

明 細 書

発明の名称：

反射型マスクブランク、反射型マスク、及び半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置の製造などに使用される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、反射型マスク、及びその反射型マスクを用いた半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置製造における露光装置の光源の種類は、波長436nmのg線、同365nmのi線、同248nmのKrFレーザ、同193nmのArFレーザと、波長を徐々に短くしながら進化している。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）を用いたEUVリソグラフィが開発されている。EUVリソグラフィでは、EUV光に対して透明な材料が少ないことから、反射型のマスクが用いられる。反射型マスクは、低熱膨張基板上に露光光を反射するための多層反射膜を有する。反射型マスクは、当該多層反射膜を保護するための保護膜の上に、所望の転写用パターンが形成されたマスク構造を基本構造としている。また、転写用パターンの構成から、代表的な反射型マスクとして、バイナリー型反射マスクと、位相シフト型反射マスク（ハーフトーン位相シフト型反射マスク）とがある。バイナリー型反射マスクの転写用パターンは、EUV光を十分吸収する比較的厚い吸収体パターンからなる。位相シフト型反射マスクの転写用パターンは、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ほぼ位相が反転（約180°の位相反転）した反射光を発生させる比較的薄い吸収体パターンからなる。位相シフト型反射マスク（ハーフトーン位相シフト型反射マスク）は、透過型光位相シフトマスクと同様に、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向上効果がある。また、

位相シフト型反射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] E U Vリソグラフィでは、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。反射型マスクに対してE U V光を斜めから入射させることにより、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、反射マスク基板垂直面に対して 6° とすることが主流である。投影光学系の開口数（N A）の向上とともに 8° 程度のより斜入射となる角度にする方向で検討が進められている。

[0004] E U Vリソグラフィでは、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、転写形成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、転写形成されるパターンの寸法及び／又は位置が変わる。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。

[0005] このようなE U Vリソグラフィ用の反射型マスク及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及び2に開示されている。また、特許文献1には、シャドーイング効果が小さく、且つ位相シフト露光が可能で、十分な遮光率性能を持つ反射型マスクを提供することが記載されている。従来、E U Vリソグラフィ用の反射型マスクとして位相シフト型反射マスクを用いることで、バイナリー型反射マスクの場合よりも位相シフトパターンの膜厚を比較的薄くして、シャドーイング効果による転写精度の低下の抑制を図っている。

[0006] 特許文献3には、E U Vリソグラフィ用のマスクが記載されている。具体的には、特許文献3に記載のマスクは、基板と、該基板に施した多層コーティングと、該多層コーティングに施し吸収体材料を有するマスク構造とを備える。特許文献3には、該マスク構造は、 100 nm 未満の最大厚さを有す

ることが記載されている。

- [0007] 特許文献4には、極紫外線（EUV）マスクブランクを製造する方法が記載されている。具体的には、特許文献4に記載の方法は、基板を設けることと、前記基板上に複数の反射層の積層体を形成することと、前記複数の反射層の積層体上にキャッピング層を形成することと、前記キャッピング層上に吸収層を形成することを含むことが記載されている。また、特許文献4には、前記吸収層が、少なくとも2つの異なる吸収材料の合金を含むことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2009-212220号公報
特許文献2：特開2004-39884号公報
特許文献3：特表2013-532381号公報
特許文献4：特表2019-527382号公報

発明の開示

- [0009] EUVリソグラフィでは、反射型マスクに形成された転写用パターンを用いて、被転写基板（半導体基板）上に形成されているレジスト層に、レジスト転写パターンを転写する。レジスト転写パターンを用いて半導体装置に所定の微細回路を形成する。
- [0010] 半導体装置の電気特性性能を高め、集積度を向上し、及びチップサイズを低減するために、転写パターンをより微細にすること、すなわち、転写パターンの寸法をより小さくすること、及び転写パターンの位置精度を高めることが求められている。そのため、EUVリソグラフィには、従来よりも一段高い高精度の微細寸法の転写パターンを転写するための転写性能が求められている。現在では、hp16nm（half pitch 16nm）世代対応の超微細高精度の転写パターン形成が要求されている。このような要求に対し、反射型マスクに形成された転写用パターンも、更なる微細化が求められている。また、EUV露光の際のシャドーイング効果を小さくするため

に、反射型マスクの転写用パターンを構成する薄膜には、更なる薄膜化が求められている。具体的には、反射型マスクの吸収体膜（位相シフト膜）の膜厚を50 nm以下とすることが要求されている。

[0011] さらに、上記の転写パターンの微細化と共に、転写パターンのパターン形状も多様化している。そのため、反射型マスクには、多様化したパターン形状に対応可能な転写用パターンを形成するための吸収体膜が求められている。

[0012] また、半導体装置を低コストで製造するためには、EUVリソグラフィのEUV露光を、高いスループットで行うことができることが求められている。

[0013] 特許文献1及び2に開示されているように、従来から反射型マスクブランクの吸収体膜（位相シフト膜）を形成する材料としてTaが用いられてきた。しかし、EUV光（例えば、波長13.5 nm）におけるTaの屈折率（ n ）が約0.943であるため、その位相シフト効果を利用しても、Taのみで形成される吸収体膜（位相シフト膜）の薄膜化は60 nmが限界である。より薄膜化を行うためには、例えば、バイナリー型反射型マスクブランクの吸収体膜としては、消衰係数（ k ）が高い（吸収効果が高い）金属材料を用いることができる。例えば、特許文献3及び特許文献4には、波長13.5 nmにおける消衰係数（ k ）が大きい金属材料として、白金（Pt）及びイリジウム（Ir）が記載されている。

[0014] しかしながら、吸収体膜の消衰係数（ k ）が高いだけでは、反射型マスクの吸収体膜の薄膜化の要求は満たせても、被転写基板上に形成される転写パターンのパターン形状の多様化に対応することは困難であることがわかった。更に、EUV露光を高いスループットで行うという要求を満たすことは困難であった。

[0015] 上記の点に鑑み、本発明は、被転写基板上に形成される多様化した微細なパターン形状の転写パターンを形成することが可能であり、かつEUV露光を高いスループットで行うことのできる転写用パターンを有する反射型マス

クを製造するための反射型マスクブランクを提供することを目的とする。

[0016] また、本発明は、被転写基板上に形成される多様化した微細なパターン形状の転写パターンを形成することが可能であり、かつEUV露光を高いスループットで行うことのできる転写用パターンを有する反射型マスクを提供することを目的とする。また、本発明は、被転写基板上に、多様化した微細なパターン形状を、高いスループットで形成することができる半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

[0017] 上記課題を解決するため、本発明の実施形態は以下の構成を有する。

[0018] (構成1)

本実施形態の構成1は、基板上に、多層反射膜及び吸収体膜をこの順で有する反射型マスクブランクであって、

波長13.5nmのEUV光に対する屈折率が0.95であり、かつ消衰係数が0.03である膜の評価関数の値を1として規格化したときに、前記吸収体膜は、前記吸収体膜の規格化した前記評価関数の値が1.015以上となるような屈折率及び消衰係数を有する材料を含み、

前記評価関数は、正規化画像対数勾配(NILS)と、所定のレジストの感光のための光強度の閾値との積であることを特徴とする反射型マスクブランクである。

[0019] (構成2)

本実施形態の構成2は、前記反射型マスクブランクが、Logic hp 16nm世代以降のラインアンドスペースを含む転写用パターンを有する反射型マスクを作製するために用いられることを特徴とする構成1の反射型マスクブランクである。

[0020] (構成3)

本実施形態の構成3は、前記吸収体膜の前記材料の波長13.5nmのEUV光に対する屈折率は0.86~0.95の範囲であり、前記吸収体膜の前記材料の波長13.5nmのEUV光に対する消衰係数は0.015~0.065の範囲であることを特徴とする構成1又は2の反射型マスクブラン

クである。

[0021] (構成4)

本実施形態の構成4は、前記吸収体膜の前記材料は、イリジウム(Ir)及びルテニウム(Ru)から選ばれる少なくとも1つを含むことを特徴とする構成1乃至3の何れかの反射型マスクブランクである。

[0022] (構成5)

本実施形態の構成5は、前記吸収体膜の前記材料は、イリジウム(Ir)と、ホウ素(B)、ケイ素(Si)、ルテニウム(Ru)、タンタル(Ta)及び酸素(O)から選ばれる少なくとも1つとを含むことを特徴とする構成1乃至3の何れかの反射型マスクブランクである。

[0023] (構成6)

本実施形態の構成6は、前記吸収体膜の前記材料は、白金(Pt)を含むことを特徴とする構成1乃至5の何れかの反射型マスクブランクである。

[0024] (構成7)

本実施形態の構成7は、前記吸収体膜の前記材料は、金(Au)を含むことを特徴とする構成1乃至5の何れかの反射型マスクブランクである。

[0025] (構成8)

本実施形態の構成8は、前記多層反射膜と前記吸収体膜との間に、保護膜を有し、

前記保護膜は、ルテニウム(Ru)又はケイ素(Si)を含む材料からなることを特徴とする構成1乃至7の何れかの反射型マスクブランクである。

[0026] (構成9)

本発明の構成9は、構成1乃至8の何れかの反射型マスクブランクの前記吸収体膜がパターンニングされた吸収体パターンを有することを特徴とする反射型マスクである。

[0027] (構成10)

本発明の構成10は、EUV光を発する露光光源を有する露光装置に、構成9に記載の反射型マスクをセットし、被転写基板上に形成されているレジ

スト層に転写パターンを転写する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法である。

[0028] 本発明の実施形態によれば、被転写基板上に形成される多様化した微細なパターン形状の転写パターンを形成することが可能であり、かつEUV露光を高いスループットで行うことのできる転写用パターンを有する反射型マスクを製造するための反射型マスクブランクを提供することができる。

[0029] また、本発明の実施形態によれば、被転写基板上に形成される多様化した微細なパターン形状の転写パターンを形成することが可能であり、かつEUV露光を高いスループットで行うことのできる転写用パターンを有する反射型マスクを提供することができる。また、本発明の実施形態によれば、被転写基板上に、多様化した微細なパターン形状を、高いスループットで形成することができる半導体装置の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]本発明の反射型マスクブランクの概略構成を説明するための要部断面模式図である。

[図2A-D]図2Aから図2Dは、反射型マスクブランクから反射型マスクを製作する工程を要部断面模式図にて示した工程図である。

[図3]実施例1-1のシミュレーションによって得られた規格化評価関数の値を示す図であって、反射型マスクが、hp16nmの垂直L/S（ラインアンドスペース）パターンを有し、保護膜（Cap膜）としてRuNb膜を用いた場合の、吸収体膜の屈折率（ n ）及び消衰係数（ k ）に対する規格化評価関数の値の分布を示す図である。

[図4]実施例1-2のシミュレーションによって得られた規格化評価関数の値を示す図であって、反射型マスクが、hp16nmの垂直L/Sパターンを有し、保護膜としてRuRh膜を用いた場合の、吸収体膜の屈折率（ n ）及び消衰係数（ k ）に対する規格化評価関数の値の分布を示す図である。

[図5]実施例1-1のシミュレーションによって得られた規格化評価関数の値を示す図であって、反射型マスクが、hp16nmの水平L/Sパターンを

有し、保護膜としてRuNb膜を用いた場合の、吸収体膜の屈折率（ n ）及び消衰係数（ k ）に対する規格化評価関数の値の分布を示す図である。

[図6]実施例1－2のシミュレーションによって得られた規格化評価関数の値を示す図であって、反射型マスクが、hp16nmの水平L／Sパターンをし、保護膜としてRuRh膜を用いた場合の、吸収体膜の屈折率（ n ）及び消衰係数（ k ）に対する規格化評価関数の値の分布を示す図である。

[図7]実施例1－1のシミュレーションによって得られた規格化評価関数の値を示す図であって、反射型マスクが、直径24nmのコンタクトホールのパターンを有し、保護膜としてRuNb膜を用いた場合の、吸収体膜の屈折率（ n ）及び消衰係数（ k ）に対する規格化評価関数の値の分布を示す図である。

[図8]図3及び図4に示す垂直L／Sパターンの規格化評価関数の値の分布を組み合わせた図であって、図3及び図4に示す規格化評価関数の値が両方とも1.015以上である場合（白色）と、それ以外の場合（黒色）に二値化した分布を示す図である。

[図9]図5及び図6に示す水平L／Sパターンの規格化評価関数の値の分布を組み合わせた図であって、図5及び図6に示す規格化評価関数の値が両方とも1.015以上である場合（白色）と、それ以外の場合（黒色）に二値化した分布を示す図である。

[図10]図7に示すコンタクトホールのパターンの規格化評価関数の値の分布を、評価関数の値が1.015以上である場合（白色）と、1.015未満である場合（黒色）に二値化した分布を示す図である。

[図11]図8～10に示す二値化した規格化評価関数の値の分布を組み合わせた図であって、図8～10に示す規格化評価関数の値がすべて1.015以上である場合（白色）と、それ以外の場合（黒色）との分布を示す図である。

発明を実施するための形態

[0031] 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、同一又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。

[0032] 図1に示すように、本実施形態の反射型マスクブランク100は、基板1の上に、多層反射膜2及び吸収体膜4をこの順で有する反射型マスクブランク100である。また、本実施形態の反射型マスクブランク100は、多層反射膜2と吸収体膜4との間に、保護膜3を有することができる。

[0033] 図2Dに示すように、本実施形態の反射型マスク200では、基板1上に、多層反射膜2及び吸収体膜パターン4aをこの順で有する。また、本実施形態の反射型マスク200は、多層反射膜2と吸収体膜パターン4aとの間、及び多層反射膜2の表面に、保護膜3を有することができる。

[0034] 本明細書において、「LOGIC hp16nm世代以降のL/S（ラインアンドスペース）パターン」とは、ハーフピッチ（hp）がhp16nm以下のL/S（ラインアンドスペース）パターンのことを意味する。

[0035] 本明細書において、「正規化画像対数勾配（NILS、Normalized Image Log Slope）」とは、下記の式1として示されるものをいう。なお、式1中、W（単位：nm）は、パターンサイズを示し、Iは光強度を示す。「 $I = I_{threshold}$ 」は、微分が、パターンサイズWのパターンのエッジに相当する場所（すなわち、光強度が後述する閾値（threshold）である場所）での所定の微分値であることを示す。なお、本明細書では、正規化画像対数勾配のことを、単に「NILS」という場合がある。

[0036] （式1）

[数1]

$$NILS = W \left. \frac{d \ln(I)}{dx} \right|_{I=I_{threshold}}$$

[0037] 正規化画像対数勾配（NILS）は、横軸を位置、縦軸を露光光の光強度の対数としたときの傾きの大きさを示す。すなわち、NILSが高いほど、

コントラストも高くなる。EUVリソグラフィでは、被転写基板上のレジスト層に所定の転写パターンを転写する。レジスト層のレジストは、露光光のドーズ量（光強度に時間をかけたもの）に応じて感光する。そのため、露光後のレジストを現像すると、コントラスト（NILS）が高いほど、転写パターンのパターンエッジの部分の形状の傾きは大きくなる。パターンエッジの部分の形状の傾きが大きい（急峻）場合には、露光光のドーズ量に対するパターンエッジの位置の依存が小さくなる。そのため、ドーズ量に変動があった場合でも、転写パターンの形状の変化が小さくなる。以上のことから、微細かつ高い精度の転写パターンを得るために、正規化画像対数勾配（NILS）が高いことが好ましい。また、正規化画像対数勾配（NILS）が高いほど、被転写基板上に形成される多様化した微細なパターン形状の転写パターンを形成することが可能であるといえる。

[0038] 正規化画像対数勾配（NILS）は、反射型マスク200の吸収体パターン4aの材料及び形状により異なる。露光工程において、反射型マスク200において露光光が反射されて被転写基板上に投影される反射露光光の光強度及びその分布は、反射型マスク200の吸収体パターン4aの材料及び形状に影響されるためである。より具体的には、正規化画像対数勾配（NILS）は、吸収体パターン4aの材料の屈折率（ n ）及び消衰係数（ k ）、吸収体パターン4aの膜厚などに依存する。したがって、所定の材料の吸収体パターン4aを有する反射型マスク200は、所定の正規化画像対数勾配（NILS）を有するといえる。また、反射型マスク200の中で、吸収体パターン4aの材料及び膜厚が、正規化画像対数勾配（NILS）に対して影響を与えるのであるから、吸収体膜4の材料及び膜厚に応じて、正規化画像対数勾配（NILS）を観念することができる。また、膜厚を最適化した場合、吸収体膜4の材料に応じて、正規化画像対数勾配（NILS）を観念することができる。そのため、本明細書では、所定の反射型マスク200を用いる露光工程における正規化画像対数勾配（NILS）のことを、（所定の材料の吸収体パターン4aを有する）反射型マスク200の正規化画像対数

勾配 (NILS)、又は (所定の材料の吸収体膜 4 を有する) 反射型マスク
ブランク 100 の正規化画像対数勾配 (NILS) という場合がある。

[0039] 本明細書において、「閾値」とは、所定の half pitch (本明細書では、単に「hp」と記載する場合がある。) のラインアンドスペースパターン (本明細書では、単に「L/S」と記載する場合がある。) のレジスト転写パターンを形成するための EUV 露光の際に、所定の hp でレジストが感光するための光強度のことをいう。例えば、縦軸を光強度、横軸を L/S の hp を示す形状のグラフ (エアリアルイメージ) において、「閾値」とは、所定の hp でレジストが感光する光強度のことをいう。具体的には、例えばレジストとしてネガ型感光性材料を用いる場合、所定の光強度で露光した後、現像をしたときに、閾値は、ネガ型感光性材料が完全に不溶となる光強度のことを意味する。閾値が高いほど、EUV 露光の際の露光光のドーズ量が少なくて済むため、EUV 露光工程のスループットが高くなる。したがって、EUV 露光工程のスループットを高くするためには、閾値は、高いことが好ましい。

[0040] 閾値は、被転写基板上のレジスト層の感光性及び転写パターンの形状 (具体的には、L/S の half pitch (hp)) により異なる。露光工程において、被転写基板上に転写される転写パターン (レジスト転写パターン) の形状は、反射型マスク 200 において露光光が反射されて被転写基板上に投影される反射露光光の光強度及びその分布に依存する。そして、反射露光光の光強度及びその分布は、反射型マスク 200 の吸収体パターン 4a の材料及び形状に影響される。より具体的には、閾値は、吸収体パターン 4a の材料の屈折率 (n) 及び消衰係数 (k)、吸収体パターン 4a の膜厚、及び L/S の hp などの吸収体パターン 4a の形状などにより異なることになる。したがって、反射型マスク 200 は、所定の閾値を有するといえる。また、同一の L/S の hp の場合には、反射型マスク 200 の中で、吸収体パターン 4a の材料及び膜厚が、閾値に対して影響を与えることになるから、吸収体膜 4 の材料及び膜厚に応じて、閾値を観念することができる。また

、膜厚を最適化した場合、吸収体膜4の材料に応じて、閾値を観念することができる。そのため、本明細書では、所定の反射型マスク200を用いる露光工程における閾値のことを、（所定の材料の吸収体パターン4aを有する）反射型マスク200の閾値、又は（所定の材料の吸収体膜4を有する）反射型マスクブランク100の閾値という場合がある。

[0041] 本明細書において、「評価関数」とは、正規化画像対数勾配（NILS）と、所定のレジストの感光のための光強度の閾値との積である。所定の材料の吸収体パターン4aを有する反射型マスク200の評価関数の値が大きいほど、被転写基板上に形成される多様化した微細なパターン形状の転写パターン（レジスト転写パターン）を形成することが可能であり、かつEUV露光を高いスループットで行うことができるといえる。

[0042] 本明細書において、「規格化評価関数」とは、波長13.5nmのEUV光に対する屈折率（ n ）が0.95であり、かつ消衰係数（ k ）が0.03である膜（本明細書では、「基準膜」という。）のパターン（基準膜パターン）を吸収体パターン4aとして用いた反射型マスク200の評価関数の値を1として、比較対象の膜の評価関数の値を規格化した、評価関数の値の割合のことを意味する。

[0043] 現在、反射型マスク200の吸収体膜4として、Taを含む膜、例えばTaBN膜及びTa₂N膜などが多く用いられている。TaBN膜及びTa₂N膜の屈折率（ n ）は0.95程度であり、消衰係数（ k ）は0.03程度である。そのため、規格化評価関数の値を算出する際の基準膜として、波長13.5nmのEUV光に対する屈折率（ n ）が0.95であり、かつ消衰係数（ k ）が0.03である膜を選択することとした。規格化評価関数の値は、この基準膜のパターン（基準膜パターン）を有する反射型マスク200の評価関数の値に対する、比較対象となる吸収体パターン4aを有する反射型マスク200の評価関数の値の比である。なお、上述のように、本来、評価関数の値は、所定の反射型マスク200を用いて、被転写基板上のレジスト層に転写パターンを転写する際に、正規化画像対数勾配（NILS）と光強度

の閾値との積として得られる値である。一方、転写パターンが同一のパターン形状の場合（すなわち、反射型マスク 200 の転写パターンが同一のパターン形状の場合）には、正規化画像対数勾配（NILS）及び閾値は、反射型マスク 200 の転写パターンを構成する吸収体膜 4 の材料の閾値として観念できる。したがって、評価関数の値も、吸収体膜 4 の材料に対して観念できることになる。そのため、本明細書では、所定の吸収体膜 4 の評価関数（又は規格化評価関数）の値、又は基準膜の評価関数の値のように記載する場合がある。同様に、（所定の材料の吸収体パターン 4 a を有する）反射型マスク 200 の評価関数（又は規格化評価関数）の値、又は（所定の材料の吸収体膜 4 を有する）反射型マスクブランク 100 の評価関数（又は規格化評価関数）の値という場合がある。

[0044] 上述のことから、本明細書では、基準膜のパターン（基準膜パターン）を吸収体パターン 4 a として用いた反射型マスク 200 の評価関数のことを、単に、基準膜の評価関数という場合がある。

[0045] 所定の材料の吸収体パターン 4 a を有する反射型マスク 200 の規格化評価関数の値が大きいほど、基準膜の吸収体パターン 4 a を有する反射型マスク 200 と比較して、被転写基板上に形成される多様化した微細なパターン形状の転写パターンを形成することが可能であり、かつ EUV 露光をより高いスループットで行うことができるといえる。

[0046] 本発明者らは、正規化画像対数勾配（NILS）、閾値及び膜厚の關係に着目して、パターン形状の多様化に対応可能な吸収体膜 4 の最適な屈折率（ n ）及び消衰係数（ k ）を見出し、本発明に至った。具体的には、上述の規格化評価関数の値が所定の範囲になるような吸収体膜 4 を選択するために、所定の屈折率（ n ）及び消衰係数（ k ）を有する材料を用いて吸収体膜 4 を形成することにより、被転写基板上に形成される多様化した微細なパターン形状の転写パターンを形成することが可能であり、かつ EUV 露光を高いスループットで行うことのできる転写パターンを有する反射型マスク 200 を製造することができることを見出し、本発明に至った。

- [0047] 次に、本発明の反射型マスクブランク 100 について説明する。
- [0048] 本実施形態は、基板 1 上に、多層反射膜 2 及び吸収体膜 4 をこの順で有する反射型マスクブランク 100 である。
- [0049] 本実施形態の反射型マスクブランク 100 の吸収体膜 4 は、吸収体膜 4 の規格化した評価関数（規格化評価関数）の値が 1.015 以上となるような屈折率及び消衰係数を有する材料を含む。なお、「吸収体膜 4 の規格化評価関数」とは、その吸収体膜 4 を用いて反射型マスクブランク 100 を製造し、さらに反射型マスク 200 を製造したときの、その反射型マスク 200 の露光工程における規格化評価関数のことを意味する。規格化の基準となる反射型マスク 200 と、規格化の対象となる反射型マスク 200 が同条件で露光工程に用いられる場合、両者の相違が吸収体膜 4（材料及び膜厚）のみである場合には、「吸収体膜 4 の規格化評価関数」という表現をしたとしても誤解を生じずに、吸収体膜 4 を特定することができる。
- [0050] 上述のように、評価関数は、正規化画像対数勾配（NILS）と、所定のレジストの感光のための光強度の閾値との積である。また、規格化評価関数の値は、基準膜の評価関数の値で規格化した評価関数の値である。なお、規格化評価関数の値の上限は、転写パターンの微細化の要求に応じて決定できる。現実的な吸収体膜 4 の材料の選択を可能にするために、規格化評価関数の値の上限は、2.0 以下であることが好ましく、1.7 以下であることがより好ましい。
- [0051] 規格化評価関数の値は、転写用パターンが、垂直 L/S（ラインアンドスペース）パターン、水平 L/S パターン、及びコンタクトホールパターンのいずれの場合も 1.015 以上であることが好ましい。その場合には、現在の主流である Ta 系吸収体膜 4 を用いた場合よりも露光性能が上回ると考えられる。
- [0052] なお、垂直 L/S パターンとは、反射型マスク 200 に対する入射光及び反射光を含む平面の法線が、L/S パターンのラインの方向と垂直になるように、反射型マスク 200 に入射光が入射する L/S パターンのことを意味

する。水平L/Sパターンとは、反射型マスク200に対する入射光及び反射光を含む平面の法線が、L/Sパターンのラインの方向と平行になるように、反射型マスク200に入射光が入射するL/Sパターンのことを意味する。

[0053] 本実施形態の反射型マスクブランク100は、LOGIC hp16nmのラインアンドスペースを含む転写パターンを有する反射型マスク200を製作するために、好ましく用いられる。本実施形態の反射型マスクブランク100を用いるならば、被転写基板上に形成される多様化した微細なパターン形状の転写パターンを形成することが可能であり、かつEUV露光を高いスループットで行うことのできる転写パターンを有する反射型マスク200を製造することができるためである。

[0054] 次に、本実施形態の反射型マスクブランク100を構成する膜について、具体的に説明する。

[0055] <反射型マスクブランク100の構成及びその製造方法>

図1は、本発明の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。同図に示されるように、反射型マスクブランク100は、基板1と、第1主面（表面）側に形成された露光光であるEUV光を反射する多層反射膜2と、当該多層反射膜2を保護するために設けられる保護膜3と、EUV光を吸収する吸収体膜4とを有し、これらがこの順で積層される。また、基板1の第2主面（裏面）側には、静電チャック用の裏面導電膜5が形成される。

[0056] また、上記反射型マスクブランク100は、裏面導電膜5が形成されていない構成を含む。更に、上記反射型マスクブランク100は、エッチングマスク膜の上にレジスト膜11を形成したレジスト膜付きマスクブランクの構成を含む。

[0057] 本明細書において、例えば、「基板1の上に形成された多層反射膜2」との記載は、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。また、本明細書において、例えば「膜Aが膜Bの上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。

[0058] 以下、反射型マスクブランク100の各構成について具体的に説明をする。

[0059] <<基板1>>

基板1は、EUV光による露光時の熱による吸収体パターン4a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。

[0060] 基板1の転写パターン（後述の吸収体膜4をパターニングしたものがこれを構成する）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、吸収体膜4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に静電チャックされる面であって、 $142 \text{ mm} \times 142 \text{ mm}$ の領域において、平坦度が $0.1 \mu\text{m}$ 以下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。

[0061] 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。転写用パターン（吸収体パターン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。

[0062] 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防止するために、高い剛性を有しているものが好ましい。特に、

65 GPa以上の高いヤング率を有しているものが好ましい。

[0063] <<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の構成となっている。

[0064] 一般的には、高屈折率材料である軽元素又はその化合物の薄膜（高屈折率層）と、低屈折率材料である重元素又はその化合物の薄膜（低屈折率層）とが交互に40から60周期程度積層された多層膜が、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、即ち多層反射膜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、そのままでよい。

[0065] 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、ボロン（B）、炭素（C）、窒素（N）、及び酸素（O）を含むSi化合物でもよい。Siを含む層を高屈折率層として使用することによって、EUV光の反射率に優れたEUVリソグラフィ用の反射型マスク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。S i 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 (M o)、ルテニウム (R u)、ロジウム (R h)、及び白金 (P t) から選ばれる金属単体、又はこれらの合金が用いられる。例えば波長 1 3 n m から 1 4 n m の E U V 光に対する多層反射膜 2 としては、好ましくは M o 膜と S i 膜を交互に 4 0 から 6 0 周期程度積層した M o / S i 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 (S i) で形成し、当該最上層 (S i) と R u 系保護膜 3 との間に、ケイ素と酸素とを含むケイ素酸化物層を形成するようにしてもよい。これにより、マスク洗浄耐性を向上させることができる。

[0066] このような多層反射膜 2 の単独での反射率は通常 6 5 % 以上であり、上限は通常 7 3 % である。なお、多層反射膜 2 の各構成層の膜厚及び周期は、露光波長により適宜選択すればよく、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及び低屈折率層はそれぞれ複数存在する。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 S i 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 S i (高屈折率層) の膜厚は、3 n m から 1 0 n m とすることができる。

[0067] 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 M o / S i 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 S i ターゲットを用いて厚さ 4 n m 程度の S i 膜を基板 1 上に成膜する。その後 M o ターゲットを用いて厚さ 3 n m 程度の M o 膜を成膜する。この S i 膜及び M o 膜を 1 周期として、4 0 から 6 0 周期積層して、多層反射膜 2 を形成する (最表面の層は S i 層とする)。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 (K r) 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。なお、多層反射膜 2 は、積層周期数の増加による反

射率の向上、及び工程数が増加することによるスループットの低下などの点から、40周期程度であることが好ましい。ただし、多層反射膜2の積層周期数は、40周期に限るものではなく、例えば60周期でも良い。60周期とした場合、40周期よりも工程数は増えるが、EUV光に対する反射率を高めることができる。

[0068] <<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と吸収体膜4との間に、保護膜3を有することが好ましい。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、反射型マスクブランク100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表面へのダメージを抑制することができる。そのため、保護膜3を形成することにより、EUV光に対する反射率特性が良好となる。

[0069] 保護膜3は、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及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の上に形成される。また、電子線（EB）を用いた吸収体パターン4aの黒欠陥修正の際の多層反射膜2の保護も兼ね備える。保護膜3は、エッチャント、及び洗浄液等に対して耐性を有する材料で形成される。ここで、図1では保護膜3が1層の場合を示しているが、3層以上の積層構造とすることもできる。例えば、最下層と最上層を、上記Ruを含有する物質からなる層とし、最下層と最上層との間に、Ru以外の金属、若しくは合金を介在させた保護膜3としても構わない。例えば、保護膜3は、ルテニウムを主成分として含む材料により構成されることもできる。すなわち、保護膜3の材料は、Ru金属単体でもよいし、Ruにチタン（Ti）、ニオブ（Nb）、Rh（ロジウム）、モリブデン（Mo）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）、ホウ素（B）、ランタン（La）、コバルト（Co）、及びレニウム（Re）などから選択される少なくとも1種の金属を含有したRu合金であってよく、窒素を含んでいても構わない。このような保護膜3は、特に、吸収体膜4を、塩素系ガス（Cl系ガス）のドライエッチングでパターンニングする場合

に有効である。保護膜3は、塩素系ガスを用いたドライエッチングにおける保護膜3に対する吸収体膜4のエッチング選択比（吸収体膜4のエッチング速度／保護膜3のエッチング速度）が1.5以上、好ましくは3以上となる材料で形成されることが好ましい。

[0070] 保護膜3の材料がRu合金の場合、Ru合金のRu含有量は50原子%以上100原子%未満、好ましくは80原子%以上100原子%未満、更に好ましくは95原子%以上100原子%未満である。特に、Ru合金のRu含有量が95原子%以上100原子%未満の場合は、保護膜3への多層反射膜2構成元素（ケイ素）の拡散を抑えつつ、EUV光の反射率を十分確保することができる。更に、この保護膜3の場合は、マスク洗浄耐性、吸収体膜4（具体的には、バッファ層42）をエッチング加工したときのエッチングストッパー機能、及び多層反射膜2の経時変化防止の保護膜3機能を兼ね備えることが可能となる。

[0071] 保護膜3の材料は、ケイ素（Si）を含む材料でもよい。ケイ素（Si）を含む材料は、例えば、ケイ素（Si）、酸化ケイ素（SiO、SiO₂、及びSi₃O₂等のSi_xO_y（x及びyは1以上の整数））、窒化ケイ素（SiN及びSi₃N₄等のSi_xN_y（x及びyは1以上の整数））、及び酸化窒化ケイ素（SiON等のSi_xO_yN_z（x、y及びzは1以上の整数））から選択される少なくとも1つの材料を含む。このような保護膜3は、特に、吸収体膜4を、酸素ガスを含む塩素系ガス（Cl系ガス）のドライエッチングでパターニングする場合に有効である。保護膜3は、酸素ガスを含む塩素系ガスを用いたドライエッチングにおける保護膜3に対する吸収体膜4のエッチング選択比（吸収体膜4のエッチング速度／保護膜3のエッチング速度）が1.5以上、好ましくは3以上となる材料で形成されることが好ましい。

[0072] 本実施形態の反射型マスクブランク100では、保護膜3が、ルテニウム（Ru）又はケイ素（Si）を含む材料からなることが好ましい。保護膜3が、ルテニウム（Ru）を含む材料（例えばRu単体Ru合金）により形成されることにより、多層反射膜2表面へのダメージを効果的に抑制すること

ができる。また、保護膜3がケイ素（Si）を含む材料により形成されることにより、吸収体膜4の材料の選択の自由度を大きくすることができる。

[0073] EUVリソグラフィでは、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リソグラフィでは、EUV露光によってマスクにカーボン膜が堆積したり、酸化膜が成長したり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反射型マスク200を半導体装置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反射型マスク200では、光リソグラフィ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。Tiを含有したRu系保護膜3を用いると、硫酸、硫酸過水（SPM）、アンモニア、アンモニア過水（APM）、OHラジカル洗浄水、又は濃度が10ppm以下のオゾン水などの洗浄液に対する洗浄耐性が特に高く、マスク洗浄耐性の要求を満たすことが可能となる。

[0074] このようなルテニウム（Ru）若しくはその合金、又はケイ素（Si）などにより構成される保護膜3の膜厚は、その保護膜3としての機能を果たすことができる限り特に制限されない。EUV光の反射率の観点から、保護膜3の膜厚は、好ましくは、1.0nmから8.0nm、より好ましくは、1.5nmから6.0nmである。

[0075] 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、スパッタリング法及びイオンビームスパッタリング法が挙げられる。

[0076] <<吸収体膜4>>

本実施形態の反射型マスクブランク100は、基板1上に、多層反射膜2及び吸収体膜4をこの順で有する。より具体的には、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又は保護膜3の上に、EUV光を吸収する吸収体膜4が形成される。吸収体膜4は、EUV光を吸収する機能を

有する。

[0077] 本実施形態の反射型マスクブランク 100 の吸収体膜 4 は、屈折率が 0.95 であり、かつ消衰係数が 0.03 である膜の評価関数の値を 1 として規格化したときに、吸収体膜 4 の規格化した評価関数（規格化評価関数）の値が 1.015 以上、好ましくは 1.03 以上、より好ましくは 1.05 以上となるような屈折率及び消衰係数を有する所定の材料を含む。本実施形態の反射型マスクブランク 100 の吸収体膜 4 は、所定の評価関数の値を有する所定の材料のみからなることができる。本実施形態の反射型マスクブランク 100 の吸収体膜 4 が所定の材料を含むことにより、従来の TaBN 膜及び TaN 膜などを材料とする吸収体膜 4 と比較して、被転写基板上に形成される多様化した微細なパターン形状の転写パターンを形成することが可能であり、かつ EUV 露光を高いスループットで行うことのできる転写パターンを有する反射型マスク 200 を製造するための反射型マスクブランク 100 を得ることができるといえる。

[0078] 上述のように、評価関数は、正規化画像対数勾配（NILS）と、所定のレジストの感光のための光強度の閾値との積である。なお、規格化評価関数の値の上限は、転写パターンの微細化の要求に応じて決定できる。現実的な吸収体膜 4 の材料の選択を可能にするために、規格化評価関数の値の上限は、2.0 以下であることが好ましく、1.7 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 では、吸収体膜 4 の材料の屈折率が 0.86～0.95 の範囲であり、吸収体膜 4 の材料の消衰係数は 0.015～0.065 の範囲であることが好ましい。吸収体膜 4 の材料の屈折率及び消衰係数が所定の範囲であることにより、吸収体膜 4 の規格化した評価関数の値が 1.015 以上となるような屈折率及び消衰係数を有する材料を比較的容易に得ることができる。

[0080] 規格化評価関数の値が 1.015 以上である領域に属する単体の材料として、Ag、Co、Pt、Au、Fe、Pd、Ir、W、Cr、Rh 及び Ru

などを挙げることができる。また、規格化評価関数の値が1.015以上となるように、Ag、Co、Pt、Au、Fe、Pd、Ir、W、Cr、Rh及びRuから選択される1以上含む合金、Ag、Co、Pt、Au、Fe、Pd、Ir、W、Cr、Rh若しくはRuの単体又は上記合金と、酸素(O)、窒素(N)、炭素(C)、ホウ素(B)及び水素(H)から選択される1以上の元素とを含有する材料を挙げることができる。したがって、これらの材料を用いて吸収体膜4を形成するならば、従来のTaBN膜及びTa₂N膜などを材料とする吸収体膜4と比較して、被転写基板上に形成される多様化した微細なパターン形状の転写パターンを形成することが可能であり、かつEUV露光を高いスループットで行うことのできる転写パターンを有する反射型マスク200を製造するための反射型マスクブランク100を得ることができるといえる。

- [0081] 規格化評価関数の値が1.015以上である具体的な材料としては、Ir、Pt及びIrTa合金（例えば、原子比 Ir:Ta=4:1）を挙げることができる。
- [0082] 本実施形態の反射型マスクブランク100は、吸収体膜4の材料は、イリジウム(Ir)及びルテニウム(Ru)から選ばれる少なくとも1つを含むことが好ましい。
- [0083] イリジウム(Ir)の屈折率は0.905であり、消衰係数は0.044である。また、ルテニウム(Ru)の屈折率は0.886であり、消衰係数は0.017である。そのため、吸収体膜4の材料がイリジウム(Ir)及びルテニウム(Ru)から選ばれる少なくとも1つを含むことにより、吸収体膜4の規格化した評価関数の値が1.015以上となるような屈折率及び消衰係数を有する材料を比較的容易に得ることができる。
- [0084] 本実施形態の反射型マスクブランク100の吸収体膜4の材料は、イリジウム(Ir)と、ホウ素(B)、ケイ素(Si)、ルテニウム(Ru)、タンタル(Ta)及び酸素(O)から選ばれる少なくとも1つとを含むことが好ましい。Ir単体を材料とする吸収体膜4の場合には、表面粗さが粗く、

エッチングが比較的容易ではないという問題がある。また、I r 薄膜は、成膜条件によって、屈折率（n）及び消衰係数（k）が変化するという問題もある。そのため、上述の元素を含むI r 合金又はI r 化合物を、吸収体膜4の材料として用いることが好ましい。

[0085] 本実施形態の反射型マスクブランク100は、吸収体膜4の材料は、白金（Pt）又は金（Au）を含むことが好ましい。

[0086] 白金（Pt）の屈折率は0.891であり、消衰係数は0.060である。また、金（Au）の屈折率は0.899であり、消衰係数は0.052である。そのため、吸収体膜4の材料が白金（Pt）又は金（Au）を含むことにより、吸収体膜4の規格化した評価関数の値が1.015以上となるような屈折率及び消衰係数を有する材料を比較的容易に得ることができる。また、白金（Pt）又は金（Au）は安定した金属であり、成膜後に屈折率及び消衰係数が変化しにくいいため、吸収体膜4の材料が白金（Pt）又は金（Au）を含むことが好ましい。

[0087] 吸収体膜4は、多層反射膜2又は保護膜3の表面に接して配置されるバッファ層、及びバッファ層の表面に形成される吸収層の2層からなることができる。この場合には、上述の吸収体膜4の材料は、吸収層の材料として用いることができる。バッファ層は、吸収層（吸収体膜4）の材料と、多層反射膜2又は保護膜3の材料とのエッチング選択比が高くない場合に配置することができる。バッファ層を配置することにより、吸収体パターン4aの形成が容易になるので、吸収体パターン4aの薄膜化が可能になる。また、上述の吸収体膜4の材料は、バッファ層の材料として用いることができる。このとき、バッファ層の材料は、吸収体層の材料に対するエッチング選択比が1.5以上となる材料とすることが好ましい。バッファ層として、上述の吸収体膜4の材料を用いることにより、本発明の効果を低減することなく、吸収層及び保護膜3の材料の選択の幅を広げることが可能となる。例えば、バッファ層の材料として、クロム（Cr）と、酸素（O）、窒素（N）、炭素（C）、ホウ素（B）及び水素（H）から選択される1以上の元素とを含有す

る材料としてもよい。

[0088] また、本発明の効果を低減しない範囲で、バッファ層の材料として、上述の吸収体膜4の材料以外の材料を用いることができる。例えば、バッファ層の材料として、タンタル（Ta）又はケイ素（Si）と、酸素（O）、窒素（N）、炭素（C）、ホウ素（B）及び水素（H）から選択される1以上の元素とを含有する材料としてもよい。このような場合には、バッファ層の膜厚は、吸収体膜全体（吸収層及びバッファ層）の膜厚に対して、 $1/3$ 以下となることが好ましい。バッファ層の膜厚は、20 nm以下が好ましく、15 nm以下がより好ましく、10 nm以下がさらに好ましい。また、バッファ層の膜厚は、2 nm以上が好ましい。

[0089] EUV光の吸収を目的とした吸収体膜4の場合、吸収体膜4に対するEUV光の反射率が2%以下、好ましくは1%以下となるように、膜厚が設定される。また、シャドーイング効果を抑制するために、吸収体膜4の膜厚は、60 nm未満、好ましくは50 nm以下とすることが求められる。

[0090] また、吸収体膜4（吸収体膜4がバッファ層及び吸収層の2層からなる場合には吸収層）の表面には、酸化層を形成してもよい。吸収体膜4（吸収層）の表面に酸化層を形成することにより、得られる反射型マスク200の吸収体パターン4aの洗浄耐性を向上させることができる。酸化層の厚さは、1.0 nm以上が好ましく、1.5 nm以上がより好ましい。また、酸化層の厚さは、5 nm以下が好ましく、3 nm以下がより好ましい。酸化層の厚さが1.0 nm未満の場合には薄すぎて効果が期待できない。酸化層の厚さが5 nmを超えるとマスク検査光に対する表面反射率に与える影響が大きくなり、所定の表面反射率を得るための制御が難しくなる。

[0091] 酸化層の形成方法は、吸収体膜4（吸収層）が成膜された後のマスクブランクに対して、温水処理、オゾン水処理、酸素を含有する気体中での加熱処理、酸素を含有する気体中での紫外線照射処理及び O_2 プラズマ処理等を行うことなどが挙げられる。また、吸収体膜4（吸収層）を成膜後に吸収体膜4（吸収層）の表面が大気に晒される場合、表層に自然酸化による酸化層が形

成されることがある。特に、場合によっては、膜厚が1～2 nmの酸化層が形成される。

[0092] <<エッチングマスク膜>>

本実施形態の反射型マスクブランク100は、エッチングマスク膜を含むことができる。エッチングマスク膜の膜厚は0.5 nm以上14 nm以下である。

[0093] 適切なエッチングマスク膜を有することにより、反射型マスク200のシャドーイング効果をより低減するとともに、微細で高精度な吸収体パターン4aを形成できる反射型マスクブランク100を得ることができる。

[0094] 図1に示すように、エッチングマスク膜は、吸収体膜4の上に形成される。エッチングマスク膜の材料としては、エッチングマスク膜に対する吸収体膜4のエッチング選択比が高い材料を用いる。ここで、「Aに対するBのエッチング選択比」とは、エッチングを行いたくない層（マスクとなる層）であるAとエッチングを行いたい層である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に対する吸収層44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。

[0095] 本実施形態の反射型マスクブランク100は、エッチングマスク膜の材料が、タンタル（Ta）と、酸素（O）、窒素（N）、炭素（C）、ホウ素（B）及び水素（H）から選ばれる1以上の元素とを含有する材料であることが好ましい。また、エッチングマスク膜の材料は、タンタル（Ta）と、酸素（O）、窒素（N）、ホウ素（B）及び水素（H）から選ばれる1以上の元素とを含有する材料であることがより好ましい。

[0096] 本実施形態のエッチングマスク膜の材料は、ケイ素を含有する材料を用いることができる。ケイ素を含有する材料は、ケイ素、ケイ素化合物、ケイ素及び金属を含む金属ケイ素、又はケイ素化合物及び金属を含む金属ケイ素化

化合物の材料であり、ケイ素化合物の材料が、ケイ素と、酸素（O）、窒素（N）、炭素（C）及び水素（H）から選ばれる少なくとも一つの元素とを含む材料であることが好ましい。また、エッチングマスク膜の材料のうちケイ素化合物の材料が、ケイ素と、酸素（O）及び窒素（N）から選ばれる少なくとも一つの元素とを含む材料であることがより好ましい。

[0097] ケイ素を含む材料として、具体的には、 SiO 、 SiN 、 SiON 、 SiC 、 SiCO 、 SiCN 、 SiCON 、 MoSi 、 MoSiO 、 MoSiN 、及び MoSiON 等を挙げることができる。ケイ素を含む材料として、 SiO 、 SiN 又は SiON を用いることが好ましい。なお、材料は、本発明の効果が得られる範囲で、ケイ素以外の半金属又は金属を含有することができる。また、金属ケイ素化合物としては、モリブデンシリサイドを用いることができる。

[0098] ケイ素を含有する材料からなるエッチングマスク膜は、フッ素系ガスによりエッチングすることができる。

[0099] エッチングマスク膜の膜厚は、転写パターンを精度よく吸収体膜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、0.5 nm以上であり、1 nm以上であることが好ましく、2 nm以上であることがより好ましく、3 nm以上であることがさらに好ましい。また、レジスト膜11の膜厚を薄くする観点から、エッチングマスク膜の膜厚は、14 nm以下であり、12 nm以下であることが好ましく、10 nm以下がより好ましい。

[0100] 吸収体膜4がバッファ層及び吸収層の2層からなる場合には、エッチングマスク膜とバッファ層とは、同じ材料としてもよい。また、エッチングマスク膜とバッファ層とは、同じ金属を含む組成比が異なる材料としてもよい。エッチングマスク膜及びバッファ層がタンタルを含む場合、エッチングマスク膜のタンタル含有量がバッファ層のタンタル含有量より多く、かつエッチングマスク膜の膜厚をバッファ層の膜厚よりも厚くしてもよい。エッチングマスク膜及びバッファ層が水素を含む場合、エッチングマスク膜の水素含有量がバッファ層の水素含有量よりも多くてもよい。

[0101] <<レジスト膜 11>>

本実施形態の反射型マスクブランク 100 は、エッチングマスク膜の上にレジスト膜 11 を有することができる。本実施形態の反射型マスクブランク 100 には、レジスト膜 11 を有する形態も含まれる。本実施形態の反射型マスクブランク 100 では、適切な材料及び／又は適切な膜厚の吸収体膜 4 及びエッチングガスを選択することにより、レジスト膜 11 の薄膜化も可能である。

[0102] レジスト膜 11 の材料としては、例えば化学増幅型レジスト (CAR: chemically-amplified resist) を用いることができる。レジスト膜 11 をパターンニングし、吸収体膜 4 (バッファ層 42 及び吸収層 44) をエッチングすることにより、所定の転写パターンを有する反射型マスク 200 を製造することができる。

[0103] <<裏面導電膜 5>>

基板 1 の第 2 主面 (裏面) 側 (多層反射膜 2 形成面の反対側) には、一般的に、静電チャック用の裏面導電膜 5 が形成される。静電チャック用の裏面導電膜 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。裏面導電膜 5 の形成方法は、例えばマグネトロンスパッタリング法やイオンビームスパッタリング法により、クロム、又はタンタル等の金属、並びにそれらの合金のターゲットを使用して形成することができる。

[0104] 裏面導電膜 5 のクロム (Cr) を含む材料は、Cr にホウ素、窒素、酸素、及び炭素から選択した少なくとも一つを含有した Cr 化合物であることが好ましい。Cr 化合物としては、例えば、CrN、CrON、CrCN、CrCON、CrBN、CrBON、CrBCN 及び CrBOCN などを挙げることができる。

[0105] 裏面導電膜 5 のタンタル (Ta) を含む材料としては、Ta (タンタル)、Ta を含有する合金、又はこれらの何れかにホウ素、窒素、酸素及び炭素の少なくとも一つを含有した Ta 化合物を用いることが好ましい。Ta 化合

物としては、例えば、TaB、Ta₂N、Ta₂O、TaON、TaCON、TaBN、TaBO、TaBON、TaBCON、TaHf、TaHfO、TaHfN、TaHfON、TaHfCON、TaSi、TaSiO、TaSiN、TaSiON、及びTaSiCONなどを挙げることができる。

[0106] タンタル (Ta) 又はクロム (Cr) を含む材料としては、その表層に存在する窒素 (N) が少ないことが好ましい。具体的には、タンタル (Ta) 又はクロム (Cr) を含む材料の裏面導電膜5の表層の窒素の含有量は、5原子%未満であることが好ましく、実質的に表層に窒素を含有しないことがより好ましい。タンタル (Ta) 又はクロム (Cr) を含む材料の裏面導電膜5において、表層の窒素の含有量が少ない方が、耐摩耗性が高くなるためである。

[0107] 裏面導電膜5は、タンタル及びホウ素を含む材料からなることが好ましい。裏面導電膜5が、タンタル及びホウ素を含む材料からなることにより、耐摩耗性及び薬液耐性を有する導電膜23を得ることができる。裏面導電膜5が、タンタル (Ta) 及びホウ素 (B) を含む場合、B含有量は5～30原子%であることが好ましい。裏面導電膜5の成膜に用いるスパッタリングターゲット中のTa及びBの比率 (Ta : B) は95 : 5～70 : 30であることが好ましい。

[0108] 裏面導電膜5の膜厚は、静電チャック用としての機能を満足する限り特に限定されない。裏面導電膜5の膜厚は、通常10nmから200nmである。また、この裏面導電膜5はマスクブランク100の第2主面側の応力調整も兼ね備えている。すなわち、裏面導電膜5は、第1主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。

[0109] <反射型マスク200及びその製造方法>

本実施形態は、上述の反射型マスクブランク100の吸収体膜4がパターンニングされた吸収体パターン4aを有する反射型マスク200である。本実施形態の反射型マスク200を用いることにより、被転写基板上に形成され

る多様化した微細なパターン形状の転写パターンを形成することができ、かつEUV露光を高いスループットで行うことができる。

[0110] 反射型マスク200の吸収体パターン4aがEUV光を吸収し、吸収体パターン4aの開口部でEUV光を反射することができる。そのため、所定の光学系を用いてEUV光を反射型マスク200に照射することにより、所定の微細な転写パターンを被転写物に対して転写することができる。

[0111] 本実施形態の反射型マスクブランク100を使用して、反射型マスク200を製造する。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。

[0112] 反射型マスクブランク100を準備する。反射型マスクブランク100の第1主面の吸収体膜4の上に、レジスト膜11を形成する（反射型マスクブランク100としてレジスト膜11を備えている場合は不要）。このレジスト膜11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11aを形成する。

[0113] 反射型マスクブランク100の場合は、このレジストパターン11aをマスクとして吸収体膜4をエッチングすることにより、吸収体パターン4aが形成される。レジストパターン11aを酸素アッシング又は熱硫酸などのウェット処理で剥離する。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。

[0114] 以上の工程により、本実施形態の反射型マスク200を得ることができる。

[0115] <半導体装置の製造方法>

本実施形態の半導体装置の製造方法は、EUV光を発する露光光源を有する露光装置に、本実施形態の反射型マスク200をセットし、被転写基板上に形成されているレジスト層に転写パターンを転写する工程を有する。本実施形態の半導体装置の製造方法より、被転写基板に、多様化した微細なパターン形状を、高いスループットで形成することができる。

[0116] 本実施形態の半導体装置の製造方法によれば、本実施形態の反射型マスク

２００を用いることにより、被転写基板上に形成される多様化した微細なパターン形状の転写パターンを形成することが可能である。また、本実施形態の反射型マスク２００を用いることにより、ＥＵＶ露光を高いスループットで行うことができる。

[0117] 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、高い寸法精度で所望のパターンを、高いスループットで半導体基板上に形成できる。このリソグラフィ工程に加え、被加工膜のエッチング、絶縁膜及び導電膜の形成、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装置を製造することができる。

[0118] より詳しく説明すると、ＥＵＶ露光装置は、ＥＵＶ光を発生するレーザープラズマ光源、照明光学系、マスクステージ系、縮小投影光学系、ウエハステージ系、及び真空設備等から構成される。光源にはデブリトラップ機能と露光光以外の長波長の光をカットするカットフィルタ及び真空差動排気用の設備等が備えられている。照明光学系と縮小投影光学系は反射型ミラーから構成される。ＥＵＶ露光用反射型マスク２００は、その第２主面に形成された導電膜により静電吸着されてマスクステージに載置される。

[0119] ＥＵＶ光源の光は、照明光学系を介して反射型マスク２００の垂直面に対して 6° から 8° 傾けた角度で反射型マスク２００に照射される。この入射光に対する反射型マスク２００からの反射光は、入射とは逆方向にかつ入射角度と同じ角度で反射（正反射）し、通常 $1/4$ の縮小比を持つ反射型投影光学系に導かれ、ウエハステージ上に載置されたウエハ（半導体基板）上のレジスト層への露光が行われる。この間、少なくともＥＵＶ光が通る場所は真空排気される。また、この露光にあたっては、マスクステージとウエハステージを縮小投影光学系の縮小比に応じた速度で同期させてスキャンし、スリットを介して露光を行うスキャン露光が主流となっている。そして、レジスト層の露光済レジストを現像することによって、半導体基板上にレジスト転写パターンを形成することができる。そして、このレジスト転写パターンをマスクとして使用してエッチング等を実施することにより、例えば半導体

基板上に所定の配線パターンを形成することができる。このような露光工程や被加工膜加工工程、絶縁膜や導電膜の形成工程、ドーパント導入工程、あるいはアニール工程等その他の必要な工程を経ることで、半導体装置が製造される。

実施例

[0120] 以下、実施例について図面を参照しつつ説明する。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。

[0121] [実施例 1]

実施例 1 として、本実施形態の効果を、以下に示すシミュレーションにより確認した。なお、下記に示す屈折率 (n) 及び消衰係数 (k) は、波長 13.5 nm の光に対する値である。他の実施例等についても同様である。

[0122] 実施例 1 のシミュレーションでは、図 2 D に示す反射型マスク 200 の構造を用いた。すなわち、反射型マスク 200 は、基板 1 の一方の主表面に、多層反射膜 2 と、保護膜 3 と、吸収体パターン 4 a とをこの順で有する構造とした。反射型マスク 200 は、基板 1 の他方の主表面に、裏面導電膜 5 を有する。ただし、実施例 1 のシミュレーションでは、露光光は多層反射膜 2 で反射されるので、裏面導電膜 5 の有無はシミュレーションの結果に影響を与えない。

[0123] 実施例 1 のシミュレーションでは、第 1 主面及び第 2 主面（裏面）の両主表面が研磨された 6025 サイズ（約 $152\text{ mm} \times 152\text{ mm} \times 6.35\text{ mm}$ ）の低熱膨張ガラス基板である $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系ガラス基板を基板 1 とした。基板 1 の 2 つの主表面は、平坦で平滑な主表面となるように、粗研磨加工工程、精密研磨加工工程、局所加工工程、及びタッチ研磨加工工程よりなる研磨を行ったものと同等の主表面であるものと仮定した。

[0124] 裏面導電膜 5 は、 CrN 膜からなる膜厚 20 nm の薄膜とした。具体的には、基板 1 の第 2 主面（裏面）に、 CrN 膜からなる裏面導電膜 5 をマグネトロンスパッタリング（反応性スパッタリング）法により下記の条件にて形

成したものと同等の薄膜と仮定した。

裏面導電膜5の形成条件：Crターゲット、ArとN₂の混合ガス雰囲気（Ar：90%、N：10%）、膜厚20nm。

[0125] 多層反射膜2は、波長13.5nmのEUV光に適した多層反射膜2とするために、MoとSiからなる周期多層反射膜2とした。具体的には、裏面導電膜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、MoターゲットとSiターゲットを使用し、Ar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層及びSi層を交互に積層して形成した多層反射膜2と同等の多層膜と仮定した。この多層膜は、まず、Si膜を4.2nmの膜厚で成膜し、続いて、Mo膜を2.8nmの膜厚で成膜したものとした。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4.0nmの膜厚で成膜することにより形成した多層反射膜2を、実施例1の多層反射膜2と仮定した。

[0126] 保護膜3は、次の2種類の薄膜であるとして、シミュレーションを行った。

実施例1-1：RuNb膜（ $n=0.9016$ 、 $k=0.0131$ 、膜厚3.5nm）

実施例1-2：RuRh膜（ $n=0.8898$ 、 $k=0.0155$ 、膜厚3.5nm）

[0127] 吸収体パターン4aが、以下に示す3種類のパターンを有する場合について、シミュレーションを行った。

（1）垂直L/Sパターン（Vertical L/S、 $hp=16nm$ ）

、

（2）水平L/Sパターン（Horizontal L/S、 $hp=16nm$ ）、

（3）コンタクトホールパターン（Contact Hole、径24nm）

[0128] 露光工程において、EUV光源の光は、照明光学系を介して反射型マスク

200垂直面に対して6°から8°傾けた角度で反射型マスク200に照射される。この入射光に対する反射型マスク200からの反射光は、入射とは逆方向にかつ入射角度と同じ角度で反射（正反射）する。そのため、同一のL/Sパターンであっても、入射光及び反射光を含む平面に対するL/Sパターンの向きが異なると、被転写基板に転写される転写パターンも異なることになる。反射型マスク200に対する入射光及び反射光を含む平面の法線が、L/Sパターンのラインの方向と垂直な場合が垂直L/Sパターンであり、平行な場合が水平L/Sパターンである。

[0129] コンタクトホールパターンは円形である。そのため、反射型マスク200の吸収体パターン4aがコンタクトホールパターンの場合には、被転写基板に転写される転写パターンは、入射光の向きに依存しない。

[0130] なお、吸収体パターン4aの膜厚は、上記の3種類のパターンのそれぞれについて、最も高い評価関数の値となるように、最適化した膜厚とした。

[0131] 実施例1-1及び実施例1-2の反射型マスク200の評価関数の値を規格化のための反射型マスク200として、吸収体膜4がTaBN膜及びTaBN膜と光学的に同等である薄膜の反射型マスク200を用いた。すなわち、規格化のための反射型マスク200の吸収体膜4とは、波長13.5nmのEUV光に対する屈折率が0.95であり、かつ消衰係数が0.03である膜である。規格化のための反射型マスク200の評価関数の値を1として、実施例1-1及び実施例1-2の反射型マスク200の評価関数の値を規格化した。実施例1-1及び実施例1-2以外の実施例等についても同様である。

[0132] （実施例1-1）

図3に、実施例1-1の反射型マスク200（保護膜3がRuNb膜）について、吸収体パターン4aがhp16nmの垂直L/S（ラインアンドスペース）パターンの場合のシミュレーションによって得られた規格化評価関数の値を示す。図3は、実施例1-1の反射型マスク200において、屈折率（n）及び消衰係数（k）が異なる吸収体パターン4aに対して、所定の

入射光を照射させた場合の規格化評価関数の値の分布を示す図である。図3に示すシミュレーションでは、図3に示す範囲の多数の屈折率（ n ）及び消衰係数（ k ）の組み合わせの吸収体膜4を仮定して、多数のシミュレーションを行った。図3には、規格化評価関数の値をグレースケールで示している。

[0133] 図5に、実施例1-1の反射型マスク200（保護膜3がRuNb膜）について、吸収体パターン4aがhp16nmの水平L/S（ラインアンドスペース）パターンの場合のシミュレーションによって得られた規格化評価関数の値を示す。図5は、実施例1-1の反射型マスク200において、屈折率（ n ）及び消衰係数（ k ）が異なる吸収体パターン4aに対して、所定の入射光を照射させた場合の規格化評価関数の値の分布を示す図である。図5に示すシミュレーションでは、図5に示す範囲の多数の屈折率（ n ）及び消衰係数（ k ）の組み合わせの吸収体膜4を仮定して、多数のシミュレーションを行った。図5には、規格化評価関数の値をグレースケールで示している。

[0134] 図7に、実施例1-1の反射型マスク200（保護膜3がRuNb膜）について、吸収体パターン4aがコンタクトホールパターン（径24nm）の場合のシミュレーションによって得られた規格化評価関数の値を示す。図7は、実施例1-1の反射型マスク200において、屈折率（ n ）及び消衰係数（ k ）が異なる吸収体パターン4aに対して、所定の入射光を照射させた場合の規格化評価関数の値の分布を示す図である。図7に示すシミュレーションでは、図7に示す範囲の多数の屈折率（ n ）及び消衰係数（ k ）の組み合わせの吸収体膜4を仮定して、多数のシミュレーションを行った。図7には、規格化評価関数の値をグレースケールで示している。

[0135] （実施例1-2）

図4に、実施例1-2の反射型マスク200（保護膜3がRuRh膜）について、吸収体パターン4aがhp16nmの垂直L/S（ラインアンドスペース）パターンの場合のシミュレーションによって得られた規格化評価関

数の値を示す。図3に示す実施例1-1の場合と同様に、図4は、実施例1-2の反射型マスク200において、屈折率(n)及び消衰係数(k)が異なる吸収体パターン4aに対して、所定の入射光を照射させた場合の規格化評価関数の値の分布を示す図である。

[0136] 図6に、実施例1-2の反射型マスク200(保護膜3がRuRh膜)について、吸収体パターン4aがhp16nmの水平L/S(ラインアンドスペース)パターンの場合のシミュレーションによって得られた規格化評価関数の値を示す。図5に示す実施例1-1の場合と同様に、図6は、実施例1-2の反射型マスク200において、屈折率(n)及び消衰係数(k)が異なる吸収体パターン4aに対して、所定の入射光を照射させた場合の規格化評価関数の値の分布を示す図である。

[0137] (実施例1-1及び実施例1-2の組み合わせ)

上述のようにして得られた実施例1-1及び実施例1-2の規格化評価関数の値の分布を組み合わせた図を、図8及び図9に示す。すなわち、図8は、図3(実施例1-1)及び図4(実施例1-2)に示す垂直L/Sパターンの規格化評価関数の値の分布を組み合わせた図であって、図3及び図4に示す規格化評価関数の値が両方とも1.015以上である場合(白色)と、それ以外の場合(黒色)に二値化した分布を示す図である。図9は、図5(実施例1-1)及び図6(実施例1-2)に示す水平L/Sパターンの規格化評価関数の値の分布を組み合わせた図であって、図5及び図6に示す規格化評価関数の値が両方とも1.015以上である場合(白色)と、それ以外の場合(黒色)に二値化した分布を示す図である。また、図10は、図7(実施例1-1)に示すコンタクトホールパターンの規格化評価関数の値の分布であって、実施例1-1のコンタクトホールパターンの規格化評価関数の値が1.015以上である場合(白色)と、それ以外の場合(黒色)に二値化した分布を示す図である。

[0138] 図11は、図8~10に示す二値化した規格化評価関数の値の分布を組み合わせた図である。図11では、図8~10に示す規格化評価関数の値がす

べて1.015以上である場合（白色）と、それ以外の場合（黒色）との分布を示す。

[0139] 上記の実施例1-1及び実施例1-2のシミュレーションの結果から、吸収体パターン4a（吸収体膜4）の屈折率（ n ）及び消衰係数（ k ）の分布において、規格化評価関数の値がすべて1.015以上である領域は、図11に白色として示された領域であることが理解できる。規格化評価関数の値がすべて1.015以上である領域に属する単体の材料は、Ag、Co、Pt、Au、Fe、Pd、Ir、W、Cr、Rh及びRuなどである。したがって、これらの材料を用いて吸収体膜4を形成するならば、従来のTaBN膜及びTa₂N膜などを材料とする吸収体膜4と比較して、被転写基板上に形成される多様化した微細なパターン形状の転写パターンを形成することが可能であり、かつEUV露光を高いスループットで行うことのできる転写パターンを有する反射型マスク200を製造するための反射型マスクブランク100を得ることができるといえる。

[0140] また、上記の単体の材料以外であっても、合金材料又は化合物材料であれば、組成を適切に調整することにより、図11に白色として示された領域（規格化評価関数の値がすべて1.015以上である領域）の屈折率（ n ）及び消衰係数（ k ）を有する吸収体パターン4a（吸収体膜4）を形成することができるといえる。なお、このような合金材料又は化合物材料として、イリジウム（Ir）と、ホウ素（B）、ケイ素（Si）、ルテニウム（Ru）、タンタル（Ta）及び酸素（O）との合金材料又は化合物材料を挙げることができる。

[0141] なお、規格化評価関数の値が高いほど、従来のTaBN膜及びTa₂N膜などを材料とする吸収体膜4と比較して、優れた転写パターンを形成することが可能であり、EUV露光を高いスループットで行うことができるといえる。そのため、規格化評価関数の値は、1.015以上が好ましく、1.03以上がより好ましく、1.05以上がさらに好ましい。

[0142] [実施例2]

実施例2として、規格化評価関数の値は、1.015以上となる吸収体膜4の材料を選択して、反射型マスクブランク100及び反射型マスク200を製造した。

[0143] 実施例2の反射型マスクブランク100は、図1に示すように、裏面導電膜5と、基板1と、多層反射膜2と、保護膜3と、吸収体膜4とを有する。吸収体膜4そして、図2Aに示されるように、吸収体膜4上にレジスト膜11を形成する。図2Aから図2D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。

[0144] 下記の説明において、成膜した薄膜の元素組成は、ラザフォード後方散乱分析法により測定した。

[0145] 先ず、実施例2の反射型マスクブランク100について説明する。

[0146] 第1主面及び第2主面の両主表面が研磨された6025サイズ（約152mm×152mm×6.35mm）の低熱膨張ガラス基板であるSiO₂-TiO₂系ガラス基板を準備し基板1とした。平坦で平滑な主表面となるように、粗研磨加工工程、精密研磨加工工程、局所加工工程、及びタッチ研磨加工工程よりなる研磨を行った。

[0147] SiO₂-TiO₂系ガラス基板1の第2主面（裏面）に、CrN膜からなる裏面導電膜5をマグネトロンスパッタリング（反応性スパッタリング）法により下記の条件にて形成した。

裏面導電膜5の形成条件：Crターゲット、ArとN₂の混合ガス雰囲気（Ar：90%、N：10%）、膜厚20nm。

[0148] 次に、裏面導電膜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13.5nmのEUV光に適した多層反射膜2とするために、MoとSiからなる周期多層反射膜2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、Ar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層及びSi層を交互に積層して形成した。先ず、Si膜を4.2nmの膜厚で成膜し、続いて、Mo膜を2.8nmの膜厚で成膜

した。これを1周期とし、同様にして40周期積層し、最後にSi膜を4.0nmの膜厚で成膜し、多層反射膜2を形成した。

[0149] 引き続き、Arガス雰囲気中で、RuNbターゲットを使用したイオンビームスパッタリング法によりRuNb膜からなる保護膜3を3.5nmの膜厚で成膜した。

[0150] 次に、保護膜3の上にCrONを材料とするバッファ層と、IrTaOを材料とする吸収層とからなる吸収体膜4を形成した。

[0151] 具体的には、まず、DCマグネトロンスパッタリング法により、CrON膜からなるバッファ層を形成した。CrON膜は、Crターゲットを用いて、Arガス、O₂ガス及びN₂ガスの混合ガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、6nmの膜厚で成膜した。CrON膜（バッファ層）の波長13.5nmにおける屈折率（n）は0.930、消衰係数（k）は0.039であった。

[0152] 次に、DCマグネトロンスパッタリング法により、IrTaO膜からなる吸収層を形成した。IrTaO膜は、IrTa合金ターゲットを用いて、XeガスとO₂ガスの混合ガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、40nmの膜厚で成膜した。

[0153] IrTaO膜の元素比率は、Irが49.5原子%、Taが3.4原子%、Oが47.1原子%であった。また、IrTaO膜の波長13.5nmにおける屈折率（n）は0.927、消衰係数（k）は0.033であった。

[0154] 以上のようにして、実施例2の反射型マスクブランク100を製造した。

[0155] 次に、上記実施例2の反射型マスクブランク100を用いて、実施例2の反射型マスク200を製造した。

[0156] 反射型マスクブランク100の吸収体膜4（吸収層）の上に、レジスト膜11を80nmの厚さで形成した（図2A）。レジスト膜11の形成には、化学増幅型レジスト（CAR）を用いた。このレジスト膜11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11aを形成した（図2B）。次に、レジストパターン11aを

マスクにして、IrTaO膜（吸収層）のドライエッチングを、 CF_4 ガスと O_2 ガスの混合ガス（ $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ ガス）を用いて行い、引き続きCrON膜（バッファ層）のドライエッチングを Cl_2 ガスと O_2 ガスの混合ガス（ $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ ガス）を用いて行うことで、吸収体パターン4aを形成した（図2C）。

[0157] その後、レジストパターン11aを酸素アッシングで剥離した（図2D）。最後に純水（DIW）を用いたウェット洗浄を行って、実施例2の反射型マスク200を製造した。

[0158] なお、必要に応じてウェット洗浄後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。

[0159] 実施例2の反射型マスク200をEUVスキャナにセットし、半導体基板上に被加工膜及びレジスト層が形成されたウエハに対してEUV露光を行った。そして、レジスト層の露光済レジスト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転写パターンを形成した。

[0160] なお、別途、所定の化学増幅型レジスト（CAR）に対して所定の露光光を露光する際に、実施例2の反射型マスク200を用いた場合の、正規化画像対数勾配（NILS）及び所定のレジストの感光のための光強度の閾値を測定し、それらの積として評価関数の値を得た。この評価関数の値を、後述する参考例1の反射型マスク200を用いた場合の評価関数の値で規格化したところ、実施例2の規格化評価関数の値は、1.03であった。

[0161] 実施例2の反射型マスク200を用いて被転写基板1上にレジスト転写パターンを形成することにより、被転写基板上に形成される多様化した微細なパターン形状の転写パターンを形成することが可能であり、かつEUV露光を高いスループットで行うことができることが確認できた。

[0162] このレジスト転写パターンをエッチングにより被加工膜に転写し、また、絶縁膜及び導電膜の形成、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装置を製造することができた。

[0163] [実施例3]

実施例3は、保護膜3として膜厚3.5nmのRuRh膜を用い、吸収体

膜4における吸収層としてPt膜を用いた以外は、実施例1と同様に、反射型マスクブランク100及び反射型マスク200を製造した。したがって、実施例3の吸収体膜4は、CrONを材料とするバッファ層（膜厚6nm）と、Pt膜の吸収層（膜厚40nm）とからなる。

[0164] なお、Pt膜の波長13.5nmにおける屈折率（n）は0.889、消衰係数（k）は0.059であった。

[0165] 実施例3の反射型マスク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層が形成されたウエハに対してEUV露光を行った。そして、レジスト層の露光済レジスト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転写パターンを形成した。

[0166] なお、別途、所定の化学増幅型レジスト（CAR）に対して所定の露光光を露光する際に、実施例3の反射型マスク200を用いた場合の、正規化画像対数勾配（NILS）及び所定のレジストの感光のための光強度の閾値を測定し、それらの積として評価関数の値を得た。この評価関数の値を、後述する参考例1の反射型マスク200を用いた場合の評価関数の値で規格化したところ、実施例3の規格化評価関数の値は、1.02であった。

[0167] 実施例3の反射型マスク200を用いて被転写基板上にレジスト転写パターンを形成することにより、被転写基板上に形成される多様化した微細なパターン形状の転写パターンを形成することが可能であり、かつEUV露光を高いスループットで行うことができることが確認できた。

[0168] [実施例4]

実施例4として、TaBOを材料とするバッファ層と、RuCrNを材料とする吸収層とからなる吸収体膜4とした以外は、実施例1と同様に、反射型マスクブランク100を製造した。

[0169] 実施例4の反射型マスクブランク100の製造では、実施例1と同様に、基板1の第2主面（裏面）にCrN膜からなる裏面導電膜5を形成し、基板1の主表面（第1主面）上に、MoとSiからなる多層反射膜2と、RuNb膜からなる保護膜3とを形成した。

- [0170] 次に、保護膜3の上に、TaBOを材料とするバッファ層と、RuCrNを材料とする吸収層とからなる吸収体膜4を形成した。
- [0171] 具体的には、まず、DCマグネトロンスパッタリング法により、TaBO膜からなるバッファ層を形成した。TaBO膜は、TaBターゲットを用いて、Arガス及びO₂ガスの混合ガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、6nmの膜厚で成膜した。TaBO膜の元素比率は、Taが39原子%、Bが5原子%、Oが56原子%であった。TaBO膜（バッファ層）の波長13.5nmにおける屈折率（n）は0.955、消衰係数（k）は0.022であった。
- [0172] 次に、DCマグネトロンスパッタリング法により、RuCrN膜からなる吸収層を形成した。RuCrN膜は、RuCr合金ターゲットを用いて、KrガスとN₂ガスの混合ガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、42nmの膜厚で成膜した。RuCrN膜の元素比率は、Ruが83原子%、Crが10原子%、Oが7原子%であった。また、RuCrN膜の波長13.5nmにおける屈折率（n）は0.900、消衰係数（k）は0.021であった。
- [0173] 以上のようにして、実施例4の反射型マスクブランク100を製造した。
- [0174] 次に、上記実施例4の反射型マスクブランク100を用いて、RuCrN膜のエッチングガスをCl₂ガスとO₂ガスの混合ガス、TaBO膜のエッチングガスをCF₄ガスとHeガスの混合ガスとした以外は、実施例1と同様に、実施例4の反射型マスク200を製造した。
- [0175] 実施例4の反射型マスク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層が形成されたウエハに対してEUV露光を行った。そして、レジスト層の露光済レジスト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転写パターンを形成した。
- [0176] なお、別途、所定の化学増幅型レジスト（CAR）に対して所定の露光光を露光する際に、実施例4の反射型マスク200を用いた場合の、正規化画像対数勾配（NILS）及び所定のレジストの感光のための光強度の閾値を

測定し、それらの積として評価関数の値を得た。この評価関数の値を、後述する参考例 1 の反射型マスク 200 を用いた場合の評価関数の値で規格化したところ、実施例 4 の規格化評価関数の値は、1.02 であった。

[0177] 実施例 4 の反射型マスク 200 を用いて被転写基板上にレジスト転写パターンを形成することにより、被転写基板上に形成される多様化した微細なパターン形状の転写パターンを形成することが可能であり、かつ EUV 露光を高いスループットで行うことができることが確認できた。

[0178] [参考例 1]

参考例 1 は、保護膜 3 として膜厚 3.5 nm の Ru 膜を用い、吸収体膜 4 として単層の TaBN 膜を用いた以外は、実施例 1 と同様に、反射型マスクブランク 100 及び反射型マスク 200 を製造した。参考例 1 の反射型マスク 200 は、評価関数の値を規格化するための基準となる反射型マスク 200 である。

[0179] 参考例 1 の反射型マスクブランク 100 の製造では、実施例 1 と同様に、基板 1 の第 2 主面（裏面）に CrN 膜からなる裏面導電膜 5 を形成し、基板 1 の主表面（第 1 主面）上に、Mo と Si からなる多層反射膜 2 を形成した。

[0180] 引き続き、Ar ガス雰囲気中で、Ru ターゲットを使用したイオンビームスパッタリング法により Ru 膜からなる保護膜 3 を 3.5 nm の膜厚で成膜した。

[0181] 次に、保護膜 3 の上に吸収体膜 4 を形成した。具体的には、DC マグネトロンスパッタリング法により、TaBN 膜からなる吸収体膜 4 を形成した。TaBN 膜は、TaB 混合焼結ターゲットを用いて、Ar ガスと N₂ ガスの混合ガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、55 nm の膜厚で成膜した。

[0182] 参考例 1 の吸収体膜 4（TaBN 膜）の元素比率は、Ta が 75 原子%、B が 12 原子%、N が 13 原子% であった。また、吸収体膜 4（TaBN 膜）の波長 13.5 nm における屈折率（n）は 0.95 であり、かつ消衰係数は 0.030 であった。したがって、参考例 1 の反射型マスクブランク 1

00は、評価関数の値を規格化するための基準となる反射型マスク200を製造するために適した吸収体膜4を有するといえる。

[0183] 以上のようにして、参考例1の反射型マスクブランク100を製造した。

[0184] 次に、実施例2と同様に、参考例1の反射型マスクブランク100を用いて、参考例1の反射型マスク200を製造した。ただし、吸収体膜4（TaBN膜）のドライエッチングの際には、 CF_4 ガスとHeガスの混合ガス（ $\text{CF}_4 + \text{He}$ ガス）を用いてTaBN膜のドライエッチングを行うことで、吸収体パターン4aを形成した（図2C）。

[0185] 参考例1の反射型マスク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層が形成されたウエハに対してEUV露光を行った。そして、レジスト層の露光済レジスト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転写パターンを形成した。

[0186] なお、別途、所定の化学増幅型レジスト（CAR）に対して所定の露光光を露光する際に、参考例1の反射型マスク200を用いた場合の、正規化画像対数勾配（NILS）及び所定のレジストの感光のための光強度の閾値を測定し、それらの積として評価関数の値を得た。この評価関数の値を基準として、上記の実施例2及び3の反射型マスク200を用いた場合の評価関数の値を規格化した。すなわち、参考例1の規格化評価関数の値は、1である。

[0187] 参考例1は基準となる評価関数の値を有する反射型マスク200なので、規格化評価関数の値は1である。そのため、参考例1の反射型マスク200を用いて被転写基板上にレジスト転写パターンを形成する場合には、実施例2及び3の反射型マスク200と比較して、被転写基板上に形成される転写パターンのパターン形状の多様性及び微細性が低く、EUV露光のスループットが相対的に低いことが明らかである。

符号の説明

- [0188] 1 基板
 2 多層反射膜

- 3 保護膜
- 4 吸収体膜
- 4 a 吸収体パターン
- 5 裏面導電膜
- 1 1 レジスト膜
- 1 1 a レジストパターン
- 1 0 0 反射型マスクブランク
- 2 0 0 反射型マスク

請求の範囲

- [請求項1] 基板上に、多層反射膜及び吸収体膜をこの順で有する反射型マスクブランクであって、
- 波長13.5nmのEUV光に対する屈折率が0.95であり、かつ消衰係数が0.03である膜の評価関数の値を1として規格化したときに、前記吸収体膜は、前記吸収体膜の規格化した前記評価関数の値が1.015以上となるような屈折率及び消衰係数を有する材料を含み、
- 前記評価関数は、正規化画像対数勾配（NILS）と、所定のレジストの感光のための光強度の閾値との積であることを特徴とする反射型マスクブランク。
- [請求項2] 前記反射型マスクブランクは、LOGIC chip 16nm世代以降のラインアンドスペースを含む転写用パターンを有する反射型マスクを作製するために用いられることを特徴とする請求項1に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項3] 前記吸収体膜の前記材料の波長13.5nmのEUV光に対する屈折率は0.86～0.95の範囲であり、前記吸収体膜の前記材料の波長13.5nmのEUV光に対する消衰係数は0.015～0.065の範囲であることを特徴とする請求項1又は2に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項4] 前記吸収体膜の前記材料は、イリジウム（Ir）及びルテニウム（Ru）から選ばれる少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項5] 前記吸収体膜の前記材料は、イリジウム（Ir）と、ホウ素（B）、ケイ素（Si）、ルテニウム（Ru）、タンタル（Ta）及び酸素（O）から選ばれる少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項6] 前記吸収体膜の前記材料は、白金（Pt）を含むことを特徴とする

請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の反射型マスクブランク。

[請求項7] 前記吸収体膜の前記材料は、金（Au）を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の反射型マスクブランク。

[請求項8] 前記多層反射膜と前記吸収体膜との間に、保護膜を有し、
前記保護膜は、ルテニウム（Ru）又はケイ素（Si）を含む材料からなることを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れか 1 項に記載の反射型マスクブランク。

[請求項9] 請求項 1 乃至 8 の何れか 1 項に記載の反射型マスクブランクの前記吸収体膜がパターンニングされた吸収体パターンを有することを特徴とする反射型マスク。

[請求項10] EUV光を発する露光光源を有する露光装置に、請求項 9 に記載の反射型マスクをセットし、被転写基板上に形成されているレジスト層に転写パターンを転写する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。