於既定範圍的束縛能的訊號強度)時的峰值，從測定出的頻譜中減去背景時的峰值的訊號強度與峰值

附近的背景的雜訊的大小(雜訊的訊號強度的振動幅度)相比可以是2倍以上。峰值的束縛能可以是表示從所測定出的頻譜減去背景時的峰值的最大值的束縛能。此外，可以使用公知的曲線擬合方法來決定峰值的訊號強度及束縛能。

【0074】 為了使靜電吸盤適當地運作，導電膜42的片電阻較佳為 $200\Omega/\square$ 以下，更佳為 $100\Omega/\square$ 以下，再更佳為 $75\Omega/\square$ 以下，特別是較佳可為 $50\Omega/\square$ 以下。關於片電阻，藉由調整導電膜42(特別是導電層44)的組成及膜厚，便能夠得到適當的片電阻的導電膜42。

【0075】 導電膜42的膜厚可以在能夠得到上述片電阻的範圍內適當地進行控制。導電膜42的膜厚較佳為10nm以上，更較為20nm以上。另外，從減小表面粗糙度的觀點觀之，導電膜42的膜厚較佳為210nm以下，更佳為100nm以下。

【0076】 導電膜42(導電層44及最表層46)的形成方法較佳為使用含有為導電膜42的材料的金屬的濺射靶來進行濺射成膜。具體而言，較佳為使用於形成導電膜42的基板10的被成膜面朝向上方，使基板10在水平面上旋轉。另外，較佳為將基板10配置在基板10的中心軸與通過濺射靶的中心而與基板10的中心軸平行的直線會錯開的位置。另外，較佳為藉由對相對於被成膜面傾斜既定角度而相對向的濺射靶進行濺射來成膜出導電膜42(導電層44及最表層46)。既定角度較佳係濺射靶的傾斜角度為5度以上，30度以下的角度。另外，濺射成膜中的氣壓較佳為0.03Pa以上，0.5Pa以下。藉由利用如此般的方法來成膜出導電膜42，便能夠得到所期望的導電膜42(導電層44及最表層46)。

【0077】 在使用稀有氣體作為濺射成膜中使用的氣體的情況下，認為藉由使用原子量比氬(Ar)大的氪(Kr)和氙(Xe)，能夠增大導電膜42表面的真實接觸面積，其結果能夠增大導電膜42的靜摩擦係數。藉此，能夠增大導電膜42的表面

與曝光裝置的靜電吸盤的吸附保持面之間的摩擦力(靜摩擦係數)，能夠抑制圖案轉印時的反射型遮罩200的位置偏移。

【0078】 <<其他薄膜>>

本實施形態的附導電膜基板40的導電膜42可以包含導電層44及最表層46以外的層(薄膜)。

【0079】 本實施形態的附導電膜基板40、附多層反射膜基板20及反射型遮罩基底100較佳係在為基板10的玻璃基板與導電層44之間具備用於抑制氫從基板10(玻璃基板)往導電層44滲入之作為中間層的氫滲入抑制膜。藉由氫滲入抑制膜的存在，能夠抑制氫被引入至導電層44中，能夠抑制導電層44的壓縮應力增大。

【0080】 氫滲入抑制膜的材料只要是氫難以穿透過且能夠抑制氫從基板10(玻璃基板)往導電膜42滲入的材料，可以是任何種類。氫滲入抑制膜可以是具有與上述最表層46相同特性的薄膜。亦即，氫滲入抑制膜與最表層46同樣，可以在以X射線光電子能譜法分析所得到的B1s的窄頻譜為190eV以上，195eV以下的束縛能具有最大峰值的膜。另外，氫滲入抑制膜可以是具有與最表層46相同材料及/或相同組成的薄膜。

【0081】 為了確實地抑制氫向導電膜42滲入，氫滲入抑制膜的材料較佳為含鉭及氧的材料。作為氫滲入抑制膜的材料，較佳的材料可舉出有TaO、TaON、TaBO及TaBON。氫滲入抑制膜的材料較佳是選自TaO、TaON、TaBO及TaBON且含氧量為50原子%以上的材料。氫滲入抑制膜可以是該等材料的單層，或者也可以是由多層構成的膜或組成梯度膜。

【0082】 氫滲入抑制膜的厚度較佳為1nm以上，更佳為5nm以上、再更佳為10nm以上。在氫滲入抑制膜的厚度未達1nm的情況下，氫滲入抑制膜會過薄，無法期待會阻止氫滲入的效果。另外，在氫滲入抑制膜的厚度未達1nm的情況下，即使採用濺射法也不容易在基板10(玻璃基板)的主表面上形成膜厚大致均勻且膜組成大致均勻的膜。

【0083】 為了使導電膜42不與基板10(玻璃基板)接觸，較佳係在基板10(玻璃基板)的主表面上與導電膜42的形成區域相同或比導電膜42的形成區域寬廣的區域上形成氫滲入抑制膜。

【0084】 [附多層反射膜基板20]

接著，對本實施形態的附多層反射膜基板20進行說明。圖2及圖3係顯示附多層反射膜基板20的範例的剖面示意圖。在圖2及圖3所示的附多層反射膜基板20的第2主表面(內面)上配置有上述導電膜42。具有導電膜42的附多層反射膜基板20是本實施形態的附導電膜基板40的一種。

【0085】 <多層反射膜21>

【0086】 在實施形態的附多層反射膜基板20中，在基板10的第1主表面上配置有多層反射膜21。多層反射膜21係在反射型遮罩200中賦予反射EUV光的功能。多層反射膜21是將以折射率不同的元素為主成分的各層周期性地層積而成的多層膜。

【0087】 通常，作為多層反射膜21係使用將為高折射率材料的輕元素或其化合物的薄膜(高折射率層)與為低折射率材料的重元素或其化合物的薄膜(低折射率層)交替層積40至60個週期左右而成的多層膜。

【0088】 作為多層反射膜21使用的多層膜，可以是將從基板10側起依序層積高折射率層與低折射率層而成的高折射率層/低折射率層的層積構造作為1週期而層積有多個週期而成的構造。另外，多層膜可以是將從基板10側起依序層積低折射率層與高折射率層而成的低折射率層/高折射率層的層積構造作為1週期而層積有多個週期而成的構造。另外，多層反射膜21的最表面的層、亦即與基板10側為相反側的多層反射膜21的最上層較佳為高折射率層。在上述多層膜中，將從基板10側起依序層積高折射率層與低折射率層而成的高折射率層/低折射率層的層積構造作為1週期而層積多個週期時，最上層為低折射率層。在該情況下，如果低折射率層構成多層反射膜21的最表面，則容易被氧化，會使反射型遮罩200的反射率減少。因此，較佳係在最上層的低折射率層上進一步形成高折射率層而形成多層反射膜21。另一方面，在上述多層膜中，將從基板10側起依序層積低折射率層與高折射率層而成的低折射率層/高折射率層的層積構造作為1週期而層積多個週期的情況下，最上層會成為高折射率層。因此，在這種情況下，不需要形成額外的高折射率層。

【0089】 作為高折射率層，可以使用含有矽(Si)的層。作為含Si的材料，除了Si單體以外，還可以使用含有Si與硼(B)、碳(C)、氮(N)、氧(O)及/或氫(H)的Si化合物。藉由使用含Si的高折射率層，可以得到EUV光的反射率優異的反射型遮罩200。另外，作為低折射率層，可以使用選自鉬(Mo)、鈦(Ru)、銻(Rh)及鉑(Pt)的金屬單體或該等的合金。另外，也可以對該等金屬單體或合金添加硼(B)、碳(C)、氮(N)、氧(O)及/或氫(H)。在本實施形態的附多層反射膜基板20中，較佳係低折射率層為鉬(Mo)層，高折射率層為矽(Si)層。例如，作為用於反射波長13nm至14nm(例如波長13.5nm)的EUV光的多層反射膜21，可以較佳地使用將Mo層與

Si層交替層積40至60個周期左右的Mo/Si週期層積膜。另外，在本實施形態的附多層反射膜基板20中，較佳係低折射率層為鈦(Ru)層，高折射率層為矽(Si)層。例如，作為用於反射波長13nm至14nm(例如波長13.5nm)的EUV光的多層反射膜21，可以較佳地使用將Ru層與Si層交替層積30至40個週期左右的Ru/Si週期層積膜。

【0090】 多層反射膜21單個的反射率通常為65%以上，而上限通常為73%。另外，多層反射膜21的各構成層的膜厚及週期可以根據曝光波長適當地選擇。具體而言，多層反射膜21的各構成層的膜厚及週期可以選擇為滿足布拉格反射的定律。在多層反射膜21中，高折射率層及低折射率層分別存在多個，但高折射率層彼此之間的膜厚或低折射率層彼此之間的膜厚也可以不一定要相同。

【0091】 多層反射膜21的形成方法是該技術領域公知的。多層反射膜21可以藉由例如利用離子束濺射法或磁控濺射法對各層進行成膜而形成。在上述Mo/Si週期多層膜的情況下，例如藉由離子束濺射法，首先使用Si靶在基板10上成膜出厚度4nm左右的Si膜，然後使用Mo靶成膜出厚度3nm左右的Mo膜，將其作為1個週期來層積40~60個週期以形成多層反射膜21(最表面的最上層為Si膜)。另外，在設為60個週期的情況下，雖然工序數比40個週期多，但能夠提高對EUV光的反射率。

【0092】 <保護膜22>

本實施形態的附多層反射膜基板20(附導電膜基板40)較佳係還包含保護膜22，該保護膜22係與多層反射膜21的表面中與基板10相反側的表面相接地配置。

【0093】 在以上述方式形成的多層反射膜21上，為了保護多層反射膜21不受反射型遮罩200的製造工序中的乾式蝕刻或濕式洗淨的影響，可以形成保護膜22(參照圖3)。如此，在基板10上具有多層反射膜21及保護膜22的形態也可以是本實施形態的附多層反射膜基板20(附導電膜基板40)。

【0094】 在本實施形態的附多層反射膜基板20中，藉由在多層反射膜21上形成保護膜22，能夠抑制使用附多層反射膜基板20製造反射型遮罩200(EUV遮罩)時對多層反射膜21表面的損傷。因此，得到的反射型遮罩200對於EUV光的反射率特性會變得良好。

【0095】 另外，作為上述保護膜22的材料，例如可以使用Ru、Rh、Ru-(Nb、Rh、Zr、Y、B、Ti、La、Mo)、Si-(Ru, Rh, Cr, B)、或者Si、Zr、Nb、La、B等材料。其中，當應用包含鈦(Ru)的材料時，多層反射膜21的反射率特性會變得良好。具體地，保護膜22的材料較佳為Ru或Ru-(Nb、Rh、Zr、Y、B、Ti、La、Mo)。如此的保護膜22尤其是在使吸收體膜24為Ta系材料，以Cl系氣體的乾式蝕刻來將該吸收體膜24圖案化的情況下是有效的。

【0096】 另外，在本實施形態的附多層反射膜基板20(附導電膜基板40)中，也可以在基板10與多層反射膜21之間形成基底層。基底層可以是以提高基板10的主表面的平滑性為目的、減少缺陷為目的、增強多層反射膜21的反射率效果為目的、以及修正多層反射膜21的應力為目的來加以形成。

【0097】 [反射型遮罩基底100]

接著，對本實施形態的反射型遮罩基底100進行說明。圖4係顯示本實施形態的反射型遮罩基底100的一例的剖面示意圖。本實施形態的反射型遮罩基底100具有在上述附多層反射膜基板20的多層反射膜21上或保護膜22上形成有吸

收體膜24的構造。在圖4所示的反射型遮罩基底100的基板10的第2主表面(內面)上配置有上述導電膜42。

【0098】 <吸收體膜24>

本實施形態的反射型遮罩基底100的吸收體膜24形成在保護膜22上。吸收膜24的基本功能是吸收EUV光。吸收體膜24可以是以吸收EUV光為目的之吸收體膜24、也可以是考量了EUV光的相位差後的具有相移功能的吸收體膜24。具有相移功能的吸收體膜24是指會吸收EUV光並且使一部分反射而使相位偏移的膜。亦即，在具有相移功能的吸收體膜24被圖案化後的反射型遮罩200中，在形成有吸收體膜24的部分，會吸收EUV光來進行減光同時以對圖案轉印沒有不良影響的水平反射一部分的光。另外，在未形成吸收體膜24的區域(場部)中，EUV光經由保護膜22從多層反射膜21反射。因此，在來自具有相移功能的吸收體膜24的反射光與來自場部的反射光之間會具有所欲的相位差。具有相移功能的吸收體膜24會以來自吸收體膜24的反射光與來自多層反射膜21的反射光之相位差成為170度至260度的方式被加以形成。藉由使反轉後的相位差的光彼此在圖案邊緣部相互干涉，提高投影光學像的像對比度。隨著該像對比度的提高，解析度也會提高，可以增大曝光量裕度及焦點裕度等與曝光相關的各種裕度。

【0099】 吸收體膜24可以是單層的薄膜(單層膜)，也可以是由多個膜(例如，下層吸收體膜及上層吸收體膜)構成的多層膜。在單層膜的情況下，其特徵在於能夠減少製造遮罩基底時的工序數而提高產率。在多層膜的情況下，可以適當地設定其光學常數與膜厚，以使上層吸收體膜成為使用光進行遮罩圖案缺陷檢查時的反射防止膜。藉此，提高了使用光檢查遮罩圖案缺陷時的檢查靈敏度。另外，如果使用在上層吸收體膜中添加了抗氧化性提高的氧(O)及氮(N)等的

薄膜，則經時穩定性會提高。如此，藉由使吸收體膜24為多層膜，能夠附加各種功能。在吸收體膜24是具有相移功能的吸收體膜24的情況下，藉由成為多層膜便能夠增大光學面上的調整範圍，因此容易得到所欲的反射率。

【0100】 作為吸收體膜24的材料，只要是具有吸收EUV光的功能、能夠藉由蝕刻等進行加工(較佳為能夠以氯(Cl)系氣體及/或氟(F)系氣體的乾式蝕刻來進行蝕刻)、蝕刻選擇比相對於保護膜22較高的材料即可，沒有特別限定。作為具有如此的功能的材料，較佳地可使用選自鈮(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)、鈪(Hf)、鐵(Fe)、銅(Cu)、碲(Te)、鋅(Zn)、鎂(Mg)、鍮(Ge)、鋁(Al)、銠(Rh)、鈷(Ru)、鉬(Mo)、鈮(Nb)、鈦(Ti)、鋯(Zr)、釷(Y)及矽(Si)的至少1種金屬、包含2種以上金屬的合金或該等的化合物。化合物可以在上述金屬或合金中進一步包含氧(O)、氮(N)、碳(C)及/或硼(B)。

【0101】 吸收體膜24可以藉由DC濺射法及RF濺射法等磁控濺射法來形成。例如，在鉭化合物等吸收體膜24的情況下，使用含鉭及硼的靶材，藉由使用添加了氧或氮的氬氣的反應性濺射法，可以成膜出吸收體膜24。

【0102】 另外，從平滑性及平坦性的觀點觀之，吸收體膜24的結晶狀態較佳為非晶狀或微晶的構造。如果吸收體膜24的表面不平滑、不平坦，則吸收體圖案24a的邊緣粗糙度會變大，會有圖案的尺寸精度變差的情形。吸收體膜24的較佳表面粗糙度以均方根粗糙度(Rms)來看，為0.5nm以下，更佳為0.4nm以下，再更佳為0.3nm以下。

【0103】 <蝕刻遮罩膜25>

圖5係顯示本實施形態的反射型遮罩基底100的另一例的剖面示意圖。圖5所

示的反射型遮罩基底100可以在吸收體膜24上具有蝕刻遮罩膜25。作為蝕刻遮罩膜25的材料，較佳係使用吸收體膜24相對於蝕刻遮罩膜25的蝕刻選擇比(吸收體膜24的蝕刻速度/蝕刻遮罩膜25的蝕刻速度)較高的材料。吸收體膜24相對於蝕刻遮罩膜25的蝕刻選擇比較佳為1.5以上，更佳為3以上。

【0104】 本實施形態的反射型遮罩基底100較佳係在吸收體膜24上具有蝕刻遮罩膜25。

【0105】 作為蝕刻遮罩膜25的材料，較佳係使用鉻或鉻化合物。作為鉻化合物的範例，可以舉出包含Cr與選自N、O、C及H的至少一種元素的材料。蝕刻遮罩膜25更佳為包含CrN、CrO、CrC、CrON、CrOC、CrCN或CrOCN，再更佳是包含鉻及氧的CrO系膜(CrO膜、CrON膜、CrOC膜或CrOCN膜)。

【0106】 作為蝕刻遮罩膜25的材料，較佳係使用鉭或鉭化合物。作為鉭化合物的範例，可以舉出包含Ta與選自N、O、B及H的至少一種元素的材料。蝕刻遮罩膜25更佳為包含TaN、TaO、TaON、TaBN、TaBO或TaBON。

【0107】 作為蝕刻遮罩膜25的材料，較佳係使用矽或矽化合物。作為矽化合物的範例，可以舉出包含Si與選自N、O、C及H的至少一種元素的材料、以及在矽與矽化合物中包含有金屬的金屬矽(金屬矽化物)和金屬矽化合物(金屬矽化物化合物)等。作為金屬矽化合物的範例，可以舉出包含有金屬、Si、及選自N、O、C及H的至少一種元素的材料。

【0108】 為了高精度地在吸收體膜24上形成圖案，蝕刻遮罩膜25的膜厚較佳為3nm以上。另外，為了使阻劑膜32的膜厚變薄，蝕刻遮罩膜25的膜厚較佳為15nm以下。

【0109】 [反射型遮罩200]

如圖6(D)所示，本實施形態的反射型遮罩200具備對上述反射型遮罩基底100的吸收體膜24進行圖案化而得到的吸收體圖案24a。圖6(D)所示的反射型遮罩200在基板10的第2主表面(內面)具有上述導電膜42。

【0110】 圖6(A)至圖6(D)係顯示反射型遮罩200的製造方法的一例的剖面示意圖。可以使用上述本實施形態的反射型遮罩基底100來製造本實施形態的反射型遮罩200。以下，將說明反射型遮罩200的製造方法的範例。

【0111】 首先，準備具有基板10、形成在基板10上的多層反射膜21、形成在多層反射膜21上的保護膜22、及形成在保護膜22上的吸收體膜24的反射型遮罩基底100。接著，在吸收體膜24上形成阻劑膜32而得到附阻劑膜32的反射型遮罩基底100(圖6(A))。在阻劑膜32上，利用電子束描繪裝置描繪圖案，再經過顯影、清洗工序來形成阻劑圖案32a(圖6(B))。

【0112】 將阻劑圖案32a作為遮罩，對吸收體膜24進行乾式蝕刻。藉此，吸收體膜24的未被阻劑圖案32a披覆的部分會被蝕刻，形成吸收體圖案24a(圖6(C))。

【0113】 作為吸收體膜24的蝕刻氣體，例如可以使用氟系氣體及/或氯系氣體。作為氟系氣體，可以使用 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，可以使用 Cl_2 、 SiCl_4 、 CHCl_3 、 CCl_4 及 BCl_3 等。另外，可以使用以既定比例包含有氟系氣體及/或氯系氣體與 O_2 的混合氣體。視需要，該等蝕刻氣體還可以包含He及/或Ar等非活性氣體。

【0114】 形成有吸收體圖案24a後，藉由阻劑剝離液去除阻劑圖案32a。去除阻劑圖案32a後，藉由使用酸性或鹼性的水溶液的濕式洗淨工序，便可以得到本實施形態的反射型遮罩200(圖6(D))。

【0115】 另外，使用在吸收體膜24上形成有蝕刻遮罩膜25的反射型遮罩基底100的情況下，在使用阻劑圖案32a作為遮罩而在蝕刻遮罩膜25上形成圖案(蝕刻遮罩膜圖案)之後，追加使用蝕刻遮罩膜圖案作為遮罩而在吸收體膜24上形成圖案的工序。

【0116】 以上述方式得到的反射型遮罩200具有在基板10上層積有多層反射膜21、保護膜22及吸收體圖案24a的構造。

【0117】 由保護膜22覆蓋的多層反射膜21露出的區域(反射區域)具有會反射EUV光的功能。多層反射膜21及保護膜22被吸收體圖案24a覆蓋的區域具有會吸收EUV光的功能。藉由使用本實施形態的反射型遮罩200，能夠得到對於EUV光為高反射率的反射區域，因此在EUV微影中，能夠將更細微的圖案轉印到被轉印體上。

【0118】 本實施形態的反射型遮罩200在基板10的第2主表面(內面)具有上述導電膜42。藉由使本實施形態的反射型遮罩200具有既定導電膜42，在EUV曝光環境中，便能夠抑制存在於反射型遮罩200外部的氫被引入至反射型遮罩200的導電膜42中。因此，根據本實施形態的反射型遮罩200便能夠抑制平坦度的變化。另外，藉由使用本實施形態的反射型遮罩200，便能夠抑制在製作出反射型遮罩200後隨著時間的經過而發生反射型遮罩200的圖案的位置偏移。

【0119】 [半導體裝置之製造方法]

本實施形態的半導體裝置之製造方法具有使用上述反射型遮罩200來進行會使用曝光裝置的微影製程以在被轉印體上形成轉印圖案的工序。

【0120】 藉由使用本實施形態的反射型遮罩200的微影，能夠在半導體基板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遮罩200的圖案的形狀。藉由利用反射型遮罩200在半導體基板60上形成轉印圖案，便可以製造半導體裝置。

【0121】 根據本實施形態，便能夠使用可以抑制圖案發生位置偏移的反射型遮罩200來製造半導體裝置。因此，藉由使用本實施形態的反射型遮罩200，便能夠使半導體裝置高密度化、高精度化。

【0122】 使用圖7說明藉由EUV光對附阻劑的半導體基板60轉印圖案的方法。

【0123】 圖7係顯示用於將轉印圖案轉印到形成在半導體基板60上的阻劑膜上的裝置即EUV曝光裝置50的概略構成。在EUV曝光裝置50中，EUV光生成部51、照射光學系統56、標線片台座58、投影光學系統57及晶圓台座59係沿著EUV光的光軸精密地配置。在EUV曝光裝置50的容器內填充有氬氣。

【0124】 EUV光生成部51具有雷射光源52、錫液滴生成部53、捕獲部54及收集器55。當來自雷射光源52的高功率二氧化碳雷射照射到從錫液滴生成部53所釋放出的錫液滴時，液滴狀態的錫會電漿化而生成EUV光。生成的EUV光由收集器55聚光，並經由照射光學系統56射入到設定在標線片台座58上的反射型遮罩200上。EUV光生成部51例如會生成13.53nm波長的EUV光。

【0125】 由反射型遮罩200反射的EUV光藉由投影光學系統57通常縮小為1/4左右的圖案像光，並投影到半導體基板60(被轉印基板)上。藉此，給定的電路圖案會被轉印到半導體基板60上的阻劑膜上。藉由對曝光後的阻劑膜進行顯影，可以在半導體基板60上形成阻劑圖案。通過將阻劑圖案作為遮罩對半導體基板60進行蝕刻，便能夠在半導體基板60上形成積體電路圖案。經由如此般的工序及其他必要工序來製造半導體裝置。

【0126】 藉由利用使用了本實施形態的附導電膜基板40製造出的反射型遮罩200，在EUV曝光環境中，能夠抑制存在於反射型遮罩200外部的氬被引入至反射型遮罩200的導電膜42中。因此，能夠抑制反射型遮罩200的平坦度的變化。因此，藉由利用使用了本實施形態的附導電膜基板40製造出的反射型遮罩200，便能夠製造高精度的半導體裝置。

【0127】 (實施例)

以下，以製造本實施形態的附導電膜基板40、附多層反射膜基板20、反射型遮罩基底100及反射型遮罩200的範例作為實施例進行說明。

【0128】 首先，如下所述在EUV曝光用的基板10的第2主表面(內面)上成膜出導電膜42來製造實施例1及2以及比較例1及2的附導電膜基板40。

【0129】 <基板10之製作>

在實施例1及2以及比較例1及2的附導電膜基板40的製造中使用的基板10係以下述方式製造。

【0130】 準備第1主表面及第2主表面的兩主表面經研磨的6025尺寸(約152mm×約152mm×6.35mm)的低熱膨脹玻璃基板即SiO₂-TiO₂系玻璃基板。基板

10係進行由粗研磨工序、精密研磨工序、局部加工工序及接觸研磨工序構成的研磨以形成平坦且平滑的主表面。

【0131】 <導電膜42之製作>

在上述實施例1及2以及比較例1及2的基板10的第2主表面上，以下述方式形成有導電膜42(導電層44及最表層46)。

【0132】 首先，成膜出實施例1及2以及比較例1及2的導電膜42的導電層44。導電層44的成膜係使TaB靶與基板10的內面(第2主表面)相對向，在Xe氣體環境氣氛中進行濺射(或反應性濺射)。藉由調節導電層44的成膜時間，使導電層44的膜厚成為表1所示的膜厚。藉由X射線光電子能譜法(XPS法)在後述測定條件下分析後的導電層44的組成比，在實施例1及2以及比較例1及2的任意一者均為Ta : B=80 : 20。

【0133】 接著，成膜出實施例1及2以及比較例2的導電膜42的最表層46。最表層46的成膜是使表2所示的靶材與基板10的內面(第2主表面)相對向而進行濺射(或反應性濺射)。藉由調節最表層46的成膜時間，使最表層46的膜厚成為表1所示的膜厚。藉由X射線光電子能譜法(XPS法)在後述測定條件下分析後的最表層46的組成比(原子%)如表2所示。

【0134】 另外，在比較例1的導電膜42中，僅成膜出導電層44而沒有成膜出最表層46。但是，可以認為在比較例1的導電層44的表面形成有自然氧化膜。在本說明書中，將比較例1的導電層44的表面的自然氧化膜作為相當於最表層46的薄膜。

【0135】 以上述方式，製作出圖1所示構造的附導電膜基板40。

【0136】 <X射線光電子能譜法(XPS法)之測定>

藉由X射線光電子能譜法(XPS法)對實施例1及2以及比較例1及2的附導電膜基板40的導電膜42進行分析。具體而言，藉由XPS法對由照射到實施例1及2以及比較例1及2的附導電膜基板40的導電膜42上的X射線激發並向外部釋放出的光電子的180eV至205eV的範圍的能量(束縛能)進行測定，藉此得到光電子的能量分布(B1s的窄頻譜)。

【0137】 X射線光電子能譜法(XPS法)對導電膜42的分析中會進行表面分析及內部分析2種分析。在表面分析中，從X射線源向附導電膜基板40的導電膜42的表面照射X射線，測定從導電膜42的最表層46釋放出的光電子的能量分布。在內部分析中，以Ar氣體濺射將導電膜42挖入10nm左右，對挖入後區域的導電膜42的表面(最表層46)照射X射線，測定從導電膜42釋放出的光電子的能量分布，藉此進行導電膜42的導電層44的分析。X射線光電子能譜法的分析的測定條件如下。

X射線源：AlK_α射線 (1486.6eV)

光電子的檢測區域：直徑200μm

光電子束縛能的測定範圍：180eV至205eV

光電子檢測的提取角度：45度(檢測深度約4~5nm)

測定時的步長：0.25eV

【0138】 XPS法的檢測深度為約4~5nm。因此，在上述XPS法的表面分析中，能夠得到最表層46的資訊。另外，在上述XPS法的內部分析中，能夠得到導電膜42的資訊。

【0139】圖8係顯示實施例1及比較例1的附導電膜基板40的導電膜42的導電層44及最表層46的B1s窄頻譜。圖8的橫軸是光電子的束縛能(單位：eV)，縱軸是強度(訊號計數/秒)。在B1s窄頻譜中，相當於B-O之間的鍵結的峰值的束縛能在圖8左側的虛線附近(約193eV)，相當於B-Ta之間的鍵結的峰值的束縛能在圖8右側的虛線附近(約188eV)。

【0140】如圖8所示，在實施例1的最表層46的B1s窄頻譜中，在190eV以上，195eV以下的束縛能中具有最大峰值，在185eV以上，未達190eV的束縛能中不具有峰值。相對於此，在比較例1的最表層46的B1s窄頻譜中，在185eV以上，未達190eV的束縛能具有最大峰值。在比較例1的最表層46的B1s窄頻譜中，在190eV以上，195eV以下的束縛能具有峰值，但強度小於185eV以上，未達190eV的峰值。

【0141】另外，如圖8所示，在實施例1及比較例1的導電層44的B1s窄頻譜中，在185eV以上，未達190eV的束縛能具有最大峰值。對實施例2及比較例2的導電層44及最表層46也利用同樣的XPS法進行了分析。表1表示實施例1及2以及比較例1及2的附導電膜基板40的導電膜42及最表層46的B1s窄頻譜中的峰值的情況。

【0142】〈導電層44之含氫量〉

對實施例及比較例的附導電膜基板40進行假設了曝光機環境的氫曝露處理，使用二次離子質量分析法((Secondary Ion Mass Spectrometry：SIMS)測定處理後的導電層44中的含氫量。與上述XPS法進行的內部分析同樣地，以Ar氣體濺射將導電膜42挖入10nm左右，對於挖入後區域的導電膜42(導電層44)藉由SIMS

法測定含氫量。表1的「導電層的含氫量(原子%)」欄表示了含氫量的測定結果。導電層44的含氫量越少，意味著最表層46抑制氫被引入至導電膜42的效果越高。

【0143】 如表1所示，實施例1及2的導電層44的含氫量較比較例1及2的導電層44的含氫量少。因此，可以說實施例1及2的最表層46抑制氫被引入至導電膜42的效果較高。

【0144】 <導電膜42之片電阻>

實施例及比較例的附導電膜基板40的導電膜42(導電層44及最表層46)的片電阻係藉由4端子測定法，使電極與最表層46的表面接觸而測定。表1係表示片電阻的測定結果。

【0145】 <附多層反射膜基板20之製作>

接著，製作實施例1及2以及比較例1及2的附多層反射膜基板20。作為基板10係使用與上述實施例1及2以及比較例1及2的附導電膜基板40的製造中使用的基板10相同的基板。在基板10的第1主表面上形成有多層反射膜21。

【0146】 實施例及比較例的附多層反射膜基板20的多層反射膜21的成膜係以下述方式進行。亦即，使用Mo靶及Si靶，藉由離子束濺射法交替層積Mo層(低折射率層，厚度2.8nm)及Si層(高折射率層，厚度4.2nm)(層積數40對)，在上述基板10上形成有多層反射膜21。

【0147】 在多層反射膜21的成膜後，進一步連續地在多層反射膜21上藉由離子束濺射法成膜出以Ru為材料的保護膜22(膜厚2.5nm)來作為附多層反射膜基板20。

【0148】 接著，在附多層反射膜基板20的未形成多層反射膜21的內面，與上述實施例1及2以及比較例1及2的附導電膜基板40的情況相同地形成有導電膜42。

【0149】 以上述方式，製造出實施例1及2以及比較例1及2的附多層反射膜基板20。

【0150】 <反射型遮罩基底100之製作>

在上述實施例及比較例的附多層反射膜基板20的保護膜22上，藉由磁控濺射(反應性濺射)法形成有膜厚55nm的TaBN膜作為吸收體膜24。吸收體膜24的組成成為Ta : B : N=75 : 12 : 13(原子比)，膜厚為55nm。

【0151】 以上述方式，製造出實施例及比較例的反射型遮罩基底100。

【0152】 <反射型遮罩200>

接著，使用實施例及比較例的反射型遮罩基底100製造出實施例及比較例的反射型遮罩200。參照圖6說明反射型遮罩200的製造。

【0153】 首先，如圖6(A)所示，在反射型遮罩基底100的吸收體膜24上形成有阻劑膜32。然後，在該阻劑膜32上描繪(曝光)電路圖案等所欲的圖案，進而藉由顯影、清洗形成有既定的阻劑圖案32a(圖6(B))。接著，將阻劑圖案32a作為遮罩，使用Cl₂氣體對吸收體膜24(TaBN膜)進行乾式蝕刻，藉此形成有吸收體圖案24a(圖6(C))。之後，去除阻劑圖案32a(圖6(D))。

【0154】 最後，使用純水(DIW)進行濕式洗淨，製造出實施例1及2以及比較例1及2的反射型遮罩200。

【0155】 <半導體裝置之製造>

將實施例1及2以及比較例1及2的反射型遮罩200安裝在EUV掃描器上，對在

為被轉印體的半導體基板60上形成有被加工膜與阻劑膜的晶圓在氬環境氣氛中進行EUV曝光。然後，藉由使該已曝光的阻劑膜進行顯影，在形成有被加工膜的半導體基板60上形成有阻劑圖案。

【0156】 在實施例1及2的反射型遮罩200中，由於導電膜42包含既定的最表層46，所以可以認為抑制了氬向導電層44的擴散。因此，藉由使用實施例1及2的反射型遮罩200，便能夠在半導體基板60(被轉印基板)上形成細微且高精度的轉印圖案(阻劑圖案)。另一方面，比較例1及2的反射型遮罩200的導電膜42的最表層46並非既定的最表層46。因此，在比較例1及2的反射型遮罩200的情況下，無法抑制氬向導電層44的擴散，會產生無法維持平坦度的問題。因此，在使用比較例1及2的反射型遮罩200的情況下，與實施例1及2的情況相比，無法在半導體基板60(被轉印基板)上形成細微且高精度的轉印圖案(阻劑圖案)。

【0157】 在使用實施例1及2的反射型遮罩200製造半導體裝置的情況下，藉由蝕刻將阻劑圖案轉印到被加工膜上，且經由絕緣膜、導電膜的形成、摻雜劑的導入、或退火等各種工序，便能夠以高良率來製造具有所欲特性的半導體裝置。

[(0158)] [表1]

	實施例1	實施例2	比較例1	比較例2
基板(膜厚 μm)	Ta13(34nm)	Ta13(64nm)	Ta13(64nm)	Ta13(64nm)
基板中XPS分析: 185eV以上, 未達190eV 的束縛能	最大峰值	最大峰值	最大峰值	最大峰值
基板中XPS分析: 190eV以上, 195eV以下 的束縛能	沒有峰值	沒有峰值	沒有峰值	沒有峰值
最上層(膜厚 μm)	Ta13O(3nm)	Ta13O(4nm)	—	TaO(3nm)
最上層中XPS分析: 185eV以上, 未達190eV 的束縛能	沒有峰值	有峰值	最大峰值	沒有峰值
最上層中XPS分析: 190eV以上, 195eV以下 的束縛能	最大峰值	最大峰值	有峰值	沒有峰值
片阻 Ω	29.5 Ω/\square	29.8 Ω/\square	30.0 Ω/\square	29.5 Ω/\square
基板中的含氣量 (原子%)	檢測下限值以下	檢測下限值以下	10.0	6.0

[(0159)] [表2]

	實施例1	實施例2	比較例1	比較例2
靶材	Ta13	Ta13	—	Ta
成膜氣體	Ar 及 O_2	Ar 及 O_2	—	Ar 及 O_2
最上層組成比 (原子%)	Ta:13:O ::36.3:1.4:52.3	Ta:13:O ::41.0:1.6:57.4	—	Ta:O ::36.3:63.2

[(符號說明)]

[(0160)]

- 10 基板
- 20 附多層反射膜基板
- 21 多層反射膜
- 22 保護膜
- 24 吸收體膜

- 24a 吸收體圖案
- 25 蝕刻遮罩膜
- 32 阻劑膜
- 32a 阻劑圖案
- 40 附導電膜基板
- 42 導電膜
- 44 導電層
- 46 最表層
- 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 捕獲部
- 55 收集器
- 56 照射光學系統
- 57 投影光學系統
- 58 標線片台座
- 59 晶圓台座
- 60 半導體基板
- 100 反射型遮罩基底
- 200 反射型遮罩

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種附導電膜基板，係包含：

基板，係具有二個主表面；以及

導電膜，係配置在該基板一側的該主表面上；

該導電膜係包含配置在該導電膜的與該基板相反側之最表面的最表層及配置在該最表層與該基板之間的導電層；

該最表層係包含金屬(M)、硼(B)、及氧(O)；

該最表層在以X射線光電子能譜法分析所得之B1s之窄頻譜為190eV以上，195eV以下的束縛能具有最大峰值。

【請求項2】如請求項1之附導電膜基板，其中該X射線光電子能譜法在該最表層之檢測深度為約4~5nm。

【請求項3】如請求項1或2之附導電膜基板，其中該最表層在以該X射線光電子能譜法分析所得之B1s之窄頻譜為185eV以上，未達190eV的束縛能不具有峰值。

【請求項4】如請求項1或2之附導電膜基板，其中該最表層之含硼(B)量為0.5~25原子%。

【請求項5】如請求項1或2之附導電膜基板，其中該導電膜係包含該金屬(M)及硼(B)。

【請求項6】如請求項1或2之附導電膜基板，其中該導電層在以該X射線光電子能譜法分析所得之B1s之窄頻譜為185eV以上，未達190eV的束縛能具有最大峰值。

【請求項7】如請求項1或2之附導電膜基板，其中該金屬(M)係選自Ta、Cr、Pt、Au、Rh、Ru、Ir、及Hf的至少一者。

【請求項8】一種反射型遮罩基底，係包含：

基板，係具有二個主表面；

導電膜，係配置在該基板一側的該主表面上；

多層反射膜，係配置在該基板另一側的該主表面上；以及

吸收體膜，係配置在該多層反射膜上；

該導電膜係包含配置在該導電膜的與該基板相反側之最表面的最表層及配置在該最表層與該基板之間的導電層；

該最表層係包含金屬(M)、硼(B)、及氧(O)；

該最表層在以X射線光電子能譜法分析所得之B1s之窄頻譜為190eV以上，195eV以下的束縛能具有最大峰值。

【請求項9】如請求項8之反射型遮罩基底，其中該X射線光電子能譜法在該最表層之檢測深度為約4~5nm。

【請求項10】如請求項8或9之反射型遮罩基底，其中該最表層在以該X射線光電子能譜法分析所得之B1s之窄頻譜為185eV以上，未達190eV的束縛能不具有峰值。

【請求項11】如請求項8或9之反射型遮罩基底，其中該最表層之含硼(B)量為0.5~25原子%。

【請求項12】如請求項8或9之反射型遮罩基底，其中該導電膜係包含該金屬(M)及硼(B)。

【請求項13】如請求項8或9之反射型遮罩基底，其中該導電層在以該X射線光電子能譜法分析所得之BIs之窄頻譜為185eV以上，未達190eV的束縛能具有最大峰值。

【請求項14】如請求項8或9之反射型遮罩基底，其中該金屬(M)係選自Ta、Cr、Pt、Au、Rh、Ru、Ir、及Hf的至少一者。

【請求項15】一種反射型遮罩，係包含：

基板，係具有二個主表面；

導電膜，係配置在該基板一側的該主表面上；

多層反射膜，係配置在該基板另一側的該主表面上；以及

吸收體圖案，係配置在該多層反射膜上；

該導電膜係包含配置在該導電膜的與該基板相反側之最表面的最表層及配置在該最表層與該基板之間的導電層；

該最表層係包含金屬(M)、硼(B)、及氧(O)；

該最表層在以X射線光電子能譜法分析所得之BIs之窄頻譜為190eV以上，195eV以下的束縛能具有最大峰值。

【請求項16】如請求項15之反射型遮罩，其中該X射線光電子能譜法在該最表層之檢測深度為約4~5nm。

【請求項17】如請求項15或16之反射型遮罩，其中該最表層在以該X射線光電子能譜法分析所得之BIs之窄頻譜為185eV以上，未達190eV的束縛能不具有峰值。

【請求項18】如請求項15或16之反射型遮罩，其中該最表層之含硼(B)量為0.5~25原子%。

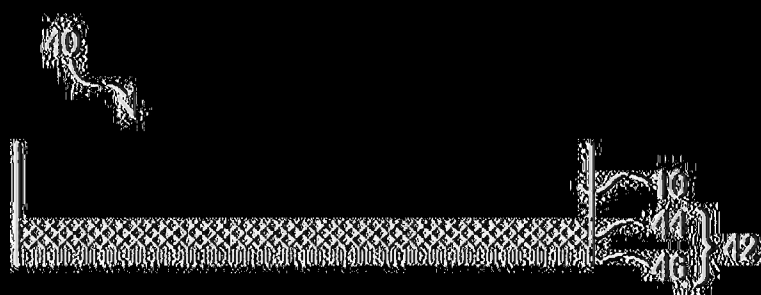
【請求項19】如請求項15或16之反射型遮罩，其中該導電膜係包含該金屬(M)及硼(B)。

【請求項20】如請求項15或16之反射型遮罩，其中該導電層在以該X射線光電子能譜法分析所得之B1s之窄頻譜為185eV以上，未達190eV的束縛能具有最大峰值。

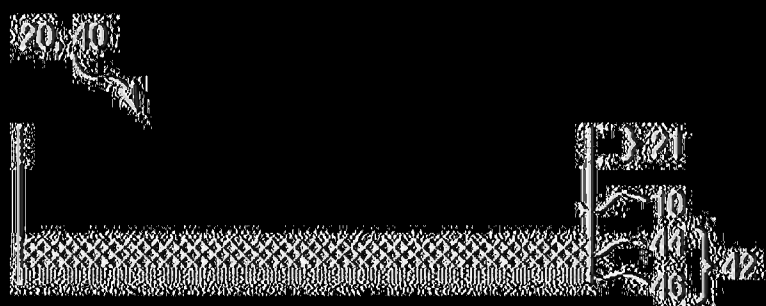
【請求項21】如請求項15或16之反射型遮罩，其中該金屬(M)係選自Ta、Cr、Pt、Au、Rh、Ru、Ir、及Hf的至少一者。

【請求項22】一種半導體裝置之製造方法，係具有會使用如請求項15或16之反射型遮罩來進行使用曝光裝置的微影製程以在被轉印體上形成轉印圖案之程序。

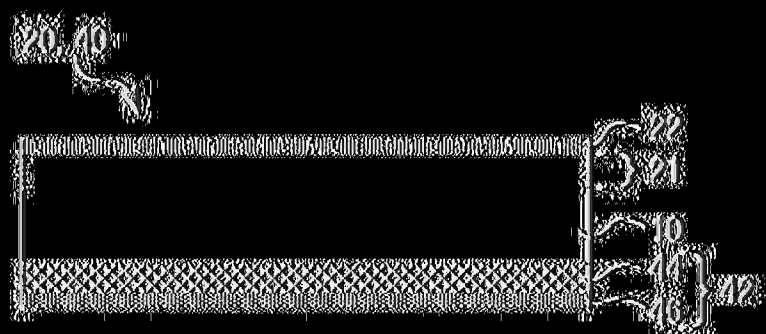
(發明圖式)



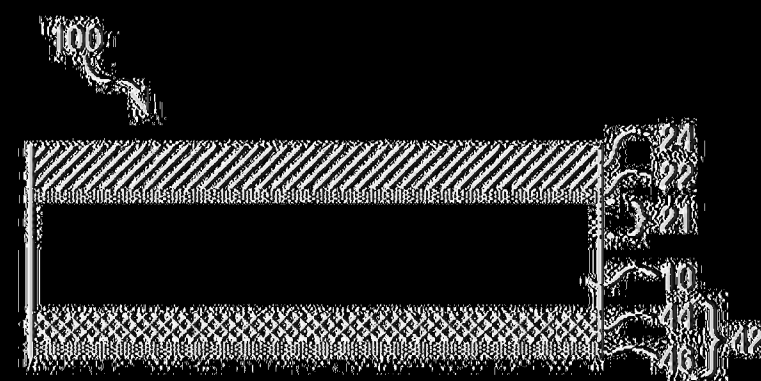
(圖1)



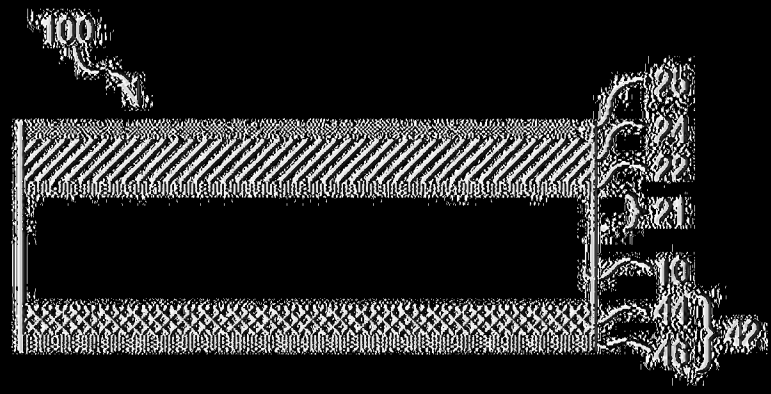
(圖2)



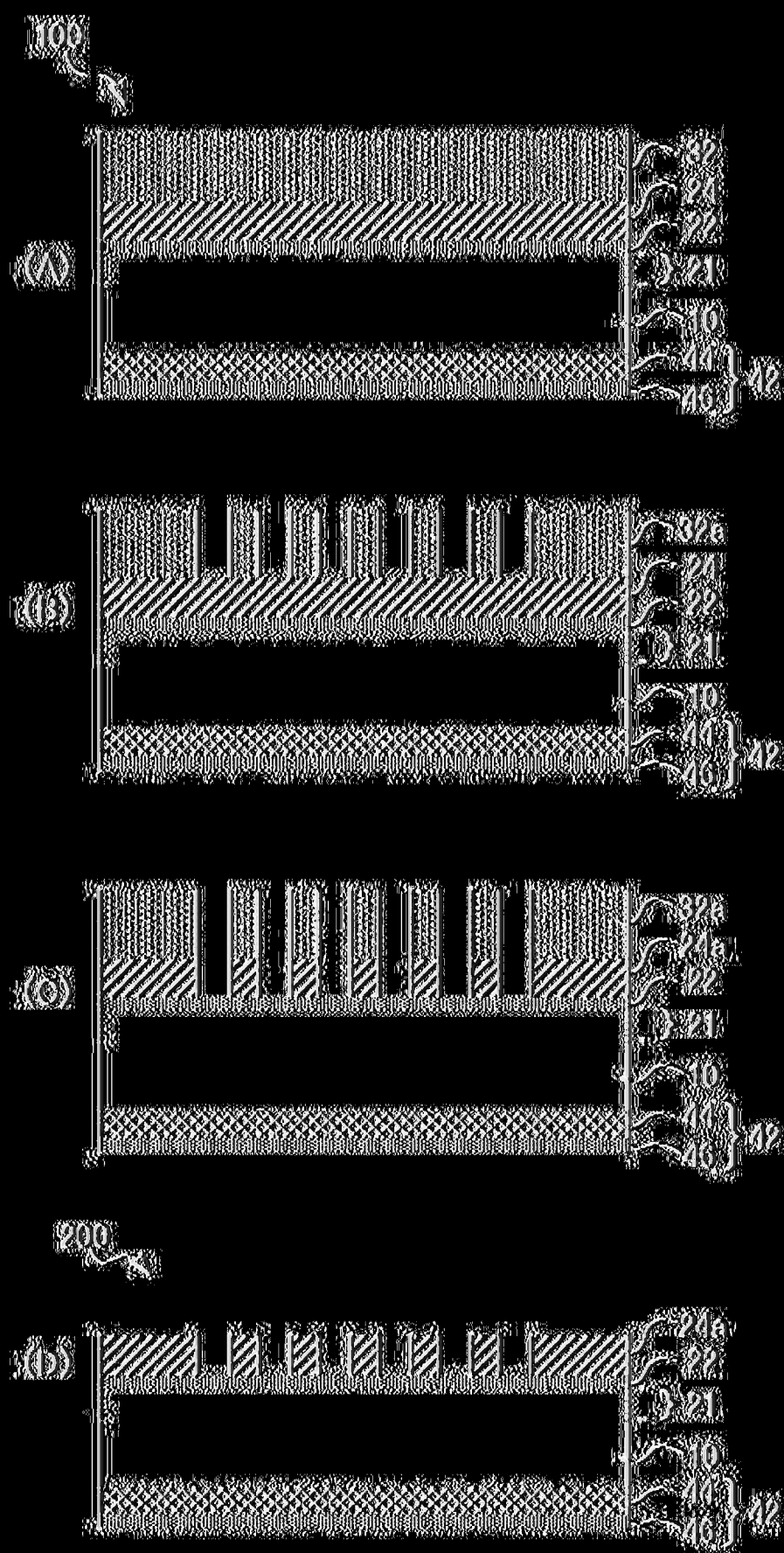
(圖3)



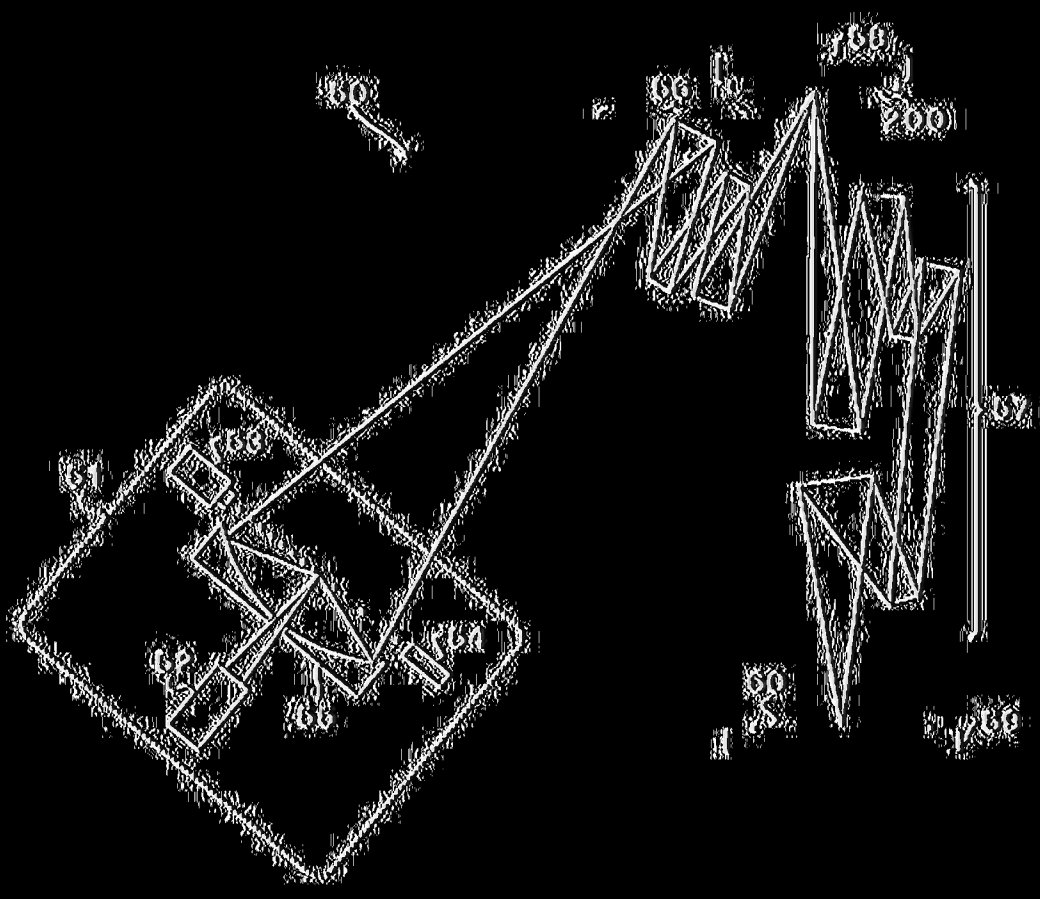
(圖4)



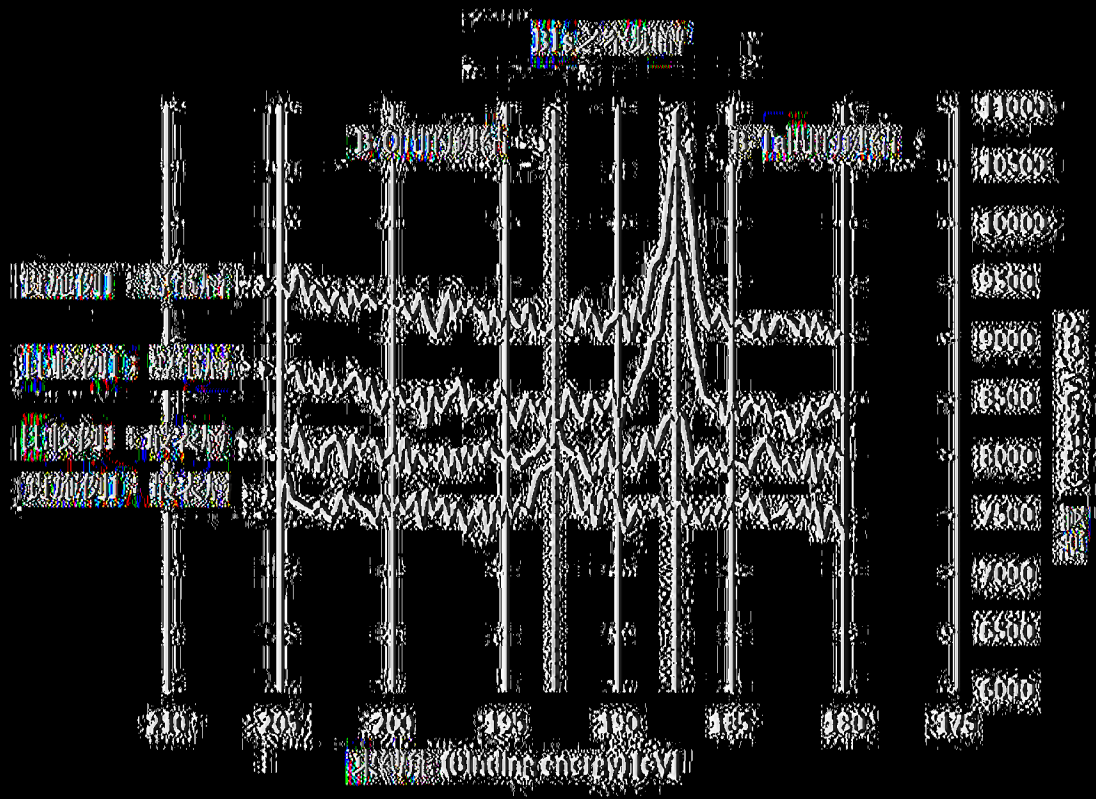
(圖5)



(圖6)



(圖7)



(圖8)