明　細　書

発明の名称 ：

反射型マスクブランク、反射型マスク及びその製造方法、並びに半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置の製造などに使用される反射型マスク、並びに反射型マスクを製造するために用いられる反射型マスクブランクに関する。また、本発明は、上記反射型マスクを用いた半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置製造における露光装置の光源の波長は、徐々に短くなっている。具体的には、光源の波長は、４３６ｎｍ（ｇ線）、３６５ｎｍ（ｉ線）、２４８ｎｍ（ＫｒＦレーザ）、１９３ｎｍ（ＡｒＦレーザ）と、徐々に短くなってきた。より微細なパターン転写を実現するため、波長約１３．５ｎｍ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光に対して透明な材料が少ないことから、ＥＵＶリソグラフィでは、反射型マスクが用いられる。反射型マスクは、低熱膨張基板上に形成された露光光を反射するための多層反射膜、当該多層反射膜上に形成された当該多層反射膜を保護するための保護膜、及び保護膜の上に形成された所望の転写用パターンを有するマスク構造を基本構造としている。また、代表的な反射型マスクとして、バイナリー型反射型マスクと、位相シフト型反射型マスク（ハーフトーン位相シフト型反射型マスク）とがある。バイナリー型反射型マスクは、ＥＵＶ光を十分吸収する比較的厚い吸収体パターン（転写用パターン）を有する。位相シフト型反射型マスクは、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ほぼ位相が反転（約１８０度の位相反転）した反射光を発生させるための比較的薄い吸収体パターンを有する。この位相シフト型反射型マスクは、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。そのため、位相シフト型反射型マスクは解像度向上効果がある。また、位相シフト型反射型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] ＥＵＶ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。投影光学系では、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。反射型マスクへの露光光の入射角度は、現在、反射型マスク基板垂直面に対して６度とすることが主流である。投影光学系の開口数（ＮＡ）の向上とともに、より斜入射となる角度（具体的には８度程度）にする方向で検討が進められている。

[0004] ＥＵＶリソグラフィでは、反射型マスクに対して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及び／又は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、斜入射光の方向に対して平行になる場合と、斜入射光の方向に対して垂直になる場合とで、両者の転写パターンの寸法と位置に差が生じるため、転写精度が低下する。

[0005] このようなＥＵＶ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から特許文献３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についても、開示されている。従来、ＥＵＶ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型マスクを用いることで、バイナリー型反射型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することにより、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。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１０－０８０６５９号公報

特許文献2：特開２００４－２０７５９３号公報

特許文献3：特開２００４－３９８８４号公報

発明の開示

[0007] パターンを微細にするほど、並びにパターン寸法及びパターン位置の精度を高めるほど半導体装置の電気特性性能が上がり、また、集積度を向上し、チップサイズを低減することができる。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微細寸法パターン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パターン形成が要求されている。このような要求に対し、シャドーイング効果を小さくするために、吸収体膜（位相シフト膜）の更なる薄膜化が求められている。特に、ＥＵＶ露光の場合、吸収体膜（位相シフト膜）の膜厚を６０ｎｍ未満、好ましくは５０ｎｍ以下とすることが要求されている。

[0008] 特許文献１乃至３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。ＥＵＶ光（例えば、波長１３．５ｎｍ）におけるＴａの屈折率ｎは約０．９４３である。そのため、Ｔａ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６０ｎｍが限界である。バイナリー型反射型マスクブランクの吸収体膜として、消衰係数ｋが高い（吸収係数が高い）金属材料を用いることにより、吸収体膜をより薄膜化することができる。波長１３．５ｎｍにおける消衰係数ｋが大きい金属材料としては、コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）が挙げられる。

[0009] 微細パターンを転写形成するために、反射型マスクの吸収体パターンを、垂直に近い断面形状とすることが要求される。しかし、消衰係数ｋが大きいＣｏ及びＮｉはエッチングを行いにくい材料であり、長いエッチング時間が必要となる。そのため、Ｃｏ及びＮｉを含む吸収体パターンの断面形状を垂

直にすることが難しい。すなわち、ドライエッチングによって吸収体膜をパターニングする場合、エッチングガスが吸収体膜下面まで到達した段階では、吸収体パターンの下部の側壁のエッチングが十分進行しない。そのため、吸収体パターンの断面形状が傾斜して、裾を引くテーパー（taper）形状となる。吸収体パターンの下部の側壁が確実にエッチングされるためには、追加のエッチング（オーバーエッチング）を行う必要がある。

[0010] しかしながら、吸収体パターンの断面のテーパー形状の部分を除去するために、オーバーエッチングの時間が長くなると、吸収体パターンの上部の側壁もエッチングされる。そのため、吸収体パターンの断面形状を垂直にすることが困難である。吸収体パターンの断面形状がテーパー形状である反射型マスクを用いた場合、被転写基板上に形成される転写パターンの精度が低下するという問題が生じる。また、オーバーエッチングを長くし過ぎると、吸収体膜より基板側に配置される保護膜及び／又は多層反射膜に対してダメージが生じる可能性がある。

[0011] 本発明は、上記の点に鑑み、反射型マスクのシャドーイング効果を低減するとともに、微細で高精度な吸収体パターンを形成することができる反射型マスクブランクを提供することを目的とする。具体的には、本発明は、反射型マスクの吸収体パターンを形成する際に、吸収体パターンの断面形状が、テーパー形状になることを抑制することができる反射型マスクブランクを提供することを目的とする。また、本発明は、シャドーイング効果を低減することができ、吸収体パターンの断面形状がテーパー形状になることを抑制することができる反射型マスク及びその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、その反射型マスクを用いた半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

[0012] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

[0013] （構成１）

本発明の構成１は、基板と、該基板の上に設けられた多層反射膜と、該多層反射膜の上に設けられた吸収体膜とを有する反射型マスクブランクであっ

て、

前記吸収体膜は、コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）からなる群から選択される少なくとも１つの高吸収係数元素と、ドライエッチング速度を速くする元素とを、前記吸収体膜の少なくとも一部に含み、

前記吸収体膜が、基板側の表面を含む下面領域と、基板とは反対側の表面を含む上面領域とを含み、

前記上面領域の前記高吸収係数元素の濃度（原子％）が、前記下面領域の前記高吸収係数元素の濃度（原子％）より高いことを特徴とする反射型マスクブランクである。

[0014]（構成２）

本発明の構成２は、前記下面領域の前記ドライエッチング速度を速くする元素の濃度（原子％）が、前記上面領域の前記ドライエッチング速度を速くする元素の濃度（原子％）より高いことを特徴とする、構成１の反射型マスクブランクである。

[0015]（構成３）

本発明の構成３は、前記ドライエッチング速度を速くする元素が、タンタル（Ｔａ）、タングステン（Ｗ）及びスズ（Ｓｎ）からなる群から選択される少なくとも１つの元素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。

[0016]（構成４）

本発明の構成４は、前記吸収体膜が、前記下面領域を含む下層と、前記上面領域を含む上層とを含む積層膜であり、

前記下層の材料に含まれる前記高吸収係数元素の濃度（原子％）を$C1_{lower}$とし、前記上層の材料に含まれる前記高吸収係数元素の濃度（原子％）を$C1_{upper}$としたときに、

$$C1_{upper} > C1_{lower} \geqq 0 \quad \cdots \text{（式１）}$$

であることを特徴とする、構成１乃至３の何れかの反射型マスクブランクである。

[0017]（構成５）

本発明の構成５は、前記下層の材料に含まれる前記ドライエッチング速度を速くする元素の濃度（原子％）を$C2_{lower}$とし、前記上層の材料に含まれる前記ドライエッチング速度を速くする元素の濃度（原子％）を$C2_{upper}$としたときに、

$C2_{lower} > C2_{upper} \geqq 0$　　・・・（式２）

であることを特徴とする、構成４の反射型マスクブランクである。

[0018]（構成６）

本発明の構成６は、前記上層の材料が、コバルト（Ｃｏ）及びタンタル（Ｔａ）を含み、前記下層の材料が、タンタル（Ｔａ）を含むことを特徴とする、構成４又は５の反射型マスクブランクである。

[0019]（構成７）

本発明の構成７は、前記上層の材料が、ニッケル（Ｎｉ）及びタンタル（Ｔａ）を含み、前記下層の材料が、タンタル（Ｔａ）を含むことを特徴とする、構成４又は５の反射型マスクブランクである。

[0020]（構成８）

本発明の構成８は、前記上層は第１の塩素系ガスを含むドライエッチングガスによってエッチング可能な材料からなり、前記下層は第１の塩素系ガスとは異なる第２の塩素系ガスを含むドライエッチングガスによってエッチング可能な材料からなることを特徴とする、構成４乃至７の何れかの反射型マスクブランクである。

[0021]（構成９）

本発明の構成９は、前記多層反射膜と前記吸収体膜との間に、保護膜を有することを特徴とする構成１乃至８の何れかの反射型マスクブランクである。

[0022]（構成１０）

本発明の構成１０は、前記保護膜と前記吸収体膜との間に、エッチングストッパー膜を有し、前記エッチングストッパー膜は、クロム（Ｃｒ）を含む

材料又はケイ素（Ｓｉ）を含む材料からなることを特徴とする構成９の反射型マスクブランクである。

[0023]（構成１１）

本発明の構成１１は、前記吸収体膜の上に、エッチングマスク膜を有し、前記エッチングマスク膜は、クロム（Ｃｒ）を含む材料又はケイ素（Ｓｉ）を含む材料を含む材料からなることを特徴とする構成１乃至１０の何れかの反射型マスクブランクである。

[0024]（構成１２）

本発明の構成１２は、構成１乃至１１の何れかの反射型マスクブランクにおける前記吸収体膜がパター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。

[0025]（構成１３）

本発明の構成１３は、構成１乃至１１の何れかの反射型マスクブランクの前記吸収体膜を、塩素系ガスを用いたドライエッチングでパターニングして吸収体パターンを形成することを特徴とする反射型マスクの製造方法である。

[0026]（構成１４）

本発明の構成１４は、構成１乃至１１の何れかの反射型マスクブランクの前記吸収体膜を、第１の塩素系ガスと、該第１の塩素系ガスとは異なる第２の塩素系ガスとを用いたドライエッチングでパターニングして吸収体パターンを形成することを特徴とする反射型マスクの製造方法である。

[0027]（構成１５）

本発明の構成１５は、ＥＵＶ光を発する露光光源を有する露光装置に、構成１２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膜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] 本発明によれば、反射型マスクのシャドーイング効果を低減するとともに、微細で高精度な吸収体パターンを形成することができる反射型マスクブラ

ンクを提供することができる。具体的には、本発明によれば、反射型マスクの吸収体パターンを形成する際に、吸収体パターンの断面形状が、テーパー形状になることを抑制することができる反射型マスクブランクを提供することができる。また、本発明によれば、シャドーイング効果を低減することができ、吸収体パターンの断面形状がテーパー形状になることを抑制することができる反射型マスク及びその製造方法を提供することができる。また、その反射型マスクを用いた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

[0029] [図1]本発明の反射型マスクブランクの、一つの実施形態の構成を説明するための模式図であって、吸収体膜の構造について説明するための要部断面模式図である。

[図2]本発明の反射型マスクブランクの、別の実施形態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にて示した工程図である。

[図4]本発明の反射型マスクブランクの、別の実施形態の一例を示す要部断面模式図である。

[図5]本発明の反射型マスクブランクの、更に別の実施形態の一例を示す要部断面模式図である。

[図6]吸収体パターンのテーパー角度θを説明するための断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0030] 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。

[0031] ＜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、本実施形態の反射型マスクブランク１００の実施形態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、本実施形態では、反

射型マスクブランク１００は、基板１の上に、多層反射膜２と、吸収体膜４とを、この記載の順で有する。多層反射膜２は、基板１の第１主面（表面）側に形成され、露光光であるＥＵＶ光を反射する。吸収体膜４はＥＵＶ光を吸収する。本明細書では、吸収体膜４の、基板１側の表面を含む領域のことを下面領域４６という。また、本明細書では、吸収体膜４の、基板１とは反対側の表面を含む領域のことを上面領域４８という。また、本明細書では、所定のＥＵＶ露光光（例えば、波長１３．５ｎｍのＥＵＶ光）に対する吸収係数（消衰係数）が高い元素のことを高吸収係数元素という。本実施形態は、上面領域４８の高吸収係数元素の濃度（原子％）が、下面領域４６の高吸収係数元素の濃度（原子％）より高いことに特徴がある。

[0032] 図１に示す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、更に保護膜３を有する。保護膜３は、吸収体膜４のパターニングの際のエッチャント、及び洗浄液に対して耐性を有する材料で形成される。図１に示す実施形態の反射型マスクブランク１００は、基板１の第２主面（裏面）側に、静電チャック用の裏面導電膜５を有する。

[0033] 図４は、本実施形態の反射型マスクブランク１００の別の実施形態を示す要部断面模式図である。反射型マスクブランク１００は、図１に示す反射型マスクブランク１００と同様に、基板１と、多層反射膜２と、保護膜３と、吸収体膜４と、裏面導電膜５とを備える。図４に示す反射型マスクブランク１００は、吸収体膜４の上に、吸収体膜４をエッチングするときに吸収体膜４のエッチングマスクとなるエッチングマスク膜６を更に有している。なお、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を用いる場合、後述のように、吸収体膜４に転写パターンを形成した後、エッチングマスク膜６を剥離してもよい。

[0034] 図５は、本実施形態の反射型マスクブランク１００の更に別の実施形態を示す要部断面模式図である。反射型マスクブランク１００は、図４に示す反射型マスクブランク１００と同様に、基板１と、多層反射膜２と、保護膜３と、吸収体膜４と、エッチングマスク膜６と、裏面導電膜５とを備える。図

５に示す反射型マスクブランク１００は、保護膜３と吸収体膜４との間に、吸収体膜４をエッチングするときにエッチングストッパーとなるエッチングストッパー膜７を更に有している。なお、エッチングマスク膜６及びエッチングストッパー膜７を有する反射型マスクブランク１００を用いる場合、後述のように、吸収体膜４に転写パターンを形成した後、エッチングマスク膜６及びエッチングストッパー膜７を剥離してもよい。

[0035] また、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、反射型マスクブランク１００は、吸収体膜４又はエッチングマスク膜６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。

[0036] 本明細書において、例えば、「基板１の主表面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。

[0037] 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。

[0038] ＜＜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±５ｐｐｂ／℃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、SiO_2－TiO_2系ガラス、又は多成分系ガラスセラミックス等を用いることができる。

[0039] 基板１の転写パターン（後述の吸収体膜４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１３２ｍｍ×１３２ｍｍの領域において、平坦度が０．１μｍ以下であることが好ましく、更に好ましくは０．０５μｍ以下、特に好ましくは０．０３μｍ以下である。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（裏面）である。裏面の１３２ｍｍ×１３２ｍｍの領域において、平坦度が０．１μｍ以下であることが好ましく、更に好ましくは０．０５μｍ以下、特に好ましくは０．０３μｍ以下である。なお、反射型マスクブランク１００の１４２ｍｍ×１４２ｍｍの領域における第２主面側（裏面）の平坦度は、１μｍ以下であることが好ましく、更に好ましくは０．５μｍ以下、特に好ましくは０．３μｍ以下である。

[0040] 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。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０．１ｎｍ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。

[0041] 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、６５ＧＰａ以上の高いヤング率を有しているものが好ましい。

[0042] ＜＜多層反射膜２＞＞

反射型マスク２００の多層反射膜２は、ＥＵＶ光を反射する機能を付与するものである。反射型マスク２００は、屈折率の異なる元素を主成分とする各層が周期的に積層された多層膜の構成となっている。

[0043] 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。最上層が低屈折率層である場合、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の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。

[0044] 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光の反射率が高い多層反射膜２が得られる。本実施形態では、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が優れている。低屈折率層としては、モリブデン（Ｍｏ）、ルテニウム（Ｒｕ）、ロジウム（Ｒｈ）、及び白金（Ｐｔ）から選ばれる金属単体、又はこれらの合金が用いられる。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、Ｍｏ膜とＳｉ膜とを交互に４０から６０周期程度積層したＭｏ／Ｓｉ周期積層膜が用いることが好ましい。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、この最上層（Ｓｉ層）とＲｕ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。最上層の上にケイ素酸化物層を含むことにより、マスク洗浄耐性を向上させることができる。

[0045] このような多層反射膜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の各構成層の厚み、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が、高屈折率層同士、そして低屈折率層同士の厚み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（高屈折率層）の膜厚は、３ｎｍから１０ｎｍとすることができる。

[0046] 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、まずＳｉターゲットを用いて厚さ４ｎｍ程度のＳｉ膜を基板１上に成膜し、その後Ｍｏターゲットを用いて厚さ３ｎｍ程度のＭｏ膜を成膜し、これを１周期として、４０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）。多層反射膜２の周期を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。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。

[0047] ＜＜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と吸収体膜４との間に、保護膜３を有することにより、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。したがって、反射型マスク２００のＥＵＶ光に対する反射特性が良好となる。

[0048] 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。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）、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合金であることができる。また、保護膜３の材料は、Ｒｕ又はＲｕ合金に更に窒素を含む材料であることができる。このような材料の保護膜３は、特に、塩素系ガス（Ｃｌ系ガス）のドライエッチングで吸収体膜４をパター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。

[0049] 保護膜３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を構成する元素（例えばケイ素）の拡散を抑えつつ、ＥＵＶ光の反射率を十分確保しながら、マスク洗浄耐性、吸収体膜４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の経時変化防止という保護膜３としての機能を兼ね備えることが可能となる。

[0050] 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リソグラフィ用の反射型マスク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及びコンタミネーションを除去する必要がある。このため、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系の保護膜３を用いることにより、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なる。そのため、マスク洗浄耐性の要求を満たすことが可能となる。

[0051] 保護膜３の厚みは、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の厚みは、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。

[0052] 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。

[0053] ＜＜吸収体膜４＞＞

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。吸収体膜４をドライエッチングにより所定のパターンに加工することにより、吸収体パターン４ａを得ることができる。

[0054] 本実施形態の吸収体膜４は、ＥＵＶ光（例えば、波長１３．５ｎｍ）に対する消衰係数ｋが高い（吸収係数が高い）金属材料を用いることにより、薄膜化することができる。本明細書では、消衰係数ｋが高い（吸収係数が高い）金属元素のことを、「高吸収係数元素」という。具体的には、高吸収係数元素とは、従来、反射型マスクの吸収体膜４の材料として用いられているＴａの、波長１３．５ｎｍのＥＵＶ光に対する消衰係数よりも大きい消衰係数を有する元素のことを意味する。本実施形態の吸収体膜４として用いること

のできる高吸収係数元素として、コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）からなる群から選択される少なくとも１つを用いることができる。

[0055] 本明細書において、所定の材料の屈折率ｎ及び消衰係数ｋの値は、ＥＵＶ光（波長１３．５ｎｍ）に対する屈折率ｎ及び消衰係数ｋを意味する。

[0056] 従来、反射型マスクブランク１００の吸収体膜４として、加工性が良いことから、タンタル（Ｔａ）が多く用いられている。タンタル（Ｔａ）の屈折率ｎ及び消衰係数ｋは、ｎ＝０．９４３及びｋ＝０．０４１である。これに対して、コバルト（Ｃｏ）の屈折率ｎ及び消衰係数ｋは、ｎ＝０．９３３及びｋ＝０．０６６である。また、ニッケル（Ｎｉ）の屈折率ｎ及び消衰係数ｋは、ｎ＝０．９４８及びｋ＝０．０７３である。したがって、タンタルと比べて、コバルト及びニッケルの消衰係数ｋは大きい。そのため、吸収体膜４として、コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）からなる群から選択される少なくとも１つの高吸収係数元素を材料として用いることにより、吸収体膜４を薄膜化することができる。その結果、反射型マスク２００のシャドーイング効果を低減することができる。

[0057] 一方、コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）は、エッチングを行いにくい材料である。エッチングが長時間になると、吸収体膜４パターン４ａの上部の側壁がエッチングされることにより、吸収体膜４パターン４ａの断面形状が、テーパー（taper）形状になってしまうおそれがある。吸収体膜４パターンの断面形状がテーパー形状である反射型マスク２００を用いた場合、被転写基板１上に形成される転写パターンの精度が低下するという問題が生じる。

[0058] そこで、本発明者らは、吸収体膜４のエッチングの際に、エッチングの初期と比べて、エッチングの終期のエッチング速度を速くすることにより、吸収体膜４パターンの断面形状がテーパー形状になることを低減することができることを見出した。更に、本発明者らは、エッチングの終期のエッチング速度を速くするために、吸収体膜４の基板１とは反対側の表面を含む領域（上面領域４８）の高吸収係数元素の濃度（原子％）が、吸収体膜４の基板１

側の領域（下面領域４６）の高吸収係数元素の濃度（原子％）より高くすることを見出し、本実施形態に至った。なお、下面領域４６は、高吸収係数元素を含まなくても良い。すなわち、下面領域４６の高吸収係数元素の濃度（原子％）は、ゼロであることができる。

[0059] なお、下面領域４６は、高吸収係数元素以外の元素を含むことになる。エッチングの終期のエッチング速度を速くするために、下面領域４６は、ドライエッチング速度を速くする元素を含むことが好ましい。ドライエッチング速度を速くする元素とは、高吸収係数元素をエッチングするために所定のエッチングガスを用いる場合、その所定のエッチングガスによるエッチング速度が、高吸収係数元素をエッチングする場合よりも速い元素のことを意味する。

[0060] 吸収体膜４の下面領域４６及び上面領域４８について、更に説明する。

[0061] 図１に示すように、吸収体膜４は、下面領域４６及び上面領域４８を含む。下面領域４６は、吸収体膜４の二つの表面（界面）うち、基板１側の表面を含む領域である。図１に示す例では、下面領域４６は、吸収体膜４の表面（界面）うち、保護膜３と接する表面（本明細書では、「下面」という。）を含み、その表面近傍の領域である。また、上面領域４８は、吸収体膜４の二つの表面（界面）うち、基板１とは反対側の表面（本明細書では、「上面」という。）を含む領域である。図１に示す例では、上面領域４８は、反射型マスクブランク１００の最表面となる吸収体膜４の表面を含み、その表面近傍の領域である。下面領域４６及び上面領域４８ともに、下面及び上面の近傍の領域であり、下面又は上面から、吸収体膜４の膜厚の１０％、好ましくは５％の深さを有する領域であることができる。下面領域４６及び上面領域４８は、吸収体膜４の中の高吸収係数元素の濃度（原子％）及びドライエッチング速度を速くする元素の濃度（原子％）の分布を表すための仮想的な領域である。下面領域４６及び上面領域４８の中の所定の元素の濃度分布は均一である必要はない。下面領域４６及び上面領域４８の中の所定の元素の濃度は、各領域内での所定の元素の濃度の平均値であることができる。

[0062] 下面領域４６と、上面領域４８との間の領域（本明細書では、「中間領域４７」という。）の所定の元素の濃度分布は任意である。中間領域４７の所定の元素の濃度分布は、深さ方向に単調減少又は単調増加する分布であることが好ましい。具体的には、中間領域４７における高吸収係数元素の濃度は、吸収体膜４の深さ方向に上面領域４８から下面領域４６に向かって、単調減少することが好ましい。また、中間領域４７におけるドライエッチング速度を速くする元素の濃度は、吸収体膜４の深さ方向に上面領域４８から下面領域４６に向かって、単調増加することが好ましい。所定の元素の濃度の深さ方向の濃度変化は、傾斜的であることができ、また、ステップ状に変化（増加又は減少）することもできる。本明細書において、元素の濃度の単調減少とは、元素の濃度がステップ状に減少することを含む。本明細書において、元素の濃度の単調増加とは、元素の濃度がステップ状に増加することを含む。

[0063] 本実施形態の吸収体膜４は、下面領域４６の高吸収係数元素の濃度（原子％）が、上面領域４８の高吸収係数元素の濃度（原子％）と比較して低い。そのため、吸収体膜４をエッチングする際に、エッチングの終期である、下面領域４６のエッチング速度を速くすることができる。具体的には、下面領域４６のエッチング速度は、上面領域４８のエッチング速度の１．５倍以上であることが好ましく、３倍以上であることがより好ましい。また、下面領域４６のエッチング速度は、上面領域４８のエッチング速度の１０倍以下であることが好ましく、８倍以下であることがより好ましい。下面領域４６及び上面領域４８の材料がこのようなエッチング速度となるように、下面領域４６の高吸収係数元素の濃度を調節することによって、吸収体パターン４ａの断面形状が、テーパー形状になることを抑制することができる。本実施形態の反射型マスクブランクを用いるならば、断面形状のテーパー形状を抑制することができるので、微細で高精度な吸収体パターン４ａを有する反射型マスク２００を製造することができる。

[0064] 本実施形態の反射型マスクブランク１００は、下面領域４６のドライエッ

チング速度を速くする元素の濃度（原子％）が、上面領域４８のドライエッチング速度を速くする元素の濃度（原子％）より高いことが好ましい。ドライエッチング速度を速くする元素は、タンタル（Ｔａ）、タングステン（Ｗ）及びスズ（Ｓｎ）からなる群から選択される少なくとも１つの元素であることが好ましい。また、ドライエッチング速度を速くする元素として、所定の金属元素以外に、窒素を含むことができる。下面領域４６は、ドライエッチング速度を速くする元素をより多く含むことにより、吸収体膜４のエッチングの終期のエッチング速度を速くすることができる。この結果、吸収体パターン４ａの断面形状が、テーパー形状になることを抑制することを、より確実にできる。

[0065] 図２に示すように、別の実施形態の反射型マスクブランク１００の吸収体膜４は、下面領域４６を含む下層４２と、上面領域４８を含む上層４４とを含む積層膜であることができる。

[0066] 図２に示すように、吸収体膜４は、下面領域４６を含む下層４２と、上面領域４８を含む上層４４とを含むことができる。図２に示す例では、吸収体膜４は、下層４２及び上層４４からなる積層膜である。下層４２及び上層４４のそれぞれの所定の元素の濃度分布は、略均一であることが好ましい。また、吸収体膜４が、下層４２及び上層４４からなる積層膜である場合には、下面領域４６及び下層４２の所定の元素の濃度は同じであり、上面領域４８及び上層４４の所定の元素の濃度は同じである。

[0067] 図２に示す例では、吸収体膜４の積層膜が、下層４２及び上層４４の２層である。本実施形態では、吸収体膜４は、３層以上の積層膜であることができる。吸収体膜４の成膜工程を簡易にすることができ、また製造コストを低下させることができる点から、本実施形態の反射型マスクブランク１００の吸収体膜４は、下層４２及び上層４４の２層の積層膜であることが好ましい。

[0068] 図２に示す実施形態の反射型マスクブランク１００の吸収体膜４では、下層４２の材料に含まれる高吸収係数元素の濃度（原子％）を$C1_{lower}$とし、

上層４４の材料に含まれる高吸収係数元素の濃度（原子％）を$C1_{upper}$としたときに、下記（式１）の関係を満足する。

$$C1_{upper} > C1_{lower} \geqq 0 \quad \cdots \text{（式１）}$$

[0069] 図２に示す実施形態の反射型マスクブランク１００によれば、吸収体膜４が、所定の高吸収係数元素の濃度を有する下層４２及び上層４４を含む積層膜であることにより、上層４４のエッチング速度と比べて、吸収体膜４の下層４２のエッチング速度を速くすることができる。そのため、反射型マスク２００の吸収体パターン４ａを形成する際に、パターンの断面形状が、テーパー形状になることを抑制することができる。

[0070] 図２に示す実施形態の反射型マスクブランク１００は、下層４２の材料に含まれるドライエッチング速度を速くする元素の濃度（原子％）を$C2_{lower}$とし、上層４４の材料に含まれるドライエッチング速度を速くする元素の濃度（原子％）を$C2_{upper}$としたときに、下記（式２）の関係を満足することが好ましい。

$$C2_{lower} > C2_{upper} \geqq 0 \quad \cdots \text{（式２）}$$

[0071] 吸収体膜４の下層４２及び上層４４の中の、ドライエッチング速度を速くする元素の濃度（原子％）が、所定の関係であることにより、上層４４のエッチング速度と比べて、吸収体膜４の下層４２のエッチング速度を速くすることを確実にできる。その結果、反射型マスク２００の吸収体パターン４ａを形成する際に、吸収体パターン４ａの断面形状が、テーパー形状になることを抑制することを、より確実にできる。

[0072] 上層４４の材料としては、コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）のうち少なくとも１以上の元素に、タングステン（Ｗ）、ニオブ（Ｎｂ）、タンタル（Ｔａ）、チタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ハフニウム（Ｈｆ）、イットリウム（Ｙ）、リン（Ｐ）及びスズ（Ｓｎ）のうち少なくとも１以上の添加元素（Ｘ）を添加したＣｏ－Ｘ合金、Ｎｉ－Ｘ合金、ＣｏＮｉ－Ｘ合金を用いることができる。添加元素（Ｘ）としては、タングステン（Ｗ）、タンタル（Ｔａ）及び／又はスズ（Ｓｎ）を含むことが好ましく、タンタ

ル（Ｔａ）を含むことがより好ましい。上層４４の材料が、適切な添加元素（Ｘ）を含むことにより、上層４４を、高い消衰係数（吸収係数）に保ちつつ、適切なエッチング速度に制御することができる。

[0073] 上層４４の材料としては、具体的には、Ｃｏ単体、Ｎｉ単体、$CoTa_3$、ＣｏＴａ、Co_3Ta、$NiTa_3$、ＮｉＴａ又は$NiTa_3$を好ましく用いることができる。

[0074] 上層４４の材料は、コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）の濃度の合計が、１０原子％以上であることが好ましく、２０原子％以上であることがより好ましい。また、コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）の濃度の合計が、９０原子％以下であることが好ましく、８５原子％以下であることがより好ましい。

[0075] 上層４４の材料がコバルト（Ｃｏ）を含む場合、コバルト（Ｃｏ）の濃度は、１０原子％以上であることが好ましく、２０原子％以上であることがより好ましい。また、コバルト（Ｃｏ）の濃度が、９０原子％以下であることが好ましく、８５原子％以下であることがより好ましい。

[0076] 上層４４の材料がニッケル（Ｎｉ）を含む場合、ニッケル（Ｎｉ）の濃度は、１０原子％以上であることが好ましく、２０原子％以上であることがより好ましい。また、ニッケル（Ｎｉ）の濃度が、９０原子％以下であることが好ましく、８５原子％以下であることがより好ましい。

[0077] 添加元素（Ｘ）がタンタル（Ｔａ）、タングステン（Ｗ）又はスズ（Ｓｎ）の場合、タンタル（Ｔａ）、タングステン（Ｗ）又はスズ（Ｓｎ）の濃度は、１０原子％以上であることが好ましく、１５原子％以上であることがより好ましい。また、タンタル（Ｔａ）、タングステン（Ｗ）又はスズ（Ｓｎ）の濃度が、９０原子％以下であることが好ましく、８０原子％以下であることがより好ましい。

[0078] Ｃｏ－Ｘ合金の添加元素（Ｘ）がＴａの場合には、ＣｏとＴａとの組成比（Ｃｏ：Ｔａ）は、９：１～１：９が好ましく、４：１～１：４がより好ましい。ＣｏとＴａとの組成比が３：１、１：１及び１：３としたときの各試

料に対してＸ線回折装置（ＸＲＤ）による分析及び断面ＴＥＭ観察を行ったところ、すべての試料において、Ｃｏ及びＴａ由来のピークがブロードに変化し、アモルファス構造となっていた。

[0079] また、Ｎｉ－Ｘ合金の添加元素（Ｘ）がＴａの場合には、ＮｉとＴａとの組成比（Ｎｉ：Ｔａ）は、９：１～１：９が好ましく、４：１～１：４がより好ましい。ＮｉとＴａとの組成比が３：１、１：１及び１：３としたときの各試料に対してＸ線回折装置（ＸＲＤ）による分析及び断面ＴＥＭ観察を行ったところ、すべての試料において、Ｎｉ及びＴａ由来のピークがブロードに変化し、アモルファス構造となっていた。

[0080] また、ＣｏＮｉ－Ｘ合金の添加元素（Ｘ）がＴａの場合には、ＣｏＮｉとＴａとの組成比（ＣｏＮｉ：Ｔａ）は、９：１～１：９が好ましく、４：１～１：４がより好ましい。

[0081] また、Ｃｏ－Ｘ合金、Ｎｉ－Ｘ合金又はＣｏＮｉ－Ｘ合金は、上記添加元素（Ｘ）の他に、屈折率及び消衰係数に大きく影響を与えない範囲で、窒素（Ｎ）、酸素（Ｏ）、炭素（Ｃ）及び／又はホウ素（Ｂ）等の他の元素を含んでもよい。

[0082] 上層４４の材料の消衰係数ｋは、好ましくは０．０３５以上、より好ましくは０．０４０以上、更に好ましくは０．０４５以上である。

[0083] 下層４２の材料としては、タンタル（Ｔａ）、タングステン（Ｗ）及び／又はスズ（Ｓｎ）を含む材料が好ましい。下層４２の材料としては、タンタル（Ｔａ）、タングステン（Ｗ）及びスズ（Ｓｎ）のうち少なくとも１以上の元素に、上層４４の材料を添加した材料を用いることができる。また、下層４２の材料として、更にエッチング速度を速めるために、タンタル（Ｔａ）、タングステン（Ｗ）及びスズ（Ｓｎ）のうち少なくとも１以上の元素に、窒素（Ｎ）を添加した材料を用いることができる。

[0084] 下層４２の材料がＴａ、Ｗ及びＳｎのいずれか１つを含む場合、Ｔａ、Ｗ又はＳｎの濃度は、５０原子％以上であることが好ましく、７０原子％以上であることがより好ましい。また、下層４２の材料がＴａ、Ｗ及びＳｎから

選択される複数の材料を含む場合、Ｔａ、W及びＳｎの合計濃度は、５０原子％以上であることが好ましく、７０原子％以上であることがより好ましい。

[0085] 下層４２の材料がＴａ、W又はＳｎとＮとを含む場合、Ｔａ、W又はＳｎとＮとの濃度の合計は、６０原子％以上であることが好ましく、８０原子％以上であることがより好ましい。

[0086] 下層４２の材料がＣｏを含む場合、Ｃｏの含有量は、５０原子％以下であることが好ましく、３５原子％以下であることがより好ましい。また、下層４２の材料がＮｉを含む場合、Ｎｉの含有量は、５０原子％以下であることが好ましく、３５原子％以下であることがより好ましい。

[0087] また、下層４２の材料は、エッチング速度、屈折率及び消衰係数に大きく影響を与えない範囲で、酸素（Ｏ）、炭素（Ｃ）又はホウ素（Ｂ）等の他の元素を含んでもよい。

[0088] 図２に示す実施形態の反射型マスクブランク１００は、上層４４の材料が、コバルト（Ｃｏ）及びタンタル（Ｔａ）を含み、下層４２の材料が、タンタル（Ｔａ）を含むことが好ましい。また、上層４４の材料が、ニッケル（Ｎｉ）及びタンタル（Ｔａ）を含み、下層４２の材料が、タンタル（Ｔａ）を含むことが好ましい。コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）は高吸収係数元素であり、タンタル（Ｔａ）はドライエッチング速度を速くする元素である。

[0089] 上層４４の材料が、タンタル（Ｔａ）の他にコバルト（Ｃｏ）又はニッケル（Ｎｉ）を含むことにより、消衰係数ｋを高くすることができるので、吸収体膜４の薄膜化が可能となる。

[0090] コバルト（Ｃｏ）及びタンタル（Ｔａ）を含む上層４４の材料としては、具体的には、ＣｏＴａ$_3$、ＣｏＴａ又はＣｏ$_3$Ｔａを好ましく用いることができる。ニッケル（Ｎｉ）及びタンタル（Ｔａ）を含む上層４４の材料としては、具体的には、ＮｉＴａ$_3$、ＮｉＴａ又はＮｉ$_3$Ｔａを好ましく用いることができる。

[0091] 下層４２の材料が、タンタル（Ｔａ）を含むことにより、上層４４に比べて、下層４２のエッチング速度を速くすることができる。吸収体膜４のエッチングの終期のエッチング速度を速くすることができる。この結果、吸収体パターン４ａの断面形状が、テーパー形状になることを抑制することを、より確実にできる。

[0092] タンタル（Ｔａ）を含む下層４２の材料としては、具体的には、Ｔａ単体の他に、ＴａＮ、ＴａＢＮ、$CoTa_3$又は$NiTa_3$を好ましく用いることができる。

[0093] 図２に示す実施形態の反射型マスクブランク１００の上層４４は、第１の塩素系ガスを含むドライエッチングガスによってエッチング可能な材料からなり、下層４２は、第１の塩素系ガスとは異なる第２の塩素系ガスを含むドライエッチングガスによってエッチング可能な材料からなることが好ましい。

[0094] 上層４４をエッチングするための第１の塩素系ガスとして、Cl_2、$SiCl_4$、$CHCl_3$、CCl_4、及びBCl_3等の塩素系ガス、これらの塩素系ガスから選択された２種類以上の混合ガス、塩素系ガスとＨｅとを所定の割合で含む混合ガス、塩素系ガスとＡｒとを所定の割合で含む混合ガスからなる群から選択される少なくとも一種類又はそれ以上から選択したものを用いることができる。第１の塩素系ガスとして、Cl_2又はBCl_3を用いることが好ましい。特に、上層４４の材料が、Ｃｏ単体、Ｎｉ単体、$CoTa_3$、ＣｏＴａ、Co_3Ta、$NiTa_3$、ＮｉＴａ又は$NiTa_3$である場合には、第１の塩素系ガスとして、BCl_3を用いることが好ましい。

[0095] 下層４２をエッチングするためのエッチングとして、Cl_2、$SiCl_4$、$CHCl_3$、CCl_4、及びBCl_3等の塩素系ガス、これらの塩素系ガスから選択された２種類以上の混合ガス、塩素系ガスとＨｅとを所定の割合で含む混合ガス、塩素系ガスとＡｒとを所定の割合で含む混合ガス、フッ素ガス、塩素ガス、臭素ガス並びに沃素ガスから選択される少なくとも一つを含むハロゲンガス、並びにハロゲン化水素ガスからなる群から選択される少なくと

も一種類又はそれ以上から選択したものを用いることができる。他のエッチングガスとしては、CF_4、CHF_3、C_2F_6、C_3F_6、C_4F_6、C_4F_8、CH_2F_2、CH_3F、C_3F_8、SF_6及びF_2等のフッ素系のガス、並びにフッ素系ガスとO_2とを所定の割合で含む混合ガス等から選択したものを用いることができる。下層４２をエッチングするための第２の塩素系ガスとしては、Cl_2、$SiCl_4$、$CHCl_3$、CCl_4、及びBCl_3等の塩素系ガス、これらの塩素系ガスから選択された２種類以上の混合ガス、塩素系ガスとＨｅとを所定の割合で含む混合ガス、塩素系ガスとＡｒとを所定の割合で含む混合ガスからなる群から選択される少なくとも一種類又はそれ以上から選択したものを用いることができる。第２の塩素系ガスとして、Cl_2又はBCl_3を用いることが好ましい。特に、下層４２の材料が、ＴａＮ又はＴａＢＮである場合には、第２の塩素系ガスとして、Cl_2を用いることが好ましい。また、下層４２の材料が、$CoTa_3$又は$NiTa_3$である場合には、第２の塩素系ガスとして、BCl_3を用いることが好ましい。

[0096] 下層４２のエッチング速度は、上層４４のエッチング速度の１．５倍以上であることが好ましく、３倍以上であることがより好ましい。また、下層４２のエッチング速度は、上層４４のエッチング速度の１０倍以下であることが好ましく、８倍以下であることがより好ましい。例えば、後述の表２に記載のエッチング速度の比に基づいて、上層４４及び下層４２の材料及びエッチングガスを選択することができる。上層４４及び下層４２は、同一のエッチングガスでエッチングすることもできる。

[0097] 本実施形態によれば、上層４４及び下層４２が所定のドライエッチングガスによってエッチング可能な材料からなることにより、エッチング速度を適切に調節することができる。そのため、反射型マスク２００に形成されるパターンの断面形状が、テーパー形状になることを抑制することを、更に確実にできる。

[0098] 本実施形態の吸収体膜４は、公知の方法、例えば、ＤＣスパッタリング法、及びＲＦスパッタリング法などのマグネトロンスパッタリング法で形成す

ることができる。また、ターゲットは、所定の吸収体膜４に対応する合金のターゲットを用いることができる。また、所定の吸収体膜４を構成する複数種類の金属に対応する、複数種類の単体金属又は合金ターゲット用いたコースパッタリングとすることもできる。

[0099] 吸収体膜４は、バイナリー型の反射型マスクブランク１００としてＥＵＶ光の吸収を目的とした吸収体膜４であることができる。また、吸収体膜４は、位相シフト型の反射型マスクブランク１００としてＥＵＶ光の位相差も考慮した位相シフト機能を有する吸収体膜４であることができる。

[0100] 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（合計膜厚）は、６０ｎｍ未満、好ましくは５０ｎｍ以下とすることが求められる。

[0101] 上層４４の膜厚は、吸収体膜４の膜厚に対して、２５％以上が好ましく、５０％以上がより好ましい。また、上層４４の膜厚は、吸収体膜４の膜厚に対して、９８％以下が好ましく、９０％以下がより好ましい。

[0102] 位相シフト機能を有する吸収体膜４の場合、吸収体膜４が形成されている部分では、ＥＵＶ光を吸収して減光しつつパターン転写に悪影響がないレベルで一部の光を反射させて、保護膜３を介して多層反射膜２から反射してくるフィールド部からの反射光と所望の位相差を形成するものである。吸収体膜４は、吸収体膜４からの反射光と多層反射膜２からの反射光との位相差が１６０度から２００度となるように形成される。１８０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、焦点裕度等の露光に関する各種裕度が拡がる。パターンの形状及び露光条件にもよるが、一般的には、この位相シフト効果を十分得るための反射率の目安は、絶対反射率で１％以上、多層反射膜２（保護膜３付き）に対する反射比で２％以上である。

[0103] 吸収体膜４が多層膜の場合、上層４４の上に反射防止膜を形成することができる。反射防止膜により表面反射を抑制することは、例えばＤＵＶ光を用いたマスクパターン検査時に有用である。そのため、反射防止膜は、ＤＵＶ光に対する反射防止機能を有するように、その光学定数と膜厚を適当に設定することが好ましい。また、上層４４が反射防止機能を有する構成としてもよい。本実施形態の反射型マスクブランク１００が反射防止膜を有することにより、ＤＵＶ光等の光を用いたマスクパターン検査時の検査感度が向上する。

[0104] また、吸収体膜４を多層膜にすることによって様々な機能を付加させることが可能となる。吸収体膜４が位相シフト機能を有する吸収体膜４の場合には、多層膜にすることによって光学面での調整の範囲が拡がり、所望の反射率が得やすくなる。

[0105] また、吸収体膜４の表面には、酸化層を形成してもよい。吸収体膜４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、１．０ｎｍ以上が好ましく、１．５ｎｍ以上がより好ましい。また、酸化層の厚さは、５ｎｍ以下が好ましく、３ｎｍ以下がより好ましい。酸化層の厚さが１．０ｎｍ未満の場合には薄すぎて効果が期待できない。また、酸化層の厚さが５ｎｍ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。

[0106] 酸化層の形成方法は、吸収体膜４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を成膜後に吸収体膜４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、酸化しやすいＴａを含むＣｏＴａ合金、ＮｉＴａ合金又はＣｏＮｉＴａ合金の場合、膜厚が１～２ｎｍの酸化層が形成される。

[0107] また、上述の説明の通り、２層構造の吸収体膜４の場合、上層４４及び下

層４２を、Cl_2、$SiCl_4$、$CHCl_3$、CCl_4、及びBCl_3等の塩素系のガス、これらの塩素系ガスから選択された２種類以上の混合ガス、塩素系ガスとＨｅとを所定の割合で含む混合ガス、並びに塩素系ガスとＡｒとを所定の割合で含む混合ガスから選択したものを用いることができる。また、上層４４及び下層４２を、塩素系の異なるエッチングガスを用いてエッチングすることができる。第１のエッチングガスは、BCl_3ガスを含む塩素系ガスとし、第２のエッチングガスは、第１のエッチングガスとは異なるCl_2ガス等を含む塩素系ガス又はフッ素系ガスとすることができる。これにより、酸化層を容易に除去することができ、吸収体膜４のエッチング時間を短くすることが可能となる。

[0108] なお、吸収体膜４のエッチングの最終段階でエッチングガスに酸素が含まれていると、Ｒｕ系保護膜３に表面荒れが生じる。このため、Ｒｕ系保護膜３がエッチングに曝されるオーバーエッチング段階では、酸素が含まれていないエッチングガスを用いることが好ましい。

[0109] ＜＜エッチングマスク膜６＞＞

図４に示すように、本実施形態の反射型マスクブランク１００は、吸収体膜４の上（吸収体膜４が上層４４を有する場合には、上層４４の上）に、エッチングマスク膜６を有することが好ましい。また、エッチングマスク膜６は、クロム（Ｃｒ）を含む材料又はケイ素（Ｓｉ）を含む材料を含む材料からなることが好ましい。本実施形態の反射型マスクブランク１００が、所定のエッチングマスク膜６を有することにより、転写パターンを精度よく吸収体膜４に形成することができる。

[0110] エッチングマスク膜６の材料としては、エッチングマスク膜６に対する吸収体膜４（吸収体膜４が上層４４を有する場合には上層４４）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６に対する吸収体膜４（上層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。

[0111] エッチングマスク膜６に対する吸収体膜４（上層４４）のエッチング選択比が高い材料としては、クロム及びクロム化合物の材料が挙げられる。この場合、吸収体膜４は塩素系ガスでエッチングすることができる。クロム化合物としては、Ｃｒと、Ｎ、Ｏ、Ｃ、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。クロム化合物としては、例えば、ＣｒＮ、ＣｒＯＮ、ＣｒＣＮ、ＣｒＣＯ、ＣｒＣＯＮ、ＣｒＢＮ、ＣｒＢＯＮ、ＣｒＢＣＮ及びＣｒＢＯＣＮ等が挙げられる。塩素系ガスでのエッチング選択比を上げるためには、実質的に酸素を含まない材料とすることが好ましい。実質的に酸素を含まないクロム化合物として、例えばＣｒＮ、ＣｒＣＮ、ＣｒＢＮ及びＣｒＢＣＮ等が挙げられる。クロム化合物のＣｒ含有量は、５０原子％以上１００原子％未満であることが好ましく、８０原子％以上１００原子％未満であることがより好ましい。また、「実質的に酸素を含まない」とは、クロム化合物における酸素の含有量が１０原子％以下、好ましくは５原子％以下であるものが該当する。なお、前記材料は、本実施形態の効果が得られる範囲で、クロム以外の金属を含有することができる。

[0112] また、吸収体膜４（上層４４）を、実質的に酸素を含まない塩素系ガスでエッチングする場合には、ケイ素又はケイ素化合物の材料を使用することができる。ケイ素化合物としては、ＳｉとＮ、Ｏ、Ｃ及びＨから選ばれる少なくとも一つの元素を含む材料、ケイ素又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）、及び金属ケイ素化合物（金属シリサイド化合物）などの材料が挙げられる。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。なお、前記材料は、本実施形態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。

[0113] 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吸収体膜４（上層４４）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、３ｎｍ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、レジスト膜の膜厚を薄くする観点から、１５ｎｍ以下であることが望ましく、１０ｎｍ以下がより好ましい。

[0114] ＜＜エッチングストッパー膜７＞＞

図５に示すように、本実施形態の反射型マスクブランク１００は、保護膜３と吸収体膜４（吸収体膜４が下層４２を有する場合には、下層４２）との間に、エッチングストッパー膜７を有することが好ましい。また、エッチングストッパー膜７は、クロム（Ｃｒ）を含む材料又はケイ素（Ｓｉ）を含む材料からなることが好ましい。本実施形態の反射型マスクブランク１００が、所定のエッチングストッパー膜７を有することにより、吸収体膜４のエッチングの際の保護膜３及び多層反射膜２に対するダメージを抑制することができる。

[0115] エッチングストッパー膜７の材料として、塩素系ガスを用いたドライエッチングにおけるエッチングストッパー膜７に対する吸収体膜４のエッチング選択比（吸収体膜４（下層４２）のエッチング速度／エッチングストッパー膜７のエッチング速度）が高い材料を用いることが好ましい。このような材料としては、クロム及びクロム化合物の材料が挙げられる。クロム化合物としては、Ｃｒと、Ｎ、Ｏ、Ｃ及びＨから選ばれる少なくとも一つの元素とを含む材料が挙げられる。クロム化合物としては、例えば、ＣｒＮ、ＣｒＯＮ、ＣｒＣＮ、ＣｒＣＯ、ＣｒＣＯＮ、ＣｒＢＮ、ＣｒＢＯＮ、ＣｒＢＣＮ及びＣｒＢＯＣＮ等が挙げられる。塩素系ガスでのエッチング選択比を上げるためには、実質的に酸素を含まない材料とすることが好ましい。実質的に酸素を含まないクロム化合物として、例えばＣｒＮ、ＣｒＣＮ、ＣｒＢＮ及びＣｒＢＣＮ等が挙げられる。クロム化合物のＣｒ含有量は、５０原子％以上１００原子％未満であることが好ましく、８０原子％以上１００原子％未満

であることがより好ましい。なお、エッチングストッパー膜７の材料は、本実施形態の効果が得られる範囲で、クロム以外の金属を含有することができる。

[0116] また、吸収体膜４（下層４２）を、塩素系ガスでエッチングする場合には、エッチングストッパー膜７は、ケイ素又はケイ素化合物の材料を使用することができる。ケイ素化合物としては、Ｓｉと、Ｎ、Ｏ、Ｃ及びＨから選ばれる少なくとも一つの元素とを含む材料、並びにケイ素又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）又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。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。なお、前記材料は、本実施形態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。

[0117] また、エッチングストッパー膜７は、上記エッチングマスク膜６と同じ材料で形成することが好ましい。この結果、エッチングストッパー膜７をパターニングしたときに上記エッチングマスク膜６を同時に除去できる。また、エッチングストッパー膜７とエッチングマスク膜６とをクロム化合物又はケイ素化合物で形成し、エッチングストッパー膜７とエッチングマスク膜６との組成比を互いに異ならせてもよい。

[0118] エッチングストッパー膜７の膜厚は、吸収体膜４（下層４２）のエッチングの際に保護膜３にダメージを与えて光学特性が変わることを抑制する観点から、２ｎｍ以上であることが望ましい。また、エッチングストッパー膜７の膜厚は、吸収体膜４とエッチングストッパー膜７の合計膜厚を薄くする、即ち吸収体パターン４ａ及びエッチングストッパーパターンからなるパターンの高さを低くする観点から、７ｎｍ以下であることが望ましく、５ｎｍ以下がより好ましい。

[0119] また、エッチングストッパー膜７及びエッチングマスク膜６を同時にエッチングする場合には、エッチングストッパー膜７の膜厚は、エッチングマス

ク膜６の膜厚と同じか薄い方が好ましい。更に、（エッチングストッパー膜７の膜厚）≦（エッチングマスク膜６の膜厚）の場合には、（エッチングストッパー膜７のエッチング速度）≦（エッチングマスク膜６のエッチング速度）の関係を満たすことが好ましい。

[0120] ＜＜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１００Ω／□（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、又はイオンビームスパッタリング法により、クロム、タンタル等の金属、又は合金のターゲットを使用して形成することができる。

[0121] 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、ＣｒＣＯ、ＣｒＣＯＮ、ＣｒＢＮ、ＣｒＢＯＮ、ＣｒＢＣＮ及びＣｒＢＯＣＮなどを挙げることができる。

[0122] 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、ＴａＮ、ＴａＯ、ＴａＯＮ、ＴａＣＯＮ、ＴａＢＮ、ＴａＢＯ、ＴａＢＯＮ、ＴａＢＣＯＮ、ＴａＨｆ、ＴａＨｆＯ、ＴａＨｆＮ、ＴａＨｆＯＮ、ＴａＨｆＣＯＮ、ＴａＳｉ、ＴａＳｉＯ、ＴａＳｉＮ、ＴａＳｉＯＮ、及びＴａＳｉＣＯＮなどを挙げることができる。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 裏面導電膜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が、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て、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。

[0126] ＜反射型マスク２００及びその製造方法＞

本実施形態は、上述の実施形態の反射型マスクブランク１００の吸収体膜４がパター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。

[0127] 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（図３）を参照しながら詳細に説明する。

[0128] 反射型マスクブランク１００を準備して、その第１主面側の吸収体膜４の上に、レジスト膜１１を形成し（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。

[0129] 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をエッチングして吸収体パターン４ａを形成し、レジ

ストパターン１１ａをアッシング又はレジスト剥離液などで除去することにより、吸収体パターン４ａが形成される。最後に、酸性又はアルカリ性の水溶液を用いたウェット洗浄を行う。

[0130] 本実施形態の反射型マスク２００の製造方法では、反射型マスクブランク１００の吸収体膜４を、塩素系ガスを用いたドライエッチングでパターニングして吸収体パターン４ａを形成することが好ましい。具体的には、吸収体膜４のエッチングガスとしては、Cl_2、$SiCl_4$、$CHCl_3$、CCl_4、及びBCl_3等の塩素系のガス、塩素系ガス及びＨｅを所定の割合で含む混合ガス、塩素系ガス及びＡｒを所定の割合で含む混合ガス等が用いられる。吸収体膜４のエッチングにおいて、エッチングガスに実質的に酸素が含まれていないので、Ｒｕ系保護膜３に表面荒れが生じることがない。この酸素を実質的に含まれていないガスとしては、ガス中の酸素の含有量が５原子％以下であるものが該当する。

[0131] 本実施形態の反射型マスク２００の製造方法では、上述の実施形態の反射型マスクブランク１００の吸収体膜４を、第１の塩素系ガスと、第１の塩素系ガスとは異なる第２の塩素系ガスとを用いたドライエッチングでパターニングして吸収体パターン４ａを形成することが好ましい。第１の塩素系ガス及び第２の塩素系ガスは、上述の説明の通りである。

[0132] 本実施形態の反射型マスク２００の製造方法では、反射型マスク２００の吸収体パターン４ａを形成する際に、パターンの断面形状が、テーパー形状になることを抑制することを確実にできる。また、この反射型マスク２００は、吸収体膜４として、消衰係数ｋが高い金属材料を用いることができるので、吸収体膜４の膜厚を薄くできる。その結果、反射型マスク２００のシャドーイング効果を低減するとともに、微細で高精度な吸収体パターン４ａを有する反射型マスク２００を得ることが確実にできる。

[0133] ＜半導体装置の製造方法＞

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（リソグラフィ工程）により、半導体基板（被転写基板）上に形成されているレジ

スト膜１１に反射型マスク２００の吸収体パターン４ａに基づく所望の転写パターンを転写することができる。リソグラフィ工程には、ＥＵＶ光を発する露光光源を有するＥＵＶ露光装置を使用する。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。

[0134] 本実施形態の反射型マスク２００は、吸収体パターン４ａの断面形状がテーパー形状になることを抑制することができる。また、吸収体膜４として消衰係数ｋが高い金属材料を用いることができるので、吸収体膜４の膜厚を薄くできる。その結果、半導体装置の製造の際に、反射型マスク２００によるシャドーイング効果を低減することができるので、微細でかつ高精度の転写パターンを有する半導体装置を製造することができる。

[0135] 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露光用の反射型マスク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。

[0136] 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度から８度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。この露光済レジス

ト膜を現像することによって、半導体基板上にレジストパターンを形成することができる。本実施形態では、シャドーイング効果の小さな薄い膜厚の吸収体パターン４ａを持つ反射型マスク２００が用いられている。このため、半導体基板上に形成されたレジストパターンは高い寸法精度を持つ所望のものとなる。そして、このレジスト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、被加工膜加工工程、絶縁膜及び／又は導電膜の形成工程、ドーパント導入工程、及び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

[0137] 以下、実施例について図面を参照しつつ説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0138] 図１に、実施例１～１５の反射型マスクブランク１００の構造を示す。実施例の反射型マスクブランク１００は、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。表１に、実施例の反射型マスクブランク１００の吸収体膜４の材料及び膜厚を示す。表１に示すように、実施例１～１５の吸収体膜４は、下層４２及び上層４４の２層からなる。なお、実施例の比較対象として、参考例１及び２の反射型マスクブランク１００を製造した。表１に示すように、参考例１及び２の吸収体膜４は、単一の層（上層４４）のみからなる。

[0139] 実施例及び参考例の反射型マスクブランク１００について、具体的に説明する。

[0140] まず、実施例及び参考例の反射型マスクブランク１００を製造するために、基板１を次のように用意した。すなわち、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SiO_2－TiO_2系ガラス基板を準備した。SiO_2－TiO_2系ガラス基板の表面が、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。このようにして、SiO_2－TiO_2系ガラス基板からなる基板１を用意した。

[0141] 次に、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。

裏面導電膜形成条件：Ｃｒターゲット、ＡｒとＮ$_2$の混合ガス雰囲気（Ａｒ：９０％、Ｎ：１０％）、膜厚２０ｎｍ。

[0142] 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。まず、Ｓｉ膜を４．２ｎｍの厚みで成膜し、続いて、Ｍｏ膜を２．８ｎｍの厚みで成膜した。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の厚みで成膜し、多層反射膜２を形成した。

[0143] 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２．５ｎｍの厚みで成膜した。

[0144] 次に、表１に示す材料の下層４２及び上層４４からなる吸収体膜４、又は上層４４のみからなる吸収体膜４を、表１に示す膜厚になるように、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、保護膜３の上に接して形成した。形成された吸収体膜４のＥＵＶ光に対する反射率は２％であった。

[0145] 表１に示す下層４２及び上層４４の材料のうち、$CoTa_3$層、ＣｏＴａ層、Co_3Ta層、$NiTa_3$層、ＮｉＴａ層及びNi_3Ta層は、Ｃｏ、Ｎｉ及びＴａの原子比が、化学量論比（原子比）になるように、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により形成した。具体的には、得られる層（膜）の組成が、化学量論比（原子比）になるように、所定のターゲット（例えば、ＣｏＴ

a_3層を形成する場合には、ＣｏＴａ$_3$合金のターゲット）を用いて、Ａｒガス雰囲気で、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により成膜した。

[0146] ＣｏＴａ$_3$層の組成（原子比）は、Ｃｏ：Ｔａ＝２５：７５であり、ＣｏＴａ層の組成（原子比）は、Ｃｏ：Ｔａ＝５０：５０であり、Ｃｏ$_3$Ｔａ層の組成（原子比）は、Ｃｏ：Ｔａ＝７５：２５であった。また、ＮｉＴａ$_3$層の組成（原子比）は、Ｎｉ：Ｔａ＝２５：７５であり、ＮｉＴａ層の組成（原子比）は、Ｎｉ：Ｔａ＝５０：５０であり、Ｎｉ$_3$Ｔａ層の組成（原子比）は、Ｎｉ：Ｔａ＝７５：２５であった。

[0147] 表１に示す下層４２の材料のうち、ＴａＢＮ膜（膜）は、ＴａＢ混合焼結ターゲット（Ｔａ：Ｂ＝８０：２０、原子比）を用いて、Ａｒガス及びＮ$_2$ガスの混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリングにより形成した。ＴａＢＮ膜の組成（原子比）は、Ｔａ：Ｂ：Ｎ＝７５：１２：１３であった。なお、Ｔａ及びＮは、ドライエッチング速度を速くする元素である。

[0148] 表２に、得られた層（膜）の屈折率ｎ及び吸収係数ｋの測定結果を示す。同じ材料の層（膜）は、同じ条件で成膜した。したがって、同じ材料の層（膜）の含有比率（原子比）、屈折率ｎ及び吸収係数ｋは、異なる試料であっても同じである。

[0149] また、上述のようにして形成した層（膜）の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、形成した層（膜）は何れもアモルファス構造であることを確認した。

[0150] 以上のようにして、実施例及び参考例の反射型マスクブランク１００を製造した。

[0151] 次に、図３に示すように、上記実施例及び参考例の反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を製造した。なお、図３の吸収体膜４では、下層４２及び上層４４の記載を省略し、単に吸収体膜４として記載している。

[0152] まず、反射型マスクブランク１００の吸収体膜４の上に、レジスト膜１１を１５０ｎｍの厚さで形成した（図３（ａ））。そして、このレジスト膜１

１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３（ｂ））。次に、レジストパターン１１ａをマスクにして、吸収体膜４の上層４４及び下層４２のドライエッチングを、表１に示すエッチングガス（BCl_3又はCl_2）を用いて行うことで、吸収体パターン４ａを形成した（図３（ｃ））。

[0153] 実施例のうち、実施例５、６、８、１２、１３及び１５の、吸収体膜４のエッチングの際には、上層４４及び下層４２の両方の層に対して、同一のエッチングガスを用いてドライエッチングをした。それ以外の実施例については、上層４４及び下層４２のそれぞれに、異なるエッチングガスを用いてドライエッチングをした。上層４４及び下層４２を異なるエッチングガスでエッチングする場合には、上層４４のエッチングの終了後、エッチングガスを切り替えること以外は同じエッチング条件で、上層４４及び下層４２を連続的にエッチングした。参考例１及び２の吸収体膜４は、単層の吸収体膜４なので、表１に示す１種類のエッチングガスを用いてドライエッチングをした。

[0154] 表２に、吸収体膜４として用いた材料を、BCl_3又はCl_2のエッチングガスでドライエッチングしたときの相対的エッチング速度を示す。なお、相対的エッチング速度とは、$CoTa_3$層を、BCl_3でドライエッチングするときのエッチング速度（ｎｍ／分）を１としたときの、エッチング速度の比である。表１及び表２から明らかなように、実施例１～１５の吸収体膜４の吸収体膜４のドライエッチングでは、下面領域４６を含む下層４２のエッチング速度の方が、上面領域４８を含む上層４４のエッチング速度より速い。

[0155] その後、レジストパターン１１ａをアッシング又はレジスト剥離液などで除去した。最後に純水（ＤＩＷ）を用いたウェット洗浄を行って、反射型マスク２００を製造した（図３（ｄ））。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。このようにして、吸収体パターン４ａを有する実施例及び参考例の反射型マスク２００を製造した。

[0156] 次に、実施例及び参考例の反射型マスク２００の断面をＳＥＭ観察することにより、吸収体パターン４ａの形状を評価した。具体的には、図６に示すように、吸収体パターン４ａのエッジ部分のテーパー形状の角度（テーパー角度θ）を測定した。テーパー角度θは、基板１と平行な面と、吸収体パターン４ａの側面との角度である。テーパー角度θが９０度である場合には、吸収体パターン４ａの側面が、基板１と平行な面に対して垂直（図６の１点鎖線を参照）になる。表２に、テーパー角度θの測定結果を示す。一般に、テーパー角度θは９０度以下の角度である。テーパー角度θが小さいほど、吸収体パターン４ａのエッジ部分がテーパー形状になってしまうので、微細なパターンを転写する際に、問題が生じることになる。

[0157] 表１から明らかなように、単層の吸収体膜４を有する参考例１及び２のテーパー角度は、７０度だったのに対して、実施例１～１５のテーパー角度θは７５度以上だった。したがって、実施例１～１５の反射型マスク２００に形成される吸収体パターン４ａの断面形状では、テーパー形状になることが抑制されたといえる。

[0158] 実施例１～１５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。

[0159] 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。

[0160]

[表1]

	吸収体膜の材料		吸収体膜の膜厚 (nm)			反射率 (%)	ドライエッチャント		テーパー角度θ (度)
	上層	下層	上層	下層	合計		上層	下層	
実施例1	$CoTa_3$	TaBN	39.2	6.1	45.3	2%	BCl_3	Cl_2	85
実施例2	$CoTa_3$	TaBN	24.2	22.2	46.4	2%	BCl_3	Cl_2	90
実施例3	CoTa	TaBN	37.1	0.7	37.8	2%	BCl_3	Cl_2	75
実施例4	CoTa	TaBN	25.6	13.3	38.9	2%	BCl_3	Cl_2	80
実施例5	CoTa	$CoTa_3$	36.4	1.4	37.8	2%	BCl_3		75
実施例6	CoTa	$CoTa_3$	16	22.8	38.8	2%	BCl_3		80
実施例7	Co_3Ta	TaBN	25.8	6.0	31.8	2%	BCl_3	Cl_2	75
実施例8	Co_3Ta	$CoTa_3$	24.1	7.2	31.2	2%	BCl_3		75
参考例1	Co_3Ta	−	30.9	−	30.9	2%	BCl_3		70
実施例9	$NiTa_3$	TaBN	26.1	20.6	46.7	2%	BCl_3	Cl_2	90
実施例10	NiTa	TaBN	37.3	0.7	38	2%	BCl_3	Cl_2	75
実施例11	NiTa	TaBN	24.4	14.9	39.3	2%	BCl_3	Cl_2	80
実施例12	NiTa	$NiTa_3$	36.6	1.4	38	2%	BCl_3		75
実施例13	NiTa	$NiTa_3$	10.3	29.3	39.5	2%	BCl_3		80
実施例14	Ni_3Ta	TaBN	25	7.3	32.3	2%	BCl_3	Cl_2	75
実施例15	Ni_3Ta	$NiTa_3$	19.6	12.7	32.3	2%	BCl_3		75
参考例2	Ni_3Ta	−	31.1	−	31.1	2%	BCl_3		70

[0161] [表2]

	屈折率 n	消衰係数 k	相対的エッチング速度	
			BCl_3	Cl_2
$CoTa_3$ 層	0.953	0.040	1	0.8
CoTa 層	0.950	0.047	0.4	0.3
Co_3Ta 層	0.954	0.054	0.3	0.2
$NiTa_3$ 層	0.951	0.040	0.8	0.6
NiTa 層	0.951	0.049	0.4	0.3
Ni_3Ta 層	0.953	0.057	0.3	0.2
TaBN 層	0.951	0.033	0.9	3

符号の説明

[0162] 1 基板

2 多層反射膜

3 保護膜

4 吸収体膜

4a 吸収体パターン

５　裏面導電膜

６　エッチングマスク膜

７　エッチングストッパー膜

１１　レジスト膜

１１ａ　レジストパターン

４２　下層

４４　上層

４６　下面領域

４７　中間領域

４８　上面領域

１００　反射型マスクブランク

２００　反射型マスク