

明 細 書

発明の名称：

反射型マスクブランクおよび反射型マスク、並びに半導体デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体デバイスの製造などに使用される露光用マスクを製造するための原版である反射型マスクブランクおよび反射型マスク、並びに半導体デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造における露光装置は、光源の波長を徐々に短くしながら進化してきている。より微細なパターン転写を実現するため、波長が13.5nm近傍の極端紫外線（EUV：Extreme Ultra Violet。以下、EUV光という場合がある。）を用いたEUVリソグラフィーが開発されている。EUVリソグラフィーでは、EUV光に対して透明な材料が少ないことから、反射型マスクが用いられる。代表的な反射型マスクとして、反射型バイナリーマスクおよび反射型位相シフトマスク（反射型のハーフトーン位相シフトマスク）がある。反射型バイナリーマスクは、EUV光を十分吸収する比較的厚い吸収体パターンを有する。反射型位相シフトマスクは、EUV光を光吸収により減光させ、且つ多層反射膜からの反射光に対して所望の角度で位相が反転した反射光を発生させる比較的薄い吸収体パターン（位相シフトパターン）を有する。反射型位相シフトマスクは、位相シフト効果によって高い転写光学像コントラストが得られるので解像度をより向上させることができる。また、反射型位相シフトマスクの吸収体パターン（位相シフトパターン）の膜厚が薄いことから、精度良く微細な位相シフトパターンを形成できる。

[0003] このようなEUVリソグラフィー用の反射型マスクおよびこれを作製するためのマスクブランクに関連する技術が特許文献1および2に記載されてい

る。

[0004] 特許文献1には、露光光に対して高反射領域となる多層反射膜と、前記露光光を吸収するとともに、前記露光光に対して低反射領域となる吸収体パターンとを具備する反射型露光用マスクが記載されている。また、特許文献1には、前記多層反射膜からの前記露光光の反射光と、前記吸収体パターンからの前記露光光の反射光との位相差が $180^\circ \pm 10^\circ$ 以内となることが記載されている。更に、特許文献1には、吸収体パターンとして、Ruを主成分とするRu膜で構成された単層構造の吸収体パターン、または、Ru膜と、このRu膜よりも薄く、Crを主成分とするCr膜との積層膜で構成された多層構造の吸収体パターンを用いることが記載されている。また、Ruを主成分とするRu膜の材料として、例えば、CrRu合金、およびCrRuN合金を用いることが記載されている。

[0005] 特許文献2には、基板と、前記基板上に形成された高反射部と、前記高反射部上に形成され、パターンニングされた低反射部と、を備えるハーフトーン型EUVマスクが記載されている。また、特許文献2には、低反射部が、Ta（タンタル）を有する第1の層、およびRu（ルテニウム）を有する第2の層が積層された構造であることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2011-29334号公報

特許文献2：特許第5282507号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] パターンを微細にするほど、およびパターン寸法やパターン位置の精度を高めるほど半導体デバイスの電気的特性および性能が上がり、また、集積度向上およびチップサイズを低減できる。そのため、EUVリソグラフィーには従来よりも一段高い高精度かつ微細な寸法のパターン転写性能が求められ

ている。現在では、 $h p 16 n m$ (half pitch 16nm) 世代対応の超微細かつ高精度なパターン形成が要求されている。このような要求に対し、EUV光を露光光として用い、更に位相シフト効果を用いる反射型位相シフトマスクが求められている。

[0008] EUVリソグラフィーでは、光透過率の関係から多数の反射鏡からなる投影光学系が用いられている。そして、反射型マスクに対してEUV光を斜めから入射させて、これらの複数の反射鏡が投影光（露光光）を遮らないようにしている。入射角度は、現在、反射型マスクの基板垂直面に対して6度とすることが主流である。

[0009] EUVリソグラフィーでは、露光光が斜めから入射されるため、シャドーイング効果と呼ばれる固有の問題がある。シャドーイング効果とは、立体構造を持つ吸収体パターンへ露光光が斜めから入射されることにより影ができ、転写されるパターンの寸法や位置が変わる現象のことである。吸収体パターンの立体構造が壁となって日陰側に影ができ、転写されるパターンの寸法や位置が変わる。例えば、配置される吸収体パターンの向きが斜入射光の方向と平行となる場合と垂直となる場合とで、両者の転写パターンの寸法と位置に差が生じ、転写精度を低下させる。

[0010] 反射型位相シフトマスクでは、超微細かつ高精度なパターン形成に対する要求のため、上記のシャドーイング効果を小さくすることが求められている。そのために、反射型位相シフトマスクでは、更に吸収体膜（位相シフト膜）の膜厚を薄くすることが求められている。しかし、位相シフト膜は、露光光に対して所定の位相差を生じさせる機能に加え、露光光を所定の反射率で反射させる機能も兼ね備える必要がある。

[0011] このような光学特性を満たしつつ、膜厚を薄くすることのできる材料として、Ru単体若しくはRuを含有する材料（以下、適宜「Ru系材料」という）が検討されている。Ru系材料は、他の材料に比して、EUV光に対する屈折率 n や消衰係数 k が小さいため、位相シフト膜として好ましい特性を有している。しかしながら、Ru系材料は、結晶化した構造になりやすく、

結晶化した場合の加工特性に難がある。すなわち、結晶化したRu系材料の結晶粒子は、位相シフトパターンを形成する際に側壁ラフネスが大きくなりやすい。そのため、所定の位相シフトパターンを形成する際に悪影響を及ぼす場合がある。

[0012] そこで、本発明は、多層構造の位相シフト膜を有する反射型マスクブランクにおいて、位相シフト膜の光学特性を満たしつつ、結晶性をより低減することができる（より微結晶化またはアモルファス化させることができる）位相シフト膜を有する反射型マスクブランクを提供することを目的とする。

[0013] また、本発明は、上記反射型マスクブランクを用いて製造される反射型マスクの提供、並びにその反射型マスクを用いる半導体デバイスの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

[0015] （構成1）

基板の主表面上に、多層反射膜と、パターン形成用の薄膜とをこの順に備える反射型マスクブランクであって、

前記薄膜は、ルテニウム、窒素および酸素を少なくとも含有するルテニウム含有層からなる単層構造、または前記ルテニウム含有層を含む多層構造からなり、

前記ルテニウム含有層に対してX線回折法のIn-Plane測定による分析を行ってX線回折プロファイルを取得し、回折角度 2θ が65度から75度の範囲内での回折強度の最大値を I_{P1} 、回折角度 2θ が55度から65度の範囲内での回折強度の平均値を I_{avg} としたとき、 I_{P1}/I_{avg} が1.0より大きく3.0より小さいことを特徴とする反射型マスクブランク。

[0016] （構成2）

前記ルテニウム含有層は、酸素の含有量よりも窒素の含有量の方が多いことを特徴とする構成1記載の反射型マスクブランク。

[0017] (構成3)

前記ルテニウム含有層は、クロムを含有していることを特徴とする構成1または2に記載の反射型マスクブランク。

[0018] (構成4)

前記ルテニウム含有層に最も多く含まれる元素は、ルテニウムであることを特徴とする構成1から3のいずれかに記載の反射型マスクブランク。

[0019] (構成5)

前記薄膜は、前記ルテニウム含有層の上に、ルテニウムを含有する最上層を備える多層構造からなることを特徴とする構成1から4のいずれかに記載の反射型マスクブランク。

[0020] (構成6)

前記最上層に最も多く含まれる元素は、酸素であることを特徴とする構成5に記載の反射型マスクブランク。

[0021] (構成7)

前記多層反射膜と前記薄膜の間に保護膜を備えることを特徴とする構成1から6のいずれかに記載の反射型マスクブランク。

[0022] (構成8)

基板の主表面上に、多層反射膜と、転写パターンが形成された薄膜とをこの順に備える反射型マスクであって、

前記薄膜は、ルテニウム、窒素および酸素を少なくとも含有するルテニウム含有層からなる単層構造、または前記ルテニウム含有層を含む多層構造からなり、

前記ルテニウム含有層に対してX線回折法の In-Plane 測定による分析を行ってX線回折プロファイルを取得し、回折角度 2θ が65度から75度の範囲内での回折強度の最大値を I_{P1} 、回折角度 2θ が55度から65度の範囲内での回折強度の平均値を I_{avg} としたとき、 $I_{\text{P1}} / I_{\text{avg}}$ が1.0より大きく3.0より小さいことを特徴とする反射型マスク。

[0023] (構成 9)

前記ルテニウム含有層は、酸素の含有量よりも窒素の含有量の方が多いことを特徴とする構成 8 記載の反射型マスク。

[0024] (構成 10)

前記ルテニウム含有層は、クロムを含有していることを特徴とする構成 8 または 9 に記載の反射型マスク。

[0025] (構成 11)

前記ルテニウム含有層に最も多く含まれる元素は、ルテニウムであることを特徴とする構成 8 から 10 のいずれかに記載の反射型マスク。

[0026] (構成 12)

前記薄膜は、前記ルテニウム含有層の上に、ルテニウムを含有する最上層を備える多層構造からなることを特徴とする構成 8 から 11 のいずれかに記載の反射型マスク。

[0027] (構成 13)

前記最上層に最も多く含まれる元素は、酸素であることを特徴とする構成 12 記載の反射型マスク。

[0028] (構成 14)

前記多層反射膜と前記薄膜の間に保護膜を備えることを特徴とする構成 8 から 13 のいずれかに記載の反射型マスク。

[0029] (構成 15)

構成 8 から 14 のいずれかに記載の反射型マスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

発明の効果

- [0030] 本発明によれば、位相シフト膜を有する反射型マスクブランクにおいて、位相シフト膜の光学特性を満たしつつ、結晶性をより低減することができる（より微結晶化またはアモルファス化させることができる）位相シフト膜を提供することができる。

[0031] また、本発明によれば、上記反射型マスクブランクを用いて製造される反射型マスクの提供、並びにその反射型マスクを用いる半導体デバイスの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]本発明の実施形態の反射型マスクブランクの概略構成の一例を説明するための要部断面模式図である。

[図2]本発明の実施形態の反射型マスクブランクの概略構成の別の一例を説明するための要部断面模式図である。

[図3]反射型マスクブランクから反射型マスクを作製する工程を要部断面模式図で示した工程図である。

[図4]実施例1の下層に対応する材料を用いた位相シフト膜を、X線回折法の $I n - P l a n e$ 測定法で測定したときの、回折角度と回折強度との関係を示す図である。

[図5]実施例2の下層に対応する材料を用いた位相シフト膜を、X線回折法の $I n - P l a n e$ 測定法で測定したときの、回折角度と回折強度との関係を示す図である。

[図6]実施例3の下層に対応する材料を用いた位相シフト膜を、X線回折法の $I n - P l a n e$ 測定法で測定したときの、回折角度と回折強度との関係を示す図である。

[図7]比較例1の下層に対応する材料を用いた位相シフト膜を、X線回折法の $I n - P l a n e$ 測定法で測定したときの、回折角度と回折強度との関係を示す図である。

[図8]比較例2の下層に対応する材料を用いた位相シフト膜を、X線回折法の $I n - P l a n e$ 測定法で測定したときの、回折角度と回折強度との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、本発明の実施形態について説明するが、まず本発明に至った経緯について説明する。本発明者らは、ルテニウムを含有するルテニウム含有層を

含む位相シフト膜に関し、EUV光に対する光学特性を満たしつつ、結晶性をより低減することができる手段について鋭意検討を行った。まず、本発明者らは、位相シフト膜におけるルテニウム含有層の材料として、ルテニウムに窒素を含有させることを検討した。ルテニウム含有層に窒素を含有させることにより、ルテニウム含有層における結晶子サイズを小さくすることはできた。しかし、ルテニウム含有層に窒素を含有させるのみでは、ルテニウム含有層をパターンニングしたときの側壁ラフネスは依然として大きく、微細パターンの作成に要求される側壁ラフネスを満たすものではなかった。次に、本発明者らは、ルテニウム含有層において、窒素に加えて酸素を含有させることを検討した。これにより、ルテニウム含有層における結晶子サイズをさらに小さくすることができ、ルテニウム含有層をパターンニングしたときの側壁ラフネスを小さくすることができることを見出した。しかしながら、窒素及び酸素は、ルテニウム含有層において屈折率 n 及び消衰係数 k を増大させる元素であり、特に酸素は、窒素に比して、屈折率 n 及び消衰係数 k をより増大させてしまう。このため、ルテニウム含有層における酸素及び窒素の含有量によっては、ルテニウム含有層に要求される屈折率 n 及び消衰係数 k といった光学特性を満たすことができなくなってしまう。

また、ルテニウム含有層の屈折率 n と消衰係数 k は、そのルテニウム含有層の組成だけで決まるものではない。その位相シフト膜の膜密度や結晶状態なども屈折率 n や消衰係数 k を左右する要素である。このため、単にルテニウム含有層の組成を規定するのみでは、ルテニウム含有層に要求される光学特性を満たしつつ、結晶性をより低減することができるという効果が得られない場合がある。

[0034] そこで、本発明者らは、さらに発想を転換し、X線回折法の $\ln-P\ I\ a\ n\ e$ 測定による分析により得られるX線回折プロファイル（以下、これを単にX線回折プロファイルという場合がある。）を指標とすることを見出した。すなわち、本発明者らは、X線回折法の $\ln-P\ I\ a\ n\ e$ 測定による分析を行ってX線回折プロファイルを取得し、回折角度 $2\ \theta$ が65度から75度

の範囲内での回折強度の最大値と、回折角度 2θ が 55° から 65° の範囲内での回折強度の平均値との関係性に着目し、これらが一定の条件を満たすときに、ルテニウム含有層に要求される光学特性を満たしつつ、ルテニウム含有層における結晶性をより低減することができることを見出した。

[0035] Ru (110) 面の配向性を有するルテニウム含有膜の X 線回折プロファイルでは、回折角度 2θ が 65° から 75° の範囲内での回折強度で最大値（ピーク）が検出される。また、その回折強度の最大値が大きくなるほど、そのルテニウム含有膜の Ru (110) 面の配向性が大きくなる傾向がある。ルテニウム含有膜の Ru (110) 面の配向性が大きくなるほど、そのルテニウム含有膜の結晶性は高くなっていくといえる。一方、同じ材料で形成されたルテニウム含有層であっても、測定条件等によって、X 線回折プロファイルの回折強度のバックグラウンドは変化する。このため、その回折強度の最大値をそのまま、ルテニウム含有膜の結晶性の指標に用いることは難しい。ルテニウム含有膜の X 線回折プロファイルの場合、回折角度が 55° から 65° の範囲内では、ルテニウムの結晶性に起因する最大値は検出され難い。本発明者らは、この回折角度が 55° から 65° の範囲内での回折強度の各数値の平均値を用い、測定した X 線回折プロファイルのバックグラウンドの影響を低減することを考えた。具体的には、回折角度 2θ が 65° から 75° の範囲内での回折強度の最大値を、回折角度 2θ が 55° から 65° の範囲内での回折強度の平均で除した数値を、ルテニウム含有膜中のルテニウムの結晶性の指標に用いればよいことに気づいた。

[0036] 以上の鋭意研究の結果、上記の技術的課題を解決するために、本発明の反射型マスクブランクは、基板の主表面上に、多層反射膜と、パターン形成用の薄膜とをこの順に備える反射型マスクブランクであって、前記薄膜は、ルテニウム、窒素および酸素を少なくとも含有するルテニウム含有層からなる単層構造、または前記ルテニウム含有層を含む多層構造からなり、前記ルテニウム含有層に対して X 線回折法の In-Plane 測定による分析を行って X 線回折プロファイルを取得し、回折角度 2θ が 65° から 75° の範囲

内での回折強度の最大値を I_{P1} 、回折角度 2θ が 55° から 65° の範囲内での回折強度の平均値を I_{avg} としたとき、 I_{P1}/I_{avg} が 1.0 より大きく 3.0 より小さいことを特徴としている。次に、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、本発明を具体化する際の一形態であって、本発明をその範囲内に限定するものではない。なお、図中、同一または相当する部分には同一の符号を付してその説明を簡略化ないし省略することがある。

[0037] <反射型マスクブランク 100 の構成およびその製造方法>

図 1 は、本実施形態の反射型マスクブランク 100 の構成を説明するための要部断面模式図である。図 1 に示されるように、反射型マスクブランク 100 は、基板 1 と、多層反射膜 2 と、保護膜 3 と、位相シフト膜（パターン形成用の薄膜） 4 とを有し、これらがこの順で積層した構造を有する。多層反射膜 2 は、第 1 主面（表側表面）側に形成され、露光光である EUV 光を高い反射率で反射する。保護膜 3 は、多層反射膜 2 を保護するために設けられ、後述する位相シフト膜 4 をパターンニングする際に使用するエッチャントおよび洗浄液に対して耐性を有する材料で形成される。位相シフト膜 4 は、EUV 光を吸収する。また、基板 1 の第 2 主面（裏側表面）側には、静電チャック用の導電膜 5 が形成される。

[0038] 図 2 は、本実施形態の反射型マスクブランク 100 の別の構成を説明するための要部断面模式図である。図 2 に示される反射型マスクブランク 100 は、図 1 の場合と同様に、基板 1 と、多層反射膜 2 と、保護膜 3 と、位相シフト膜 4 と、導電膜 5 とを有し、更に、エッチングマスク膜 6 を有する。

[0039] 本明細書において、「基板 1 の主表面の上に、多層反射膜 2 を有する」とは、多層反射膜 2 が、基板 1 の表面に接して配置されることを意味する場合の他、基板 1 と、多層反射膜 2 との間に他の膜を有することを意味する場合も含む。他の膜についても同様である。例えば「膜 A の上に膜 B を有する」とは、膜 A と膜 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他、膜 A と膜 B との間に他の膜を有する場合も含む。また、本明細書において

、例えば「膜Aが膜Bの表面に接して配置される」とは、膜Aと膜Bとの間に他の膜を介さずに、膜Aと膜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。

[0040] 以下、本実施形態を、各層ごとに説明をする。

[0041] <<基板1>>

基板1は、EUV光による露光時の熱による位相シフトパターン4a（図3参照）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。

[0042] 基板1の転写パターン（後述の位相シフトパターン4aがこれに対応する。）が形成される側の第1主面は、少なくともパターン転写精度、位置精度を得る観点から高平坦度となるように表面加工されている。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（第1主面）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主面は、露光装置にセットするとき静電チャックされる面であって、 $132 \text{ mm} \times 132 \text{ mm}$ 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。なお、反射型マスクブランク100における第2主面側の平坦度は、 $142 \text{ mm} \times 142 \text{ mm}$ の領域において、平坦度が $1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以下である。

[0043] また、基板1の表面平滑度の高さも極めて重要な項目である。転写用位相シフトパターン4aが形成される基板1の第1主面の表面粗さは、二乗平均平方根粗さ（RMS）で 0.1 nm 以下であることが好ましい。なお、表面平滑度は、原子間力顕微鏡で測定することができる。

[0044] 更に、基板1は、その上に形成される膜（多層反射膜2など）の膜応力に

よる変形を抑制するために、高い剛性を有していることが好ましい。特に、基板1は、65 GPa以上の高いヤング率を有していることが好ましい。

[0045] <<多層反射膜2>>

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り、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。

[0046] 一般的には、高屈折率材料である軽元素また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また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、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てもよい。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てもよい。なお、多層反射膜2の最表面の層、すなわち多層反射膜2の基板1と反対側の表面層は、高屈折率層とすることが好ましい。上述の多層膜において、基板1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。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ので、そのままでもよい。

[0047] 本実施形態において、高屈折率層としては、ケイ素（Si）を含む層が採用される。Si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）、および酸素（O）を含むSi化合物を用いることができる。Siを含む層を高屈折率層として使用することによって、E

UV光の反射率に優れたEUVリソグラフィー用反射型マスク200が得られる。また、本実施形態において基板1としてはガラス基板が好ましく用いられる。Siはガラス基板との密着性においても優れている。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)、および白金(Pt)から選ばれる金属単体、またはこれらの合金が用いられる。例えば波長13nmから14nmのEUV光に対する多層反射膜2としては、好ましくはMo膜とSi膜を交互に40から60周期程度積層したMo/Si周期積層膜が用いられる。なお、多層反射膜2の最上層である高屈折率層をケイ素(Si)で形成してもよい。

[0048] 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の各構成層の膜厚および周期は、露光波長により適宜選択すればよく、ブラッグ反射の法則を満たすように選択される。多層反射膜2において高屈折率層およ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、そして低屈折率層同士の膜厚が同じでなくてもよい。また、多層反射膜2の最表面のSi層の膜厚は、反射率を低下させない範囲で調整することができる。最表面のSi層(高屈折率層)の膜厚は、3nmから10nmの範囲にすることができる。

[0049] 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。例えばイオンビームスパッタリング法により、多層反射膜2の各層を成膜することで形成できる。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、先ずSiターゲットを用いて厚さ4nm程度のSi膜を基板1上に成膜する。その後Moターゲットを用いて厚さ3nm程度のMo膜を成膜する。このSi膜/Mo膜を1周期として、40から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層とする)。なお、例えば、多層反射膜2を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。また、多層反射膜2の成膜の際に、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多層反射膜2を形成することが好ま

しい。

[0050] <<保護膜3>>

本実施形態の反射型マスクブランク100は、多層反射膜2と位相シフト膜4の間に保護膜3を備えることが好ましい。

[0051] 後述する反射型マスク200の製造工程におけるドライエッチングおよび洗浄から多層反射膜2を保護するために、多層反射膜2の上に、または多層反射膜2の表面に接して保護膜3を形成することができる。また、保護膜3は、電子線（EB）を用いた位相シフトパターン4aの黒欠陥を修正する際に多層反射膜2を保護する役割も兼ね備える。ここで、図1および図2では保護膜3が1層の場合を示しているが、保護膜3を2層以上の積層構造とすることもできる。保護膜3は、位相シフト膜4をパターニングする際に使用するエッチャント、および洗浄液に対して耐性を有する材料で形成される。多層反射膜2の上に保護膜3が形成されていることにより、多層反射膜2および保護膜3を有する基板1を用いて反射型マスク200（EUVマスク）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、多層反射膜2のEUV光に対する反射率特性が良好となる。

[0052] 以下では、保護膜3が、1層の場合を例に説明する。なお、保護膜3が複数層含む場合には、位相シフト膜4との関係において、保護膜3の最上層（位相シフト膜4に接する層）の材料の性質が重要になる。また、本実施形態では、位相シフト膜4が複数層を含むので、保護膜3（の最上層）との関係において、位相シフト膜4の最下層（保護膜3に接する層、例えば位相シフト膜4が2層からなる場合には下層41）の材料の性質が重要になる。

[0053] 本実施形態の反射型マスクブランク100では、保護膜3の材料として、保護膜3の上に形成される位相シフト膜4をパターニングするためのドライエッチングに用いられるエッチングガスに対して、耐性のある材料を選択することができる。

[0054] 保護膜3の表面に接する位相シフト膜4の層が、例えば本実施形態の下層41のように、ルテニウム（Ru）を含む材料（Ru系材料）からなる薄膜

である場合には、保護膜3の材料として、ケイ素(Si)、ケイ素(Si)および酸素(O)を含む材料、ケイ素(Si)および窒素(N)を含む材料、ケイ素(Si)、酸素(O)および窒素(N)を含む材料などのケイ素系材料から選択した材料を使用することができる。

[0055] 本実施形態のように、保護膜3の表面に接する位相シフト膜4の下層4-1が、ルテニウム(Ru)を含む材料(Ru系材料)からなる薄膜である場合には、位相シフト膜4をパターニングする際のドライエッチングガスとして、酸素を含む塩素系ガスを使用することができる。その場合、保護膜3の材料として、ケイ素(Si)、ケイ素(Si)および酸素(O)を含む材料、またはケイ素(Si)および窒素(N)を含む材料などのケイ素系材料を選択することが好ましい。

[0056] これらのケイ素系材料は、これらのドライエッチングガスに対して耐性を有し、酸素の含有量が多いほど、耐性は大きい。そのため、保護膜3の材料は、酸化ケイ素(SiO_x 、 $1 \leq x \leq 2$)であることがより好ましく、 x が大きい方が更に好ましく、 SiO_2 であることが特に好ましい。なお、位相シフト膜4が所定のRu系材料以外の薄膜の層を含む場合であって、保護膜3の表面に接する位相シフト膜4の層が、Ru系材料以外の薄膜の層である場合には、その材料のエッチング特性に応じて、保護膜3の材料を選択することができる。

[0057] EUVリソグラフィーでは、露光光に対して透明な物質が少ないので、マスクパターン面への異物付着を防止するEUVペリクルが技術的に簡単ではない。このことから、ペリクルを用いないペリクルレス運用が主流となっている。また、EUVリソグラフィーでは、EUV露光によってマスクにカーボン膜が堆積する、あるいは酸化膜が成長するといった露光コンタミネーションが起こる。そのため、EUV露光用の反射型マスク200を半導体デバイスの製造に使用している段階で、度々洗浄を行ってマスク上の異物やコンタミネーションを除去する必要がある。このため、EUV露光用の反射型マスク200では、光リソグラフィー用の透過型マスクに比べて桁違いのマス

ク洗浄耐性が要求されている。反射型マスク200が保護膜3を有することにより、洗浄液に対する洗浄耐性を高くすることができる。

[0058] 保護膜3の膜厚は、多層反射膜2を保護するという機能を果たする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、好ましくは1.0nm以上8.0nm以下、より好ましくは1.5nm以上6.0nm以下である。

[0059] 保護膜3の形成方法としては、公知の膜形成方法と同様のものを特に制限なく採用することができる。具体例としては、スパッタリング法およびイオンビームスパッタリング法が挙げられる。

[0060] <<位相シフト膜（薄膜）4>>

本実施形態の反射型マスクブランク100では、多層反射膜2の上、または多層反射膜2の上に形成された保護膜3の上に、EUV光の位相をシフトする位相シフト膜4が形成される。図1および図2に示すように、本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4は、下層41と、最上層42とを含む。

[0061] 本実施形態の反射型マスクブランク100において、位相シフト膜4（位相シフトパターン4a）が設けられている部分では、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。一方、開口部（位相シフト膜4がない部分）では、EUV光が、多層反射膜2から（保護膜3がある場合には、保護膜3を介して多層反射膜2から）反射する。位相シフト膜4が形成されている部分からの反射光は、開口部からの反射光と所望の位相差を形成する。位相シフト膜4は、位相シフト膜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、130度から230度となるように形成される。180度近傍または220度近傍の反転した位相差の光同士がパターンエッジ部で干渉し合うことにより、投影光学像の像コントラストが向上する。その像コントラストの向上にともなって解像度が上がり、露光量裕度、および焦点裕度等の露光に関する各種裕度が広がる。

[0062] パターンや露光条件にもよるが、位相シフト効果を得るために、位相シフ

トパターン4 aのEUV光に対する相対反射率は、2%~40%であることが好ましく、6~35%であることがより好ましく、15%~35%であることが更に好ましく、15%~25%であることが特に好ましい。ここで、位相シフト膜4（位相シフトパターン4 a）の相対反射率とは、位相シフトパターン4 aのない部分での多層反射膜2（保護膜3付きの多層反射膜2を含む）から反射されるEUV光を反射率100%としたときの、位相シフトパターン4 aから反射されるEUV光の反射率である。なお、本明細書では、相対反射率のことを、単に「反射率」という場合がある。

[0063] パターンや露光条件にもよるが、位相シフト効果を得るために、位相シフト膜4（または位相シフトパターン4 a）のEUV光に対する絶対反射率は、4%~27%であることが好ましく、10%~17%であることがより好ましい。

[0064] 本実施形態の位相シフト膜4は、下層4 1と、最上層4 2とを含む。最上層4 2は、位相シフト膜4の中で、多層反射膜2とは反対側の最表面に位置する層である。下層4 1は、位相シフト膜4の中で、最上層4 2と多層反射膜2との間の任意の場所に位置する層である。成膜工程を簡略化できる点から、位相シフト膜4は、下層4 1および最上層4 2の2層からなることが好ましい。

[0065] 本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4は、下層4 1を含む。下層4 1は、ルテニウム（Ru）単体若しくはルテニウム（Ru）を含む材料で構成される。本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4の下層4 1の結晶構造は、アモルファスまたは微結晶であることが好ましい。具体的には、下層4 1は、X線回折法のIn-Plane測定による分析を行ってX線回折プロファイルを取得し、回折角度 2θ が65度から75度の範囲内での回折強度の最大値を I_{P1} 、回折角度 2θ が55度から65度の範囲内での回折強度の平均値を I_{avg} としたとき、 $I_{\text{P1}}/I_{\text{avg}}$ が1.0より大きく3.0より小さいことが好ましい。

[0066] $I_{\text{P1}}/I_{\text{avg}}$ が3.0以上であることは、回折角度 2θ が65度

から75度の範囲内での回折強度の最大値 I_{P1} が大きいことを意味する。この場合、下層41の結晶性が高くなっており、微結晶構造にはなっていない。また、 I_{P1}/I_{avg} が1.0以下であることは、 I_{P1} がバックグラウンドレベルよりも低いことを意味する。この場合、下層41のアモルファス化をさせるために酸素をかなり多く含有させている可能性がある。この場合、位相シフト膜4の全体膜厚を大幅に厚くする必要が生じ、好ましくない。なお、下層41をよりアモルファス化または微結晶化させる観点から、 I_{P1}/I_{avg} は、2.9以下であるとより好ましく、2.8以下であるとさらに好ましい。

[0067] また、上記の回折強度の条件を満たしたうえで、下層41において、X線回折プロファイルを取得し、回折角度 2θ が35度から45度の範囲内での回折強度の最大値を I_{P2} 、回折角度 2θ が55度から65度の範囲内での回折強度の平均値を I_{avg} としたとき、 I_{P2}/I_{avg} が1.0以上6.0以下であることが好ましい。 I_{P2}/I_{avg} が6.0よりも大きいことは、回折角度 2θ が65度から75度の範囲内での回折強度の最大値 I_{P2} が大きいことを意味する。この場合、下層41の結晶性が高くなっており、微結晶構造にはなっていない。また、 I_{P2}/I_{avg} が1.0以下であることは、 I_{P2} がバックグラウンドレベルよりも低いことを意味する。この場合、下層41のアモルファス化をさせるために酸素をかなり多く含有させている可能性がある。この場合、位相シフト膜4の全体膜厚を大幅に厚くする必要が生じてしまう。

[0068] また、下層41は、窒素および酸素を含有している。下層41が酸素を含有させず窒素のみを含有させた場合、下層41のアモルファス化や微結晶化をさせることが難しく、上記の I_{P1}/I_{avg} の範囲を満たすことは難しい。また、下層41が窒素を含有させず酸素のみを含有させた場合、下層41のアモルファス化や微結晶化をさせて、 I_{P1}/I_{avg} の範囲を満たすことは可能である。しかし、その場合、下層41に多くの酸素を含有させる必要が生じる。この場合、位相シフト膜4の全体膜厚を大幅に厚く

する必要が生じてしまう。

[0069] 一方、後述の通り、下層41はスパッタリング法で成膜される。しかし、成膜された薄膜が同じ組成であっても、その薄膜を成膜するとき用いるスパッタ装置の構成、成膜時のスパッタ室内の雰囲気などの条件によって、その薄膜の結晶性は変わることがある。このため、下層41を成膜するとき使用するスパッタ装置で、下層41への適用を試みる薄膜を成膜し、その薄膜のX線回折プロファイルを取得し、 I_{P1}/I_{avg} が上記の範囲内にあるかを検証することを行って、下層41の成膜条件を選定することが好ましい。

[0070] 下層41を微結晶化またはアモルファス化させることにより、ドライエッチングでパターンを形成したときの側壁のラインエッジラフネスを低減することができる。また、下層41の結晶性が高くなると、下層41の表面粗さが大きくなる。下層41の表面粗さは最表層に反映されてしまうため、下層41の表面粗さが大きくなると、位相シフト膜4の表面粗さが大きくなる。位相シフト膜4の表面粗さが大きいと、マスクブランクの欠陥検査装置で欠陥検査を行ったときに、欠陥が存在しない部分が欠陥として誤って検出される、いわゆる疑似欠陥が増加してしまう。位相シフト膜4の下層41に窒素および酸素を含有させることで、この疑似欠陥の発生を抑制することができる。

[0071] 本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4の下層41として、所定の材料を用いることにより、相対反射率が所定の範囲の位相シフトパターン4aを得ることができる。本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4の下層41の材料として、所定の材料を用いることにより、位相シフト膜4のEUV光に対する絶対反射率を所定の範囲にすることができる。また、本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4は、所定の位相差（開口部の多層反射膜2（保護膜3付きの多層反射膜2を含む）からの反射光と位相シフトパターン4aからの反射光との位相差）を得るための膜厚を薄くすることができる。そのため、反射型マスク20

0において、位相シフトパターン4 aによって生じるシャドーイング効果をより低減することができる。また、本実施形態の反射型マスクブランク100から製造された反射型マスク200を用いることにより、半導体デバイスの製造の際のスループットを向上することができる。

[0072] 下層41におけるルテニウムの含有量は、30原子%以上であることが好ましく、35原子%以上であるとより好ましく、40原子%以上であることがさらに好ましい。また、下層41におけるルテニウムの含有量は、95原子%以下であることが好ましく、90原子%以下であるとより好ましく、80原子%以下であるとさらに好ましい。そして、下層41は、ルテニウム(Ru)以外の金属元素を含有してもよい。この金属元素としては、クロム(Cr)やイリジウム(Ir)などがあり、特にクロム(Cr)がエッチングレートや結晶性の観点で好ましい。下層41におけるルテニウム(Ru)以外の金属元素を含有する場合、この金属元素の含有量は、5原子%以上であると好ましく、10原子%以上であるとより好ましい。また、下層41におけるルテニウム(Ru)以外の金属元素の含有量は、40原子%以下であると好ましく、30原子%以下であるとより好ましい。この金属元素の含有量が上記の組成範囲であることにより、所定の反射率および位相差を有する位相シフト膜4の下層41を得ることができる。なお、下層41に最も多く含有される金属元素は、ルテニウムであることが好ましい。

[0073] 下層41は、酸素の含有量よりも窒素の含有量の方がよいことが好ましい。この条件を満たしたうえで、下層41における酸素の含有量は、2原子%以上であると好ましく、5原子%以上であるとより好ましい。また、下層41における酸素の含有量は、30原子%以下であると好ましく、20原子%以下であるとより好ましい。同様に、下層41における窒素の含有量は、5原子%以上であると好ましく、10原子%以上であるとより好ましい。また、下層41における窒素の含有量は、50原子%以下であると好ましく、40原子%以下であるとより好ましい。窒素および酸素が上記の組成範囲であることにより、下層41の結晶構造のアモルファス化や微結晶化がより促進

されやすくなる。

- [0074] 本明細書では、ルテニウム (Ru)、窒素 (N) および酸素 (O) を含む下層 4 1 の材料のことを、RuNO 系材料という場合がある。また、ルテニウム (Ru)、クロム (Cr)、窒素 (N) および酸素 (O) を含む下層 4 1 の材料のことを、RuCrNO 系材料という場合がある。なお、後述する最上層 4 2 の材料もルテニウム (Ru) を含むので、本実施形態の下層 4 1 および最上層 4 2 の材料を総称して Ru 系材料という場合がある。
- [0075] 本実施形態の反射型マスクブランク 100 の位相シフト膜 4 において、ルテニウム含有層である下層 4 1 中の含有量が最も多い元素は、ルテニウム (Ru) であることが好ましい。
- [0076] Ru の EUV 光に対する屈折率 n は、 $n = 0.886$ (消衰係数 $k = 0.017$) であり、高反射率の位相シフト膜 4 の材料として好ましい。したがって、位相シフト膜 4 の下層 4 1 中の含有量が最も多い元素が、Ru であることにより、EUV 光に対する高反射率の位相シフト膜 4 を得ることができる。
- [0077] Ru に Cr を添加した二元系の材料は、従来材料である RuTa と比べて、加工特性に優れている。Ta は酸化されると塩素系ガスおよび酸素ガスでエッチングが困難である。
- [0078] 位相シフト膜 4 の下層 4 1 の材料 (所定の RuNO 系材料または RuCrNO 系材料) は、屈折率および消衰係数に大きく影響を与えない範囲で、ルテニウム (Ru)、窒素 (N)、および酸素 (O) (およびクロム (Cr)) 以外の元素を含むことができる。下層 4 1 の材料は、例えば、炭素 (C) またはホウ素 (B) 等の元素を含むことができる。炭素 (C) およびホウ素 (B) 等については、下層 4 1 の安定化等のために、屈折率 n および消衰係数 k に大きく影響を与えない範囲で、下層 4 1 の材料に添加することができる。位相シフト膜 4 の下層 4 1 の材料が、Ru、N、および O (および Cr) と、それ以外の元素とを含む場合において、上記それ以外の元素の含有量は、10 原子%以下が好ましく、5 原子%以下であることがより好ましい。

- [0079] 本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4は、最上層42を含む。最上層42は、ルテニウム(Ru)を含有する材料で形成されていることが好ましい。位相シフト膜4をドライエッチングでパターンングするときに、同じエッチングガスを用いることができる。最上層42は、酸素を含有することが好ましい。Ru系化合物に、酸素が含まれることにより、結晶構造をよりアモルファスにすることができる。最上層42は、ルテニウム(Ru)以外の金属元素を含有してもよい。この金属元素としては、クロム(Cr)やイリジウム(Ir)などがあり、特にクロム(Cr)がエッチングレートや結晶性の観点で好ましい。最上層42についても同様に、結晶構造は、アモルファスまたは微結晶であることが好ましい。最上層42がルテニウム(Ru)、クロム(Cr)および酸素(O)を含む材料で形成される場合、ルテニウム(Ru)、クロム(Cr)および酸素(O)の合計含有量が70原子%以上であることが好ましく、80原子%以上であるとより好ましく、90原子%以上であるとさらに好ましい。ルテニウム(Ru)、クロム(Cr)および酸素(O)を含む最上層42の材料のことを、RuCrO系材料という場合がある。
- [0080] 本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4の最上層42の材料について更に説明する。
- [0081] 本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4において、最上層42中の含有量が最も多い元素が酸素(O)であることが好ましい。
- [0082] 位相シフト膜4の最上層42は、反射型マスク200の最表層になるので、大気に接触することになる。反射型マスク200の位相シフト膜4の最上層42中の含有量が最も多い元素が酸素(O)であることにより、最表層の酸化による光学特性の変化を抑制できるので、反射型マスク200の位相シフト膜4の位相差および反射率の経時変化を抑制できる。
- [0083] 最上層42のルテニウム(Ru)の含有量は、2原子%以上48原子%以下であることが好ましく、4原子%以上46原子%以下であることがより好ましい。また、最上層42のクロム(Cr)の含有量は、2原子%以上48

原子%以下であることが好ましく、4原子%以上46原子%以下であることがより好ましい。さらに、最上層42の酸素(O)の含有量は、40原子%以上75原子%以下であることが好ましく、45原子%以上70原子%以下であることがより好ましい。Ru、CrおよびOが上記の組成範囲であることにより、EUV光(例えば波長13.5nmのEUV光)およびDUV光(例えば波長193nmのDUV光)の両方に対して、反射防止膜としての機能を有することができる。

[0084] 下層41と比べて、最上層42におけるクロム(Cr)の含有量(原子%)が比較的多いことにより、最上層42の結晶性をより微結晶にすることができ、エッチングマスク膜6を除去するときのドライエッチング等の処理に対する耐性も高くすることができる。

[0085] 本実施形態の反射型マスクブランク100において、波長13.5nmの光に対する最上層42の屈折率 n は、波長13.5nmの光に対する下層41の屈折率 n よりも大きいことが好ましい。

[0086] 本実施形態の反射型マスクブランク100において、波長13.5nmの光に対する最上層42の屈折率 n が、波長13.5nmの光に対する下層41の屈折率 n よりも大きいことにより、最上層42が、波長13.5nmのEUV光に対する反射防止膜としての機能を有することができる。

[0087] 本実施形態の反射型マスクブランク100において、波長13.5nmの光に対する最上層42の屈折率 n は、0.94以下であることが好ましい。

[0088] 本実施形態の反射型マスクブランク100において、波長13.5nmの光に対する最上層42の屈折率 n が所定の範囲であることにより、波長13.5nmのEUV光に対する反射防止膜として、より適切な機能を有することができる。

[0089] 本実施形態の反射型マスクブランク100では、以下に説明するように、反射型マスク200の製造の際に、位相シフト膜4をドライエッチングでパターンニングするときに、パターン側壁形状の垂直性を高くすることができる。

- [0090] 本実施形態のように、位相シフト膜4の最上層42をRuCrO系材料で形成することで、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングに対する最上層42のエッチングレートを遅くすることができる。そのため、RuCrO系材料の最上層42よりも多層反射膜2側の層（例えば下層41）に対してオーバーエッチングを行った場合であっても、最上層42のエッジが丸まることを抑制することができる。
- [0091] 位相シフト膜4の位相差および反射率は、屈折率 n 、消衰係数 k および膜厚を変えることによって調整することが可能である。位相シフト膜4の膜厚は、60nm以下が好ましく、50nm以下がより好ましく、45nm以下が更に好ましい。位相シフト膜4の膜厚は、25nm以上が好ましい。なお、保護膜3を有する場合には、位相シフト膜4の位相差および反射率は、保護膜3の屈折率 n 、消衰係数 k および膜厚を考慮して調整することもできる。
- [0092] 上述の所定の材料の位相シフト膜4を構成する薄膜（例えば、下層41および最上層42）は、DCスパッタリング法およびRFスパッタリング法などのスパッタリング法、並びに酸素ガス等を用いた反応性スパッタリング法といった公知の方法で形成することができる。ターゲットは、RuとCrとの合金ターゲットを用いることができる。また、位相シフト膜4を構成する薄膜は、RuターゲットとCrターゲットとを用いるコースパッタリングで成膜することができる。
- [0093] 位相シフト膜4は、下層41および最上層42以外の層を更に含む多層膜であることができる。例えば、位相シフト膜4は、下層41と、保護膜3との間に、保護膜3とのエッチング選択性を高めるための層を更に含むことができる。また、位相シフト膜4は、最上層42と、下層41との間に、光学特性を高めるための層を更に含むことができる。なお、生産性の点から、位相シフト膜4の層の数はあまり多くないことが好ましい。そのため、本実施形態の位相シフト膜4は、下層41および最上層42の2層からなることが好ましい。ただし、本発明における位相シフト膜4は、少なくとも下層41

を含むものであればよく、上記の下層41を構成する材料を用いた単層構造で構成されていてもよい。

[0094] 位相シフト膜4の膜厚が設計値に対して多少変動（例えば設計膜厚に対して±0.5%の範囲）した場合でも、位相差については、面間の位相差ばらつきが所定の位相差±2度の範囲（例えば位相差が180度の場合には、180度±2度の範囲）、反射率については、面間の反射率ばらつきが所定の反射率±0.2%の範囲（例えば相対反射率が6%の場合には、6%±0.2%の範囲）であることが望まれる。位相シフト膜4を多層膜にした場合には、面間の位相差ばらつきおよび反射率ばらつきを所定の範囲にするための制御が容易になる。このように、位相シフト膜4を多層膜にすることによって、各層に様々な機能を付加させることが可能となる。

[0095] <<エッチングマスク膜6>>

位相シフト膜4の上に、または位相シフト膜4の表面に接して、エッチングマスク膜6を形成することができる。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に対する位相シフト膜4のエッチング選択比が高くなるような材料を用いる。ここで、「Aに対するBのエッチング選択比」とは、エッチングを行う必要がない層（マスクとなる層）であるAとエッチングを行う必要がある層であるBとのエッチングレートの比をいう。具体的には「Aに対するBのエッチング選択比=Bのエッチング速度/Aのエッチング速度」の式によって特定される。また、「選択比が高い」とは、比較対象に対して、上記定義の選択比の値が大きいことをいう。エッチングマスク膜6に対する位相シフト膜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。

[0096] 本実施形態におけるRu系材料で形成された位相シフト膜4は、酸素を含む塩素系ガス、または酸素ガスによるドライエッチングによりエッチングが可能である。エッチングマスク膜6に対するRu系材料の位相シフト膜4のエッチング選択比が高い材料としては、ケイ素（Si）若しくはケイ素化合物の材料を用いることができる。

[0097] エッチングマスク膜6に用いることのできるケイ素化合物としては、ケイ素(Si)と窒素(N)、酸素(O)、炭素(C)および水素(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、ケイ素もしくはケイ素化合物に金属を含む金属ケイ素(金属シリサイド)または金属ケイ素化合物(金属シリサイド化合物)などの材料が挙げられる。金属ケイ素化合物としては、金属およびSiと、N、O、Cおよび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。

[0098] エッチングマスク膜6の膜厚は、転写パターンを精度よく位相シフト膜4に形成するエッチングマスクとしての機能を得る観点から、2nm以上であることが望ましい。また、エッチングマスク膜6の膜厚は、レジスト膜8の膜厚を薄くする観点から、15nm以下であることが望ましい。

[0099] <<導電膜5>>

基板1の第2主面(裏側表面)側(多層反射膜2形成面の反対側)には、一般的に、静電チャック用の導電膜5が形成される。静電チャック用の導電膜5に求められる電気的特性(シート抵抗)は通常 $100\Omega/\square$ (Ω/Square)以下である。導電膜5の形成方法は、例えばマグネトロンスパッタリング法またはイオンビームスパッタリング法により、クロム(Cr)およびタンタル(Ta)等の金属および合金のターゲットを使用して形成することができる。

[0100] 導電膜5のクロム(Cr)を含む材料は、Crを含有し、更にホウ素(B)、窒素(N)、酸素(O)、および炭素(C)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。

[0101] 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、またはこれらのいずれかにホウ素、窒素、酸素およ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。

[0102] 導電膜5の厚さは、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。導電膜5の厚さは、通常10nmから200nmである。また、この導電膜5はマスクブランク100の第2主面側の応力調整も兼ね備えて

いる。すなわち、導電膜5は、第1主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ている。

[0103] <反射型マスク200およびその製造方法>

本実施形態は、基板1の主表面上に、多層反射膜2および転写パターンが形成された位相シフト膜4をこの順に備える反射型マスク200である。転写パターンが形成された位相シフト膜4（位相シフトパターン4a）は、上述の本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4と同様の位相シフト膜4である。上述の本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4をパターニングすることにより、位相シフトパターン4a（転写パターン）を形成することができる。位相シフト膜4のパターニングは、所定のドライエッチングガスによって、行うことができる。反射型マスク200の位相シフトパターン4aは、EUV光を吸収し、また一部のEUV光を開口部（位相シフトパターン4aが形成されていない部分）とは所定の位相差で反射することができる。前記所定のドライエッチングガスは、塩素系ガスおよび酸素ガスの混合ガス、および酸素ガスなどを使用することができる。位相シフト膜4をパターニングするために、必要に応じて位相シフト膜4の上にエッチングマスク膜6を設けることができる。その場合、エッチングマスクパターン6aをマスクにして、位相シフト膜4をドライエッチングして位相シフトパターン4aを形成することができる。

[0104] 本実施形態の反射型マスクブランク100を使用して、反射型マスク200を製造する方法について説明する。ここでは概要説明のみを行い、後に実施例において図面を参照しながら詳細に説明する。また、図2に示すような、エッチングマスク膜6を有する反射型マスクブランク100を使用する例について説明する。

[0105] 反射型マスクブランク100を準備して、その第1主面のエッチングマスク膜6の上に、レジスト膜8を形成する（反射型マスクブランク100としてレジスト膜8を備えている場合は不要）。このレジスト膜8に所望のパタ

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 8 a を形成する。

[0106] 次に、このレジストパターン 8 a をマスクとしてエッチングマスク膜 6 をエッチングして、エッチングマスクパターン 6 a を形成する。次に、レジストパターン 8 a をアッシングやレジスト剥離液などで除去する。このエッチングマスクパターン 6 a をマスクとして、位相シフト膜 4 をエッチングして位相シフトパターン 4 a を形成する。次に、エッチングマスクパターン 6 a を除去することにより、位相シフトパターン 4 a が形成される。最後に、酸性やアルカリ性の水溶液を用いたウェット洗浄を行う。

[0107] 位相シフト膜 4 の材料が、Ru 系材料なので、位相シフト膜 4 のエッチングガスとしては、酸素を含む塩素系ガス、または酸素ガスが用いられる。このエッチングガスを用いる場合、保護膜 3 がケイ素（Si）、またはケイ素（Si）および酸素（O）を含む材料からなることにより、位相シフト膜 4 のエッチングの際に、保護膜 3 の表面に荒れが生じることを防止することができる。

[0108] 以上の工程により、シャドーイング効果が少なく、且つ側壁ラフネスの少ない高精度で微細な位相シフトパターン 4 a を有する反射型マスク 200 を得ることができる。

[0109] <半導体デバイスの製造方法>

本実施形態は、上述の反射型マスク 200 を用いることを含む、半導体デバイスの製造方法である。本実施形態の反射型マスク 200 を、EUV 光の露光光源を有する露光装置にセットし、被転写基板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ことにより、半導体デバイスを製造することができる。

[0110] 具体的には、上記本実施形態の反射型マスク 200 を使用して EUV 露光を行うことにより、半導体基板上に反射型マスク 200 の位相シフトパターン 4 a に基づく所望の転写パターンを形成することができる。また、反射型マスク 200 が、位相シフト膜の膜厚が変化した場合でも、位相シフト膜の

位相差および／または反射率の変化が小さい位相シフト膜を有する反射型マスク 200 なので、高い寸法精度で所望のパターンを半導体基板上に形成できる。また、位相シフトパターン 4 a が、側壁ラフネスの少ない微細で高精度なパターンであることも、高い寸法精度で所望のパターンを半導体基板上に形成するために有利である。このリソグラフィ工程に加え、被加工膜のエッチング、絶縁膜および導電膜の形成、ドーパントの導入、並びにアニールなど種々の工程を経ることで、所望の電子回路が形成された半導体デバイスを製造することができる。

- [0111] 本実施形態の反射型マスクブランク 100 は、位相シフト膜 4 が、ルテニウム、窒素および酸素を少なくとも含有するルテニウム含有層からなる下層 41 を含み、この下層 41 に対して X 線回折法の $I_n - P$ Plane 測定による分析を行って X 線回折プロファイルを取得し、回折角度 2θ が 65 度から 75 度の範囲内での回折強度の最大値を I_{P1} 、回折角度 2θ が 55 度から 65 度の範囲内での回折強度の平均値を I_{avg} としたとき、 I_{P1} / I_{avg} が 1.0 より大きく 3.0 より小さいことを特徴としている。これにより、位相シフト膜 4 における下層 41 の光学特性を満たしつつ、下層 41 の結晶性をより低減することができる（より微結晶化またはアモルファス化させることができる）位相シフト膜 4 を有する反射型マスクブランク 100 を提供することができる。その結果、本実施形態の反射型マスク 200 は、位相シフトパターン 4 a における下層パターン 41 a の側壁ラフネスが少なく、断面形状が安定している。そのため、本実施形態の反射型マスクブランク 100 を用いることにより、微細でかつ高精度の転写パターンを有する半導体デバイスを製造することができる。

実施例

- [0112] 以下、実施例について図面を参照しつつ説明する。本実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例において同様の構成要素については同一の符号を使用し、説明を簡略化若しくは省略する。

- [0113] [実施例 1]

実施例 1 として、図 2 に示す構造の反射型マスクブランク 100 を製造した。反射型マスクブランク 100 は、導電膜 5 と、基板 1 と、多層反射膜 2 と、保護膜 3 と、位相シフト膜 4 と、エッチングマスク膜 6 とを有する。実施例 1 の位相シフト膜 4 は、最上層 42 および下層 41 を有する。先ず、実施例 1 の反射型マスクブランク 100 の製造方法について説明する。

- [0114] 第 1 主面および第 2 主面の両主表面が研磨された 6025 サイズ（約 152 mm×152 mm×6.35 mm）の低熱膨張ガラス基板である $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 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、およびタッチ研磨加工工程よりなる研磨を行った。
- [0115] 次に、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系ガラス基板 1 の第 2 主面（裏側表面）に、CrN 膜からなる導電膜 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。導電膜 5 は、Cr ターゲットを用いて、アルゴン（Ar）ガスと窒素（ N_2 ）ガスの混合ガス雰囲気中で、20 nm の膜厚となるように成膜した。
- [0116] 次に、導電膜 5 が形成された側と反対側の基板 1 の主表面（第 1 主面）上に、多層反射膜 2 を形成した。基板 1 上に形成される多層反射膜 2 は、波長 13.5 nm の EUV 光に適した多層反射膜 2 とするために、モリブデン（Mo）とケイ素（Si）からなる周期多層反射膜とした。多層反射膜 2 は、Mo ターゲットと Si ターゲットを使用し、クリプトン（Kr）ガス雰囲気中でイオンビームスパッタリング法により基板 1 上に Mo 層および Si 層を交互に積層して形成した。先ず、Si 膜を 4.2 nm の膜厚で成膜し、続いて、Mo 膜を 2.8 nm 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、最後に Si 膜を 4.0 nm の膜厚で成膜し、多層反射膜 2 を形成した。
- [0117] 引き続き、Ar ガス雰囲気中で、 SiO_2 ターゲットを使用した RF スパッタリング法により、多層反射膜 2 の表面に SiO_2 膜からなる保護膜 3 を、2.6 nm の膜厚となるように成膜した。

[0118] 次に、DCマグネトロンスパッタリング法により、実施例1における位相シフト膜4の下層41として、ルテニウム(Ru)、クロム(Cr)、窒素(N)および酸素(O)からなる薄膜(RuCrNO膜)を形成した。下層41は、RuターゲットとCrターゲットを用いて、クリプトン(Kr)ガスと窒素(N₂)ガスと酸素ガス(O₂)の混合ガス雰囲気中で、33.5nmの膜厚になるように成膜した。成膜時のガス流量比は、Kr:N₂:O₂=12:8:1とした。また、Ruターゲットに対して1500Wの供給電力で、Crターゲットに対して500Wの供給電力でそれぞれ印加して成膜した。

[0119] 別の基板上に同様の手順で形成したRuCrNO膜に対し、膜の結晶構造をX線回折装置(XRD)によりX線回折法のIn-Plane測定による分析を行ってX線回折プロファイルを取得した。図4は、実施例1の下層に対応する材料を用いた位相シフト膜を、X線回折法のIn-Plane測定法で測定したときの、回折角度2θと回折強度との関係を示す図である。そして、この測定結果に基づいて、回折角度2θが65度から75度の範囲内での回折強度の最大値をI_{P1}、回折角度2θが55度から65度の範囲内での回折強度の平均値をI_{avg}としたとき、I_{P1}/I_{avg}が2.554であり、1.0より大きく3.0より小さいという条件を満たすものであった。

[0120] また、この測定結果に基づいて、回折角度2θが35度から45度の範囲内での回折強度の最大値をI_{P2}、回折角度2θが55度から65度の範囲内での回折強度の平均値をI_{avg}としたとき、I_{P2}/I_{avg}が4.180であり、1.0以上6.0以下の条件を満たすものであった。

また、別の基板上に実施例1の下層と同様の手順で形成したRuCrNO膜に対し、断面TEM(Transmission Electron Microscope)像を撮影したところ、そのRuCrNO膜の結晶状態に柱状構造はみられず、微結晶構造あるいはアモルファス構造となっていたことを確認できた。

[0121] 上記のように形成した実施例1の下層41 (RuCrNO膜) の波長13.5 nmにおける屈折率 n 、消衰係数(屈折率虚部) k は、それぞれ以下の通りであった。

RuCrNO膜: $n=0.894$ 、 $k=0.019$

[0122] 次に、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、位相シフト膜4の最上層42としてルテニウム(Ru)、クロム(Cr)および酸素(O)からなる薄膜(RuCrO膜)を形成した。最上層42は、RuターゲットとCrターゲットを用いて、クリプトン(Kr)ガスと酸素(O₂)ガスの混合ガス雰囲気中、8.5 nmの膜厚になるように、反応性スパッタリングにより成膜した。別の基板上に同様の手順で形成したRuCrO膜に対し、X線光電子分光法による分析を行ったところ、RuCrO膜の組成(原子比)は、Ru:Cr:O=18.1:29.5:52.4であった。

[0123] 別の基板上に上記の最上層42と同様の手順でRuCrO膜のみを形成した。そのRuCrO膜に対し、X線回折装置(XRD)によりX線回折法のIn-Plane測定による分析を行ったところ、RuCrO膜はアモルファス構造であることがわかった。

[0124] 上記のように形成した実施例1の最上層42 (RuCrO膜) の波長13.5 nmにおける屈折率 n 、消衰係数(屈折率虚部) k は、それぞれ以下の通りであった。

RuCrO膜: $n=0.931$ 、 $k=0.027$

[0125] 次に、位相シフト膜4の上に、Si₃N₄膜からなるエッチングマスク膜6を形成した。Si₃N₄膜は、Siターゲットを用いて、窒素ガス雰囲気中で、反応性スパッタリング法により、20 nmの膜厚となるように成膜した。以上の手順によって、実施例1の反射型マスクブランク100を製造した。

[0126] 次に、上記反射型マスクブランク100を用いて、実施例1の反射型マスク200を製造した。

[0127] 図3は、反射型マスクブランク100から反射型マスク200を作製する

工程を示す要部断面模式図である。まず、上述の実施例1の反射型マスクブランク100を用意した(図3(a))。

[0128] 反射型マスクブランク100のエッチングマスク膜6の上に、レジスト膜8を100nmの厚さで形成した(図3(b))。そして、このレジスト膜8に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8aを形成した(図3(c))。次に、レジストパターン8aをマスクにして、 CF_4 ガスを用いたドライエッチングをエッチングマスク膜6(Si_3N_4 膜)に対して行い、エッチングマスクパターン6aを形成した(図3(d))。その後、レジストパターン8aを酸素アッシングで剥離した。次に、エッチングマスクパターン6aをマスクにして、 Cl_2 ガスと O_2 ガスの混合ガスを用いたドライエッチングを位相シフト膜4のRuCrO膜(最上層42)とRuCrNO膜(下層41)に対して行い、下層パターン41aおよび最上層パターン42aを含む位相シフトパターン4aを形成した(図3(e))。

[0129] その後、エッチングマスクパターン6aを除去した。最後に純水(DIW)を用いたウェット洗浄を行って、実施例1の反射型マスク200を製造した(図3(f))。なお、必要に応じてウェット洗浄後にマスク欠陥検査を行い、マスク欠陥修正を適宜行うことができる。

[0130] 上記の最上層42および下層41を有する実施例1の位相シフト膜4(位相シフトパターン4a)の波長13.5nmにおける相対反射率は14.3%であった。また、位相シフト膜4の膜厚は43.0nmである。この膜厚は、位相シフト膜4をパターニングしたときの位相差が約220度に相当する膜厚である。

[0131] また、実施例1の反射型マスク200の製造に用いた反射型マスクブランク100において、位相シフト膜4の下層41は、 $I_{\text{P1}}/I_{\text{avg}}$ が1.0より大きく3.0より小さいという条件を満たすものであった。そのため、位相シフトパターン4aにおける下層パターン41aの側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していた。そのため、この位相シフトパターン4

aを有する反射型マスク200を用いて転写したレジストパターン8aは、LERおよび寸法の面内ばらつきが少ない、高い転写精度を持つものであった。加えて、位相シフト膜の相対反射率（保護膜3付き多層反射膜2の表面の反射率に対する反射率）は所定の範囲内であるため、十分な位相シフト効果が得られ、露光裕度や焦点裕度の高いEUV露光を行うことができた。

[0132] 実施例1で作製した反射型マスク200をEUVスキャナにセットし、半導体基板上に被加工膜とレジスト膜が形成されたウエハに対して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上にレジストパターンを形成した。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、絶縁膜および導電膜の形成、ドーパントの導入、並びに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デバイスを製造することができた。

[0133] [実施例2]

実施例2では、位相シフト膜4の下層41を除き、実施例1と同様の構造と方法で、反射型マスクブランク100、反射型マスク200を製造し、また、実施例1と同様の方法で半導体デバイスを製造した。

DCマグネトロンスパッタリング法により、実施例2における位相シフト膜4の下層41として、ルテニウム(Ru)、クロム(Cr)、窒素(N)および酸素(O)からなる薄膜(RuCrNO膜)を形成した。下層41は、RuターゲットとCrターゲットを用いて、クリプトン(Kr)ガスと窒素(N₂)ガスと酸素ガス(O₂)の混合ガス雰囲気中で、33.5nmの膜厚になるように成膜した。成膜時のガス流量比は、Kr:N₂:O₂=6:4:1とした。また、Ruターゲットに対して1500Wの供給電力で、Crターゲットに対して500Wの供給電力でそれぞれ印加して成膜した。

[0134] 別の基板上に同様の手順で形成したRuCrNO膜に対し、膜の結晶構造をX線回折装置(XRD)によりX線回折法のIn-Plane測定による分析を行ってX線回折プロファイルを取得した。図5は、実施例2の下層に対応する材料を用いた位相シフト膜を、X線回折法のIn-Plane測定

法で測定したときの、回折角度と回折強度との関係を示す図である。そして、この測定結果に基づいて、回折角度 2θ が 65° から 75° の範囲内での回折強度の最大値を I_{P1} 、回折角度 2θ が 55° から 65° の範囲内での回折強度の平均値を I_{avg} としたとき、 I_{P1}/I_{avg} が 1.712 であり、 1.0 より大きく 3.0 より小さいという条件を満たすものであった。

[0135] また、この測定結果に基づいて、回折角度 2θ が 35° から 45° の範囲内での回折強度の最大値を I_{P2} 、回折角度 2θ が 55° から 65° の範囲内での回折強度の平均値を I_{avg} としたとき、 I_{P2}/I_{avg} が 4.422 であり、 1.0 以上 6.0 以下の条件を満たすものであった。

また、別の基板上に実施例2の下層と同様の手順で形成した $RuCrNO$ 膜に対し、断面TEM像を撮影したところ、その $RuCrNO$ 膜の結晶状態に柱状構造はみられず、微結晶あるいはアモルファス構造となっていたことを確認できた。

[0136] 上記のように形成した実施例2の下層41 ($RuCrNO$ 膜) の波長 13.5 nm における屈折率 n 、消衰係数 (屈折率虚部) k は、それぞれ以下の通りであった。

$RuCrNO$ 膜: $n=0.899$ 、 $k=0.019$

[0137] 上記の最上層42および下層41を有する実施例2の位相シフト膜4 (位相シフトパターン4a) の波長 13.5 nm における相対反射率は 14.1% であった。また、位相シフト膜4の膜厚は 43.0 nm である。この膜厚は、位相シフト膜4をパターンニングしたときの位相差が約 220° に相当する膜厚である。

[0138] また、実施例2の反射型マスク200の製造に用いた反射型マスクブランク100において、位相シフト膜4の下層41は、 I_{P1}/I_{avg} が 1.0 より大きく 3.0 より小さいという条件を満たすものであった。そのため、位相シフトパターン4aにおける下層パターン41aの側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していた。そのため、この位相シフトパターン4

aを有する反射型マスク200を用いて転写したレジストパターン8aは、LERおよび寸法の面内ばらつきが少ない、高い転写精度を持つものであった。加えて、位相シフト膜の相対反射率（保護膜3付き多層反射膜2の表面の反射率に対する反射率）は所定の範囲内であるため、十分な位相シフト効果が得られ、露光裕度や焦点裕度の高いEUV露光を行うことができた。

[0139] 実施例2で作製した反射型マスク200をEUVスキャナにセットし、半導体基板上に被加工膜とレジスト膜が形成されたウエハに対して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上にレジストパターンを形成した。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、絶縁膜および導電膜の形成、ドーパントの導入、並びに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デバイスを製造することができた。

[0140] [実施例3]

実施例3では、位相シフト膜4の下層41を除き、実施例1と同様の構造と方法で、反射型マスクブランク100、反射型マスク200を製造し、また、実施例1と同様の方法で半導体デバイスを製造した。

DCマグネトロンスパッタリング法により、実施例3における位相シフト膜4の下層41として、ルテニウム（Ru）、窒素（N）および酸素（O）からなる薄膜（RuNO膜）を形成した。下層41は、Ruターゲットを用いて、キセノン（Xe）ガスと窒素（N₂）ガスと酸素ガス（O₂）の混合ガス雰囲気、29.5nmの膜厚になるように成膜した。成膜時のガス流量比は、Xe : N₂ : O₂ = 6 : 3 : 1とした。また、Ruターゲットに対して1500Wの供給電力で印加して成膜した。

[0141] 別の基板上に同様の手順で形成したRuNO膜に対し、膜の結晶構造をX線回折装置（XRD）によりX線回折法のIn-Plane測定による分析を行ってX線回折プロファイルを取得した。図6は、実施例3の下層に対応する材料を用いた位相シフト膜を、X線回折法のIn-Plane測定法で測定したときの、回折角度と回折強度との関係を示す図である。そして、こ

の測定結果に基づいて、回折角度 2θ が 65° から 75° の範囲内での回折強度の最大値を I_{P1} 、回折角度 2θ が 55° から 65° の範囲内での回折強度の平均値を I_{avg} としたとき、 I_{P1}/I_{avg} が 1.749 であり、 1.0 より大きく 3.0 より小さいという条件を満たすものであった。

- [0142] また、この測定結果に基づいて、回折角度 2θ が 35° から 45° の範囲内での回折強度の最大値を I_{P2} 、回折角度 2θ が 55° から 65° の範囲内での回折強度の平均値を I_{avg} としたとき、 I_{P2}/I_{avg} が 5.888 であり、 1.0 以上 6.0 以下の条件を満たすものであった。

また、別の基板上に実施例 3 と同様の手順で形成した RuNO 膜に対し、断面 TEM 像を撮影したところ、その RuNO 膜の結晶状態に柱状構造はみられず、微結晶構造あるいはアモルファスとなっていたことを確認できた。

- [0143] 上記のように形成した実施例 3 の下層 41 (RuNO 膜) の波長 13.5 nm における屈折率 n 、消衰係数 (屈折率虚部) k は、それぞれ以下の通りであった。

RuNO 膜: $n=0.896$ 、 $k=0.015$

- [0144] 上記の最上層 42 および下層 41 を有する実施例 3 の位相シフト膜 4 (位相シフトパターン 4a) の波長 13.5 nm における相対反射率は 17.0% であった。また、位相シフト膜 4 の膜厚は 38 nm である。この膜厚は、位相シフト膜 4 をパターンニングしたときの位相差が約 220° に相当する膜厚である。

- [0145] また、実施例 3 の反射型マスク 200 の製造に用いた反射型マスクブランク 100 において、位相シフト膜 4 の下層 41 は、 I_{P1}/I_{avg} が 1.0 より大きく 3.0 より小さいという条件を満たすものであった。そのため、位相シフトパターン 4a における下層パターン 41a の側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していた。そのため、この位相シフトパターン 4a を有する反射型マスク 200 を用いて転写したレジストパターン 8a は、LER および寸法の面内ばらつきが少ない、高い転写精度を持つものであ

た。加えて、位相シフト膜の相対反射率（保護膜3付き多層反射膜2の表面の反射率に対する反射率）は所定の範囲内であるため、十分な位相シフト効果が得られ、露光裕度や焦点裕度の高いEUV露光を行うことができた。

[0146] 実施例3で作製した反射型マスク200をEUVスキャナにセットし、半導体基板上に被加工膜とレジスト膜が形成されたウエハに対して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上にレジストパターンを形成した。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、絶縁膜および導電膜の形成、ドーパントの導入、並びに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デバイスを製造することができた。

[0147] [比較例1]

比較例1では、位相シフト膜4の下層41を除き、実施例1と同様の構造と方法で、反射型マスクブランク100、反射型マスク200を製造し、また、実施例1と同様の方法で半導体デバイスを製造した。

DCマグネトロンスパッタリング法により、比較例1における位相シフト膜4の下層41として、ルテニウム(Ru)、クロム(Cr)、窒素(N)からなる薄膜(RuCrN膜)を形成した。下層41は、RuターゲットとCrターゲットを用いて、クリプトン(Kr)ガスと窒素(N₂)ガスの混合ガス雰囲気中で、33.5nmの膜厚になるように成膜した。成膜時のガス流量比は、Kr:N₂=4:3とした。また、Ruターゲットに対して1500Wの供給電力で、Crターゲットには500Wの供給電力でそれぞれ印加して成膜した。

[0148] 別の基板上に同様の手順で形成したRuCrN膜に対し、膜の結晶構造をX線回折装置(XRD)によりX線回折法のIn-Plane測定による分析を行ってX線回折プロファイルを取得した。図7は、比較例1の下層に対応する材料を用いた位相シフト膜を、X線回折法のIn-Plane測定法で測定したときの、回折角度と回折強度との関係を示す図である。そして、この測定結果に基づいて、回折角度2θが65度から75度の範囲内での回

折強度の最大値を I_{P1} 、回折角度 2θ が 55° から 65° の範囲内での回折強度の平均値を I_{avg} としたとき、 I_{P1}/I_{avg} が 3.046 であり、 1.0 より大きく 3.0 より小さいという条件を満たすものではなかった。

[0149] また、この測定結果に基づいて、回折角度 2θ が 35° から 45° の範囲内での回折強度の最大値を I_{P2} 、回折角度 2θ が 55° から 65° の範囲内での回折強度の平均値を I_{avg} としたとき、 I_{P2}/I_{avg} が 6.167 であり、 1.0 以上 6.0 以下の条件を満たすものではなかった。

また、別の基板上に比較例 1 と同様の手順で形成した RuCrN 膜に対し、断面 TEM 像を撮影したところ、薄膜の結晶状態に柱状構造がみられ、結晶構造となっていたことを確認できた。

[0150] 上記のように形成した比較例 1 の下層 41 (RuCrN 膜) の波長 13.5 nm における屈折率 n 、消衰係数 (屈折率虚部) k は、それぞれ以下の通りであった。

RuCrN 膜: $n=0.896$ 、 $k=0.020$

[0151] 上記の最上層 42 および下層 41 を有する比較例 1 の位相シフト膜 4 (位相シフトパターン 4a) の波長 13.5 nm における相対反射率は 14.4% であった。また、位相シフト膜 4 の膜厚は 43 nm である。この膜厚は、位相シフト膜 4 をパターンニングしたときの位相差が約 220° に相当する膜厚である。

[0152] また、比較例 1 の反射型マスク 200 の製造に用いた反射型マスクブランク 100 において、位相シフト膜 4 の下層 41 は、 I_{P1}/I_{avg} が 1.0 より大きく 3.0 より小さいという条件を満たすものではなかった。

そのため、実施例 1 と比較して、比較例 1 では、製造して得られた反射型マスク 200 の位相シフトパターン 4a における下層パターン 41a の側壁に段差が発生していた。そのため、この位相シフトパターン 4a を有する反射型マスク 200 を用いて転写したレジストパターン 8a は、LER および

寸法の面内ばらつきが大きく、転写精度はあまり高くなかった。

[0153] 実施例 1 の場合とは異なり、比較例 1 で作製した反射型マスク 200 を用いた場合には、所望の特性を有する半導体デバイスを製造することができなかった。

[0154] [比較例 2]

比較例 2 では、位相シフト膜 4 の下層 41 を除き、実施例 1 と同様の構造と方法で、反射型マスクブランク 100、反射型マスク 200 を製造し、また、実施例 1 と同様の方法で半導体デバイスを製造した。

DC マグネトロンスパッタリング法により、比較例 2 における位相シフト膜 4 の下層 41 として、ルテニウム (Ru)、窒素 (N) からなる薄膜 (RuN 膜) を形成した。下層 41 は、Ru ターゲットを用いて、キセノン (Xe) ガスと窒素 (N₂) ガスの混合ガス雰囲気、29.5 nm の膜厚になるように成膜した。成膜時のガス流量比は、Kr : N₂ : = 2 : 1 とした。また、Ru ターゲットに対して 1500 W のパワーの供給電力で印加して成膜した。

[0155] 別の基板上に同様の手順で形成した RuN 膜に対し、膜の結晶構造を X 線回折装置 (XRD) により X 線回折法の $I_n - P l a n e$ 測定による分析を行って X 線回折プロファイルを取得した。図 8 は、比較例 2 の下層に対応する材料を用いた位相シフト膜を、X 線回折法の $I_n - P l a n e$ 測定法で測定したときの、回折角度 2θ と回折強度との関係を示す図である。そして、この測定結果に基づいて、回折角度 2θ が 65 度から 75 度の範囲内での回折強度の最大値を I_{P1} 、回折角度 2θ が 55 度から 65 度の範囲内での回折強度の平均値を I_{avg} としたとき、 I_{P1} / I_{avg} が 5.361 であり、1.0 より大きく 3.0 より小さいという条件を満たすものではなかった。

[0156] また、この測定結果に基づいて、回折角度 2θ が 35 度から 45 度の範囲内での回折強度の最大値を I_{P2} 、回折角度 2θ が 55 度から 65 度の範囲内での回折強度の平均値を I_{avg} としたとき、 I_{P2} / I_{avg}

が14.658であり、1.0以上6.0以下の条件を満たすものではなかった。

また、別の基板上に比較例2と同様の手順で形成したRuN膜に対し、断面TEM像を撮影したところ、薄膜の結晶状態に柱状構造がみられ、結晶構造となっていたことを確認できた。

[0157] 上記のように形成した比較例2の下層41（RuN膜）の波長13.5nmにおける屈折率 n 、消衰係数（屈折率虚部） k は、それぞれ以下の通りであった。

RuN膜： $n=0.888$ 、 $k=0.017$

[0158] 上記の最上層42および下層41を有する比較例2の位相シフト膜4（位相シフトパターン4a）の波長13.5nmにおける相対反射率は17.4%であった。また、位相シフト膜4の膜厚は38nmである。この膜厚は、位相シフト膜4をパターニングしたときの位相差が約220度に相当する膜厚である。

[0159] また、比較例2の反射型マスク200の製造に用いた反射型マスクブランク100において、位相シフト膜4の下層41は、 I_{P1}/I_{avg} が1.0より大きく3.0より小さいという条件を満たすものではなかった。

そのため、実施例1と比較して、比較例2では、製造して得られた反射型マスク200の位相シフトパターン4aにおける下層パターン41aの側壁に段差が発生していた。そのため、この位相シフトパターン4aを有する反射型マスク200を用いて転写したレジストパターン8aは、LERおよび寸法の面内ばらつきが大きく、転写精度はあまり高くなかった。

[0160] 実施例1の場合とは異なり、比較例2で作製した反射型マスク200を用いた場合には、所望の特性を有する半導体デバイスを製造することができなかった。

符号の説明

- [0161] 1 基板
2 多層反射膜

- 3 保護膜
- 4 位相シフト膜（パターン形成用の薄膜）
- 4 a 位相シフトパターン（転写パターンが形成された薄膜）
- 5 導電膜
- 6 エッチングマスク膜
- 6 a エッチングマスクパターン
- 8 レジスト膜
- 8 a レジストパターン
- 4 1 下層
- 4 1 a 下層パターン
- 4 2 最上層
- 4 2 a 最上層パターン
- 1 0 0 反射型マスクブランク
- 2 0 0 反射型マスク