

## 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製造方法、並びに半導体装置の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 半導体装置の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、及び同193nmのArFレーザなどがある。より微細なパターン転写を実現するため、露光装置の光源の波長は徐々に短くなっている。更に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。この反射型マスクの基本構造は、低熱膨張基板上に露光光を反射する多層反射膜及び多層反射膜を保護するための保護膜が形成され、保護膜の上に、所望の転写用パターンが形成された構造である。また、反射型マスク（反射マスク）の代表的なものとして、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）を有するバイナリー型反射マスクと、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比較的薄い吸収体パターン（転写用パターン）を有する位相シフト型反射マスク（ハーフトーン位相シフト型反射マスク）がある。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、解像度を向上させることができる。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。そして、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度とすることが主流であるが、投影光学系の開口数（N A）の向上とともに、より斜入射となる角度（8度程度）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ることにより、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と、斜入射光の入射方向との関係により、斜入射光の入射方向に対する吸収体パターンの向きが異なると、転写パターンの寸法と位置に差が生じ、転写精度が低下する。

[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から特許文献3に開示されている。また、特許文献1及び特許文献2には、シャドーイング効果について、開示されている。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が提案されている。位相シフト型反射マスクの場合には、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することができる。そのため、位相シフト型反射マスクを用いることにより、シャドーイング効果による転写精度の低下を抑制することができる。

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、及び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的特性及び性能が上がり、集積度を向上することができ、チップサイズを低減できる。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で微細寸法の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、反射型マスクの吸収体パターンの更なる薄膜化が求められている。特に、EUV露光の場合において、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] EUV露光の際に、EUV光源（単に「光源」ともいう。）からの露光光は、照明光学系を介して、反射型マスク垂直面に対して所定の角度で反射型マスクに照射される。本明細書において、反射型マスクに照射する露光光のことを、「照射光」という場合がある。反射型マスクは、所定の吸収体パターンを有しているので、吸収体パターン（転写用パターン）に照射した照射光は吸収され、吸収体パターンが存在しない部分に照射した照射光は、多層反射膜により反射される。その結果、所定の光学系を介して、吸収体パターンに対応した露光光を被転写基板に照射することができる。

[0009] 図4～図6に、光源20から、照射光（EUV露光光）を、所定の角度で、反射型マスクの照射領域50に照射している様子を示す。図4は、反射型マスクを上方向から見た平面模式図である。説明のため、図4に反射型マスクのX方向及びY方向を図示する。図5は、図4のX方向の様子を図示するための正面模式図である。図6は、図4のY方向の様子を図示するための側

面模式図である。なお、図4～図6は、説明のための模式図であり、照明光学系及び縮小投影光学系等を省略して簡略化している。

[0010] 図5に示すように、光源20の点Pの位置から照射される照射光は、拡がり角度 $\theta_d$  (divergence angle) を持って反射型マスク200の照射領域50に照射される。拡がり角度 $\theta_d$ は、照射光の中心である中心照射光30からの照射光の拡がりとする。すなわち、拡がり角度 $\theta_d$ は、照射光全体の照射角度の半分の角度である。図4～図6に示すように、中心照射光30は、所定の角度 $\theta_{x0}$ で、点Pから反射型マスク200の照射領域の中心Cに入射される。本明細書では、反射型マスク200をその主表面に平行な方向から見たときに、中心照射光30が所定の角度 $\theta_{x0}$  ( $\theta_{x0} > 0$ ) を有する方向をX方向という(図5参照)。また、本明細書では、反射型マスク200をその主表面に平行な方向から見たときに、中心照射光30が反射型マスク200に対して垂直の角度として見える方向をY方向という(図6参照)。したがって、図4の平面模式図に示すように、光源20は、X方向に変位しており、Y方向の変位はない。なお、図5及び図6には、反射型マスク表面に対して垂直な仮想線を符号40の一点鎖線で示している。

[0011] 図5に示すように、光源20の点Pからの中心照射光30は、所定の角度 $\theta_{x0}$ で反射型マスク200に入射する。そのため、X方向に拡がる照射光31x及び32xは、異なる入射角度 $\theta_{x1}$ 及び $\theta_{x2}$ で反射型マスク200に入射する。通常、角度 $\theta_{x0}$ は6から8度程度である。例えば、NAが0.33の投影光学系を用いると、拡がり角度 $\theta_d$ は5度程度なので、 $\theta_{x0} = 6$ 度の場合には、照射光31x及び32xの入射角度 $\theta_{x1}$ 及び $\theta_{x2}$ が、それぞれ、1度及び11度となる。すなわち、光源20からの照射光は、X方向に1～11度の範囲の入射角度で反射型マスクに入射することになる。なお、本明細書では、中心照射光30の反射型マスク200に対する入射角度 $\theta_{x0}$ のことを、単に「照射光の入射角度」という場合がある。

[0012] 一方、図6に示すように、Y方向に関しては、光源20の点Pからの中心照射光30は、垂直に(すなわち、入射角度0度で)反射型マスク200に

入射する。この場合も、Y方向に拡がる照射光31y及び32yは、異なる入射角度 $\theta_{y1}$ 及び $\theta_{y2}$ で反射型マスク200に対して入射する。例えば、NAが0.33の投影光学系の場合には、拡がり角度 $\theta_d$ は5度程度なので、照射光31y及び32yの入射角度 $\theta_{y1}$ 及び $\theta_{y2}$ は、それぞれ、-5度及び+5度となる。すなわち、光源20からの照射光は、Y方向に-5～+5度の範囲の入射角度で反射型マスクに入射することになる。

[0013] 上述のように、照射光の入射角度が6度の場合、X方向に関しては、6度を中心とした幅を持った入射角度の照射光が反射型マスク200に入射することになる。また、Y方向に関しては、照射光の拡がり角度 $\theta_d$ に応じた幅を持った入射角度の照射光が反射型マスク200に入射することになる。

[0014] 本発明者らは、上述のように照射光の反射型マスク200に対する入射角度が所定の幅を持っている場合には、角度ごとにパターンの位置ずれ及び／又はコントラストの大きさが異なるという問題があることを見出した。また、本発明者らは、立体構造を有する吸収体パターンの場合、特に、照射光が吸収体パターンを透過するときに生じる位相差に起因するパターンの位置ずれが大きくなるという問題があることを見出した。なお、この問題は、照射光の斜め入射に起因する問題と考えることができるので、反射型マスクのシャドーイング効果による問題の一つということができる。

[0015] そこで、本発明は、反射型マスクのシャドーイング効果をより低減することにより、微細で高精度な転写パターンを被転写基板上に形成できる反射型マスクを製造することの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、反射型マスクのシャドーイング効果をより低減することにより、微細で高精度な転写パターンを被転写基板上に形成でき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、上記転写用マスクを用いることにより、微細で高精度な半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

[0016] 本発明者らは、上記の課題を解決するために、反射型マスクに用いられる吸収体膜を、照射光（EUV光）が透過するときに生じる位相差（真空を透

過する照射光と比較したときの位相差)を小さくする必要があることを見出した。本明細書において、この真空を透過する照射光と比較したときの、吸収体膜を透過する照射光の位相差のことを、単に「吸収体膜の位相差」という場合がある。吸収体膜の位相差を小さくするためには、EUV光における屈折率 $n$ が1に近い材料を用いることが考えられる。このような材料として、例えばアルミニウム(AI)が挙げられる。しかしながら、AIはEUV光における消衰係数 $k$ が約0.03と小さいため、吸収体膜の薄膜化が困難である。

[0017] 本発明者らは、吸収体膜の材料として、屈折率 $n$ が1に近い材料と、消衰係数 $k$ が大きい材料とを組み合わせることによって、吸収体膜の位相差が小さく、かつ薄膜化が可能な吸収体膜を得ることができることを見出し本発明に至った。

[0018] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

[0019] (構成1)

本発明の構成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、前記吸収体膜は、EUV光に対する屈折率 $n$ が0.99以上の第1の材料と、EUV光に対する消衰係数 $k$ が0.035以上の第2の材料とを含む材料からなることを特徴とする反射型マスクブランクである。

[0020] 本発明の構成1によれば、反射型マスクのシャドローイング効果をより低減することにより、微細で高精度な転写パターンを被転写基板上に形成できる反射型マスクを製造することのできる反射型マスクブランクを得ることができる。

[0021] (構成2)

本発明の構成2は、真空を透過するEUV光と比較したときの、前記吸収体膜を透過するEUV光の位相差は、150度以下であ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。

[0022] 本発明の構成2によれば、前記吸収体膜を透過するEUV光の位相差に起

因する反射型マスクのシャドーイング効果を更に低減することができる。

[0023] (構成3)

本発明の構成3は、前記吸収体膜のEUV光に対する屈折率 $n$ が0.95以上、前記吸収体膜のEUV光に対する消衰係数 $k$ が0.03以上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。

[0024] 本発明の構成3によれば、吸収体膜のEUV光に対する位相差及び消衰係数を適切に制御することにより、シャドーイング効果を低減し、反射型マスクの吸収体パターンに照射したEUV光の減衰を大きくすることができる。

[0025] (構成4)

本発明の構成4は、前記第1の材料が、アルミニウム(AI)、ゲルマニウム(Ge)及びマグネシウム(Mg)から選択される少なくとも1つを含む材料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。

[0026] 本発明の構成4によれば、第1の材料として、1に近い屈折率を有する所定の材料を用いることにより、吸収体膜のEUV光に対する位相差を適切な値に制御することができる。

[0027] (構成5)

本発明の構成5は、前記第2の材料が、ニッケル(Ni)及びコバルト(Co)から選択される少なくとも1つを含む材料であることを特徴とする構成1乃至4の何れかの反射型マスクブランクである。

[0028] ニッケル(Ni)及びコバルト(Co)は、高い消衰係数を有することに加え、テルル等と比べると毒性が低く、スズ等と比べると適切な融点である。したがって、第2の材料として、所定の材料を用いることにより、吸収体膜のEUV光に対する消衰係数を適切な値に制御することができる。

[0029] (構成6)

本発明の構成6は、前記第1の材料がアルミニウム(AI)であり、前記アルミニウム(AI)の前記吸収体膜中の含有量が、10～90原子%である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。

- [0030] アルミニウムのEUV光に対する屈折率は、他の金属と比べて1に近い。  
本発明の構成6のように、第1の材料としてアルミニウムを用いることにより、吸収体膜のEUV光に対する位相差を、より適切な値に制御することができる。
- [0031] (構成7)  
本発明の構成7は、構成1乃至6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。
- [0032] 本発明の構成7によれば、反射型マスクのシャドーイング効果をより低減することができるので、微細で高精度な転写パターンを被転写基板上に形成できる反射型マスクを得ることができる。
- [0033] (構成8)  
本発明の構成8は、構成1乃至6の何れかの反射型マスクブランクの前記吸収体膜をドライエッチングでパターン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。
- [0034] 本発明の構成8によれば、シャドーイング効果をより低減することができ、微細で高精度な転写パターンを被転写基板上に形成できる反射型マスクを製造することができる。
- [0035] (構成9)  
本発明の構成9は、EUV光を発する露光光源を有する露光装置に、構成7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。
- [0036] 本発明の構成9によれば、微細で高精度な半導体装置の製造方法を製造することができる。
- [0037] 本発明によれば、反射型マスクのシャドーイング効果をより低減することにより、微細で高精度な転写パターンを被転写基板上に形成できる反射型マスクを製造することの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、反射型マスクのシャドーイング効果をより低減することにより、微細で高精度な転写パターンを被転写基板上に形成できる反射型マスクを提供することができる。また、本発明によれば、記転写用マスクを用いることにより、微細で高精度な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

[0038] [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2]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3]EUV光（波長13.5nm）における、金属材料の屈折率 $n$ と消衰係数 $k$ の特性を示すグラフである。

[図4]露光光源からX方向に所定の中心角度 $\theta_{x0}$ で反射型マスクに照射光を照射する様子を示す平面模式図である。

[図5]露光光源から中心角度 $\theta_{x0}$ で反射型マスクに照射光を照射する様子を示すX方向の正面模式図である。

[図6]露光光源から中心角度 $\theta_{x0}$ で反射型マスクに照射光を照射する様子を示すY方向の側面模式図である。

[図7]照射光が、反射型マスクの吸収体パターンのエッジ部を透過する様子を示す断面模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0039] 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。

[0040] また、本明細書において、基板や膜の「上に」とは、その基板や膜の上面に接触する場合だけでなく、その基板や膜の上面に接触しない場合も含む。すなわち、基板や膜の「上に」とは、その基板や膜の上方に新たな膜が形成

される場合や、その基板や膜との間に他の膜が介在している場合等を含む。  
また、「上に」とは、必ずしも鉛直方向における上側を意味するものではなく、基板や膜などの相対的な位置関係を示しているに過ぎない。

[0041] <反射型マスクブランクの構成及びその製造方法>

[0042] 図1に、本実施形態のマスクブランク100の一例の、概略構成の要部断面模式図を示す。本実施形態は、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。以下で述べるように、本実施形態の反射型マスクブランク100は、基板1、多層反射膜2及び吸収体膜4以外の他の膜を有することができる。例えば、図1に示すマスクブランク100の場合は、保護膜3及び裏面導電膜5を有する。図2(d)に示すように、反射型マスクブランク100の吸収体膜4をパターニングすることにより、反射型マスク200の吸収体パターン4aを形成する。

[0043] 以下、各層ごとに説明をする。

[0044] <<基板>>

基板1としては、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、例えば、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系ガラス、及び多成分系ガラスセラミックス等を用いることができる。

[0045] 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主表面は、少なくともパターン転写精度、及び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、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.03 \mu\text{m}$ 以下である。また、第1主表面の反対側の第2主表面は、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る。第2主表面は、 $132 \text{ mm} \times 132 \text{ mm}$ 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、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}$

以下、更に好ましくは $0.03\ \mu\text{m}$ 以下である。なお、反射型マスクブラン  
ク100における第2主表面側の平坦度は、 $142\text{mm} \times 142\text{mm}$ 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より好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$   
以下、更に好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0046] 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。転写用の吸  
収体パターン4aが形成される第1主表面の表面粗さは、二乗平均平方根粗  
さ(RMS)で $0.1\text{nm}$ 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。

[0047] 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ことが好ましい。特に、  
基板1は、 $65\text{GPa}$ 以上の高いヤング率を有していることが好ましい。

[0048] <<多層反射膜>>

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る。多層反射膜2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を有する。

[0049] 一般的に、多層反射膜2として、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  
いし、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  
、高屈折率層であることが好ましい。上述の多層膜において、基板1に、高  
屈折率層と低屈折率層をこの順に積層した積層構造(高屈折率層/低屈折率  
層)を1周期として複数周期積層する場合、最上層が低屈折率層となる。多  
層反射膜2の最表面の低屈折率層は、容易に酸化されてしまうので、多層反  
射膜2の反射率が減少する。反射率の減少を避けるため、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に、低屈折率層と高屈折率層をこの順に積層した積層構造（低屈折率層／高屈折率層）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。この場合には、高屈折率層を更に形成する必要がない。

[0050] 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／又は酸素（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、EUV光の反射率に優れたEUVリソグラフィ用反射型マスク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）、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、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、当該最上層（Si）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ことができる。ケイ素酸化物層を形成することにより、反射型マスク200の洗浄耐性を向上させることができる。

[0051] 上述の多層反射膜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の各構成層の厚さ、及び周期は、露光波長により適宜選択することができ、例えばブラッグ反射の法則を満たすように選択することができる。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。複数の高屈折率層の厚さが同じである必要はなく、複数の低屈折率層の厚さが同じである必要はない。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S i（高屈折率層）の膜厚は、3 nmから10 nmとすることができる。

[0052] 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/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 nm程度のS i膜を基板1の上に成膜し、その後Moターゲットを用いて厚さ3 nm程度のMo膜を成膜する。このS i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（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。

[0053] <<保護膜>>

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／又は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の黒欠陥修正の際に、保護膜3によって多層反射膜2を保護することができる。図1に、保護膜3が1層の場合を示す。保護膜3を、3層以上の積層構造とすることができる。例えば、保護膜3の最下層と最上層を、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、又はRu以外の金属の合金を介在させた構造とすることができる。保護膜3の材料は、例えば、ルテニウムを主成分として含む材料により構成される。ルテニウムを主成分として含む材料としては、Ru金属単体、又は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／又はレニウム（Re）などの金属を含有したRu合金を用いることができる。また、これらの保護膜3の材料は、窒素を更に含むことができる。保護膜3は、Cl系ガスのドライエッチングで吸収体膜4をパターンニングす

る場合に有効である。

[0054] 保護膜3の材料としてRu合金を用いる場合、Ru合金のRu含有比率は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含有比率が95原子%以上100原子%未満の場合には、保護膜3への多層反射膜2を構成する元素（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は、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oppa機能、及び多層反射膜2の経時変化防止のための保護機能を兼ね備えることが可能となる。

[0055] EUVリソグラフィの場合、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リソグラフィの場合、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、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系の保護膜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ラジカル洗浄水及び濃度が10ppm以下のオゾン水などの洗浄液に対する洗浄耐性を特に高くすることができる。そのため、EUV反射型マスク200に対するマスク洗浄耐性の要求を満たすことが可能となる。

[0056] 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の厚さは、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。

[0057] 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。保護膜3の形成方法の具体例としては、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。

[0058] <<吸収体膜>>

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の材料は、EUV光を吸収する機能を有し、ドライエッチングにより加工が可能な材料であることが必要である。

[0059] 本実施形態の吸収体膜4は、EUV光に対する屈折率 $n$ が0.99以上の第1の材料と、EUV光に対する消衰係数 $k$ が0.035以上の第2の材料とを含む材料からなる。

[0060] 本発明者らは、反射型マスク200のシャドーイング効果をより低減するためには、反射型マスク200に用いられる吸収体膜4の位相差、すなわち、真空を透過する露光光と比較したときの、吸収体膜4を透過する露光光（照射光）に生じる位相差を小さくする必要があることを見出した。

[0061] 図5に示すように、光源20の点Pからの中心照射光30は、所定の角度 $\theta_{x0}$ （通常、 $\theta_{x0}=6$ 度程度）で反射型マスク200に入射する。例えば、NAが0.33の投影光学系の場合には、拡がり角度 $\theta_d$ は5度程度なので、照射光31x及び32xの入射角度 $\theta_{x1}$ 及び $\theta_{x2}$ は、それぞれ、1度及び11度となる。すなわち、光源20からの照射光は、X方向に1～11度の範囲の入射角度を有することになる。照射光32xが、入射角度 $\theta_{x2}$ （＝11度）で吸収体パターン4aのエッジ部に入射する場合、照射光32xは吸収体パターン4aのエッジ部を透過することにより、吸収体パターン4aを透過しない透過光（真空を透過する透過光）と比較して、位相がシフトする場合がある。図7に、照射光33が、反射型マスク200の吸収体パターン4aのエッジ部を透過する様子を示す。この結果、吸収体パターン4aを透過しない透過光と、吸収体パターン4aを透過する透過光との間に位相差が生じ、吸収体パターン4aのエッジ部で透過光の干渉が生じることになる。この結果、吸収体パターン4aのエッジ部でのコントラストは低下してしまう

恐れがある。また、照射光 3 1 x が、入射角度  $\theta_{x1}$  (= 1 度) で吸収体パターン 4 a のエッジ部に入射する場合、照射光 3 1 x が吸収体パターン 4 a を所定の長さにならって透過することになる。照射光 3 1 x が入射角度 1 度で吸収体パターン 4 a を透過する長さ、照射光 3 2 x が入射角度  $\theta_{x2}$  (= 1 度) で吸収体パターン 4 a のエッジ部に入射する場合の吸収体パターン 4 a を透過する長さとは、大きく相違することになる。その結果、入射角度毎に吸収体パターン 4 a の位置ずれが生じることとなる。

[0062] 以上の知見に基づき、本発明者らは、以下に述べることを見出した。すなわち、吸収体パターン 4 a を形成するための吸収体膜 4 の、EUV 光に対する屈折率  $n$  が  $n = 1$  (真空の屈折率) に近くすることにより、照射光が吸収体パターン 4 a を透過する長さに関わらず、吸収体パターン 4 a を透過する透過光の位相シフトを小さくすることができる。そのため、吸収体パターン 4 a のエッジ部でのコントラストの変化及び／又はパターンの位置ずれを抑制することができる。この結果、反射型マスク 2 0 0 のシャドーイング効果をより低減することができる。

[0063] 一方、反射型マスク 2 0 0 の吸収体パターン 4 a としての機能を果たすためには、EUV 光に対する消衰係数  $k$  が高いことが必要である。図 3 は、EUV 光 (波長 1 3 . 5 nm) における、金属材料の屈折率  $n$  と、消衰係数  $k$  の関係を示すグラフである。図 3 に示すように、EUV 光に対する屈折率  $n$  が 1 に近く、かつ EUV 光に対する消衰係数  $k$  が高い材料は存在しない。

[0064] 以上の知見に基づき、本発明者らは、EUV 光に対する屈折率  $n$  が 1 に近い第 1 の材料と、EUV 光に対する消衰係数  $k$  が高い第 2 の材料を組み合わせた材料を用いることにより、吸収体パターン 4 a のエッジ部でのコントラストの変化を抑制することができる吸収体膜 4 を形成することができることを見出し、本発明に至った。本発明により、反射型マスク 2 0 0 のシャドーイング効果をより低減することができる。

[0065] 第 1 の材料の EUV 光に対する屈折率  $n$  は、0 . 9 9 以上であり、好ましくは 0 . 9 9 以上 1 . 0 1 以下である。具体的には、第 1 の材料として、ア

ルミニウム (Al)、ゲルマニウム (Ge)、マグネシウム (Mg) 及びシリコン (Si)、並びにこれらの2種以上の合金を挙げることができる。

[0066] 第1の材料は、アルミニウム (Al)、ゲルマニウム (Ge) 及びマグネシウム (Mg) から選択される少なくとも1つを含む材料であることが好ましい。図3に示すように、アルミニウム (Al)、ゲルマニウム (Ge) 及びマグネシウム (Mg) のEUV光に対する屈折率  $n$  は、比較的  $n = 1$  に近く、消衰係数  $k$  は比較的高い。したがって、第1の材料として、アルミニウム (Al)、ゲルマニウム (Ge) 及びマグネシウム (Mg) から選択される少なくとも1つを含む材料を用いることにより、吸収体膜4のEUV光に対する位相差を適切な値に制御することができる。

[0067] 吸収体膜4のEUV光に対する屈折率  $n$  を1に近づけるために、吸収体膜4中の第1の材料の含有量は、10～90原子%であることが好ましく、30～90原子%であることがより好ましい。

[0068] 第1の材料は、アルミニウム (Al) 又はアルミニウム (Al) を含む合金であることが好ましい。また、第1の材料は、不可避免的に混入する不純物を除き、実質的に、アルミニウム (Al) からなる材料であることがより好ましい。図3に示すように、アルミニウム (Al) のEUV光に対する屈折率  $n$  は1以上であることから、第2の材料として屈折率  $n$  が比較的低い材料を選択した場合でも、屈折率  $n$  が比較的高い吸収体膜4を得ることができる。また、本実施形態の反射型マスクブランク100は、第1の材料はアルミニウム (Al) であり、アルミニウム (Al) の吸収体膜4中の含有量は、10～90原子%であることが好ましい。第1の材料としてアルミニウムを所定の含有量で用いることにより、吸収体膜4のEUV光に対する位相差を、より適切な値に制御することができる。

[0069] 吸収体膜4中の第1の材料の好ましい含有量は、第2の材料の消衰係数  $k$  の値により異なる。具体的には次のとおりである。すなわち、第2の材料の消衰係数  $k$  が0.035以上0.05未満のときは、吸収体膜4中の第1の材料の含有量が30～90原子%であることが好ましい。また、第2の材料

の消衰係数  $k$  が 0.05 以上 0.065 未満のときは、吸収体膜 4 中の第 1 の材料の含有量が 20～90 原子%であることが好ましい。また、第 2 の材料の消衰係数  $k$  が 0.065 以上のときは、吸収体膜 4 中の第 1 の材料の含有量が 10～90 原子%であることが好ましい。これらの場合、第 1 の材料がアルミニウム (Al) 又はアルミニウム (Al) を含む合金であることが好ましい。

[0070] 第 2 の材料の E U V 光に対する消衰係数  $k$  は、0.035 以上であり、好ましくは 0.05 以上、より好ましくは 0.065 以上である。具体的には、消衰係数  $k$  が 0.035 以上の第 2 の材料として、銀 (Ag)、テルル (Te)、ニッケル (Ni)、スズ (Sn)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、白金 (Pt)、亜鉛 (Zn)、鉄 (Fe)、金 (Au)、イリジウム (Ir)、タングステン (W)、タンタル (Ta) 及びクロム (Cr) から選択される 1 種又はこれらの 2 種以上の合金を挙げることができる。また、消衰係数  $k$  が 0.05 以上の第 2 の材料として、銀 (Ag)、テルル (Te)、ニッケル (Ni)、スズ (Sn)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、白金 (Pt)、亜鉛 (Zn)、鉄 (Fe) 及び金 (Au) から選択される 1 種又はこれらの 2 種以上の合金を挙げることができる。また、消衰係数  $k$  が 0.065 以上の第 2 の材料として、銀 (Ag)、テルル (Te)、ニッケル (Ni)、スズ (Sn) 及びコバルト (Co) から選択される 1 種又はこれらの 2 種以上の合金を挙げることができる。

[0071] 第 2 の材料は、E U V 光に対する消衰係数  $k$  が所定値以上であることに加え、屈折率  $n$  がより高い材料であることが好ましい。具体的には、第 2 の材料の E U V 光に対する屈折率  $n$  は、0.92 以上であることが好ましく、0.93 以上であることが好ましい。屈折率  $n$  がより高い材料であることを考慮すると、第 2 の材料は、具体的には、テルル (Te)、ニッケル (Ni)、スズ (Sn) 及びコバルト (Co) から選択される 1 種又はこれらの 2 種以上の合金であることが好ましい。

[0072] テルル (Te) は毒性があり、スズ (Sn) の融点は低すぎることを考慮

すると、第2の材料は、ニッケル（Ni）及びコバルト（Co）から選択される少なくとも1つを含む材料であることがより好ましい。また、第2の材料は、不可避免的に混入する不純物を除き、実質的に、ニッケル（Ni）及びコバルト（Co）から選択される少なくとも1つのみからなる材料であることがより好ましい。

[0073] 吸収体膜4の材料は、上述の第1の材料及び第2の材料以外の材料を含むことができる。例えば、吸収体膜4の材料として、Ru、Ti及びSiから選択される少なくとも1種を含むことができる。本発明の効果を妨げないために、吸収体膜4の材料に含まれる第1の材料及び第2の材料以外の材料の含有量は、5原子%以下であることが好ましい。

[0074] 吸収体膜4の材料は、上述の第1の材料及び第2の材料の金属材料の化合物であることができる。具体的には、第1の材料及び第2の材料は、例えば、窒素（N）、酸素（O）、炭素（C）及びホウ素（B）から選択される1種を含むことができる。本発明の効果を妨げないために、吸収体膜4の材料に含まれる第1の材料及び第2の材料の金属以外の材料（例えば、窒素（N）、酸素（O）、炭素（C）及びホウ素（B）等）の含有量は、5原子%以下であることが好ましい。

[0075] EUV光に対する屈折率が1に近く、EUV光に対する消衰係数kが高い吸収体膜4を得るために、第1の材料はアルミニウム（Al）であり、第2の材料はニッケル（Ni）、コバルト（Co）又は、ニッケル（Ni）及びコバルト（Co）の合金であることが好ましい。したがって、本実施形態のマスクブランクの吸収体膜4の材料は、AlNi、AlCo、又はAlNiCoであることが好ましい。

[0076] 吸収体膜4の材料が、上述の第1の材料及び第2の材料を含むことにより、反射型マスク200のシャドーイング効果をより低減することができる。したがって、本実施形態の反射型マスクブランク100を用いて製造された反射型マスク200を用いることにより、微細で高精度な転写パターンを被転写基板1の上に形成することができる。

- [0077] 本実施形態の反射型マスクブランク100では、真空を透過するEUV光と比較したときの、吸収体膜4を透過するEUV光の位相差が、150度以下であることが好ましく、90度以下がより好ましい。なお、「吸収体膜4を透過するEUV光」とは、吸収体膜4の表面に対して法線方向から入射するEUV光のことをいう。「真空を透過するEUV光」とは、「吸収体膜4を透過するEUV光」と同様の光路で真空中を透過するEUV光のことをいう。吸収体膜4を透過するEUV光の位相差が所定の範囲であることにより、吸収体膜4のEUV光に対する位相差に起因する反射型マスク200のシャドーイング効果を更に低減することができる。
- [0078] 本実施形態の反射型マスクブランク100は、吸収体膜4のEUV光に対する屈折率 $n$ が0.955以上であることが好ましく、0.975以上であることがより好ましい。また、本実施形態の反射型マスクブランク100は、消衰係数 $k$ が0.03以上であることが好ましく、0.05以上であることがより好ましい。吸収体膜4のEUV光に対する位相差及び消衰係数を適切に制御することにより、シャドーイング効果を低減し、吸収体膜4に照射したEUV光の減衰を大きくすることができる。
- [0079] 本実施形態の吸収体膜4は、DCスパッタリング法又は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といった公知の方法で形成することができる。また、ターゲットとしては、第1の材料及び第2の材料の合金のターゲットを用いることができる。また、ターゲットとしては、第1の材料のターゲット及び第2の材料のターゲットを用いることができる。
- [0080] 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であることが好ましい。
- [0081] 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更に抑制するために、吸収体膜4の膜厚は、60nm未満、好ましくは50nm以下とすることが好ましい。
- [0082] 吸収体膜4は単層の膜であっても良いし、2層以上の複数の膜からなる多

層膜であっても良い。単層膜の場合は、マスクブランク製造時の工程数を削減できて生産効率が上がるという特徴がある。多層膜の場合には、上層膜が、光を用いたマスクパターン検査時の反射防止膜になるように、その光学定数と膜厚を適当に設定する。このことにより、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。このように、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。

- [0083] 吸収体膜4は、 $\text{AlNi}$ 、 $\text{AlCo}$ 、又は $\text{AlNiCo}$ の材料により形成することができる。これらの材料の吸収体膜4のエッチングガスとしては、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、及び $\text{CCl}_4$ 等の塩素系のガス、塩素系ガス及び $\text{He}$ を所定の割合で含む混合ガス、並びに塩素系ガス及び $\text{Ar}$ を所定の割合で含む混合ガス等を用いることができる。
- [0084] また、2層構造の吸収体膜4の場合、上層膜と下層膜とのエッチングガスを異なるものとしてもよい。例えば、上層膜のエッチングガスは、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_6$ 、 $\text{C}_4\text{F}_6$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{SF}_6$ 、及び $\text{F}_2$ 等のフッ素系のガス、並びにフッ素系ガスと $\text{O}_2$ 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。また、下層膜のエッチングガスは、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、及び $\text{CHCl}_3$ 等の塩素系のガス、塩素系ガスと $\text{O}_2$ とを所定の割合で含む混合ガス、塩素系ガスと $\text{He}$ とを所定の割合で含む混合ガス、並びに塩素系ガスと $\text{Ar}$ 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。ここで、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、 $\text{Ru}$ 系保護膜3に表面荒れが生じる。このため、 $\text{Ru}$ 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。
- [0085] 吸収体膜4が2層構造の場合、一方の層を、第1の材料及び第2の材料の金属合金とし、他方の層を、第1の材料及び第2の材料の金属材料の化合物（例えば、窒素（ $\text{N}$ ）、酸素（ $\text{O}$ ）、炭素（ $\text{C}$ ）及びホウ素（ $\text{B}$ ）から選択される少なくとも1種との化合物）とすることができる。例えば、2層構造

の下層膜を  $\text{AlNi}$  で形成し、上層膜を  $\text{AlNiO}$  で形成することができる。

[0086] 吸収体膜 4 は、多層構造であることができる。この場合、吸収体膜 4 は、異なった 2 種の材料の層を交互に複数層積層した構造を有することができる。例えば、異なった 2 種の材料の層のうち、一方の層を、第 1 の材料及び第 2 の材料の金属合金とし、他方の層を、第 1 の材料及び第 2 の材料の金属材料の化合物（例えば、窒素（N）、酸素（O）、炭素（C）及びホウ素（B）から選択される少なくとも 1 種との化合物）として、一方の層と他方の層との積層を 1 周期とし、この積層を複数周期積層したものを吸収体膜 4 として用いることができる。

[0087] <<エッチングマスク膜>>

吸収体膜 4 の上にはエッチングマスク膜を形成してもよい。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体膜 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。

[0088] 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としては、クロム及びクロム化合物の材料が挙げられる。したがって、吸収体膜 4 をフッ素系ガスでエッチングする場合には、クロム及びクロム化合物の材料を使用することができる。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。また、吸収体膜 4 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、エッチングマスク膜としてケイ素及び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、S i 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、並びにケイ素及び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。金属ケイ素化合物としては、金属と、S i 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。

[0089] 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、3nm以上であることが望ましい。また、エッチングマスク膜の膜厚は、レジスト膜11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。

[0090] <<裏面導電膜>>

基板1の第2主表面（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 $100\Omega/\text{square}$ 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、タンタル等の金属や合金のターゲットを使用して形成することができる。

[0091] 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。

[0092] 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、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、Ta<sub>2</sub>N、TaO、TaON、TaCON、TaBN、TaBO、TaBON、TaBCON、TaHf、TaHfO、TaHfN、TaHfON、TaHfCON、TaSi、TaSiO、TaSi

N、TaSiON、及びTaSiCONなどを挙げることができる。

[0093] 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。

[0094] 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。導電膜23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。

[0095] 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主表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の存在により、第1主表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。

[0096] また、裏面導電膜5の基板1側に、中間層を設けてもよい。中間層は、基板1と裏面導電膜5との密着性を向上させたり、基板1からの裏面導電膜5への水素の侵入を抑制したりする機能を持たせることができる。また、中間層は、露光源としてEUV光を用いた場合のアウトオブバンド光と呼ばれる真空紫外光及び紫外光 (波長 : 130～400nm) が基板1を透過して裏面導電膜5によって反射されるのを抑制する機能を持たせることができる。中間層の材料としては、例えば、Si、SiO<sub>2</sub>、SiON、SiCO、Si

CON、SiBO、SiBON、Cr、CrN、CrON、CrC、CrCN、CrCO、CrCON、Mo、MoSi、MoSiN、MoSiO、MoSiCO、MoSiON、MoSiCON、TaO、TaON及びTaBO等を挙げることができる。中間層の厚さは、1nm以上であることが好ましく、5nm以上、更には10nm以上であるとより好ましい。

[0097] <反射型マスク及びその製造方法>

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。

[0098] 反射型マスク200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は、上述の反射型マスクブランク100の吸収体膜4をドライエッチングでパターンニングして吸収体パターン4aを形成することにより、製造される。本実施形態の反射型マスク200によれば、シャドーイング効果をより低減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を被転写基板1の上に形成できる反射型マスク200を得ることができる。

[0099] 反射型マスクブランク100を準備して、その第1主表面の吸収体膜4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）。次に、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。

[0100] 反射型マスク200の製造の場合、上述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を形成する。次に、レジストパターン11aをアッシング及び／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、酸性及び／又はアルカリ性の水溶液を用いたウェット洗浄を行う。

[0101] 吸収体膜4のエッチングガスとしては、Cl<sub>2</sub>、SiCl<sub>4</sub>、CHCl<sub>3</sub>及びCCl<sub>4</sub>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

、並びに塩素系ガス及びA rを所定の割合で含む混合ガス等を挙げることができる。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、R u系の保護膜3に表面荒れが生じることがない。本明細書において、「エッチングガスに実質的に酸素が含まれていない」とは、エッチングガス中の酸素の含有量が5原子%以下であることを意味する。

[0102] 以上の工程により、シャドーイング効果が少なく、且つ高精度微細パターンを有する反射型マスク200が得られる。

[0103] <半導体装置の製造方法>

本実施形態は、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、半導体基板等の被転写基板の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半導体装置の製造方法である。

[0104] 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、半導体基板の上に反射型マスク200上の吸収体パターン4aに基づく所望の転写パターンを、シャドーイング効果に起因する転写寸法精度の低下を抑えて形成することができる。実施形態の反射型マスク200を使用することにより、微細で高精度な半導体装置を製造することができる。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。

[0105] 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、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。照明光学系及び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主表面に形成された裏面導電膜5により静電吸着されてマスクステージに載置される。

[0106] E U V光源からの露光光（照射光）は、照明光学系を介して反射型マスク 200の主表面の法線（主表面に垂直な直線）に対して、通常、6度から8度傾けた入射角度（図5に示す中心照射光30の入射角度 $\theta_{x0}$ ）で反射型マスク200に照射される。この入射光（露光光）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、ウエハステージの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。E U V露光装置の中で、少なくともE U V光が通る場所は真空排気される。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というスキャン露光が主流となっている。レジストへの露光の後、この露光済レジスト膜を現像することによって、半導体基板の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、反射型マスク200のシャドウイング効果をより低減することにより、微細で高精度な転写パターンのレジストパターンを被転写基板の上に形成できる。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、例えば半導体基板の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、絶縁膜及び導電膜の形成工程、ドーパント導入工程、アニール工程、並びに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

[0107] 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。

[0108] （実施例1）

図2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。

[0109] 実施例1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。実施例 1 の吸収体膜 4 は、AlNi 合金 (Al : Ni = 53 : 47、原子比率) の材料の単層からなる。そして、図 2 (a) 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。

[0110]  まず、実施例 1 の反射型マスクブランク 100 に用いる基板 1 について説明する。実施例 1 の第 1 主表面及び第 2 主表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 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 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、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系ガラス基板 (基板 1) に対して、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。

[0111]  SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系ガラス基板 (基板 1) の第 2 主表面 (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。なお、本明細書で、混合ガスの割合は、導入するガスの体積%である。

裏面導電膜 5 の形成条件 : Cr ターゲット、Ar と N<sub>2</sub> の混合ガス雰囲気 (Ar : 90%、N : 10%)、膜厚 20 nm。

[0112]  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 主表面) 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、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 4.2 nm の厚さで成膜し、続いて、Mo 膜を 2.8 nm の厚さで成膜した。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 の厚さで成膜し、多層反射膜 2 を形成した。ここでは積層周期を 40 周期としたが、これに限るものではない。積層周期を、例えば 60 周期にすることができる。積層周期を 60 周期とした場合、40 周期よりも工程数は

増えるが、多層反射膜2のEUV光に対する反射率を高めることができる。

[0113] 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の厚さで成膜した。

[0114] 次に、DCマグネトロンスパッタリング法により、AlNi膜からなる吸収体膜4を形成した。AlNi膜は、AlNiターゲットを用いて、Arガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、36.6nmの膜厚で成膜した。

[0115] AlNi膜の組成を測定したところ、原子比率はAlが53原子%、Niが47原子%であった。また、AlNi膜の波長13.5nmのEUV光における屈折率nは約0.977、消衰係数kは約0.049であった。また、真空を透過するEUV光と比較したときの、AlNi膜を透過するEUV光の位相差は、約57度であった。

[0116] 上記のAlNi膜からなる吸収体膜4の波長13.5nmにおける反射率は、2.4%であった。

[0117] 次に、実施例1の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。

[0118] 実施例1の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100nmの厚さで形成した(図2(a))。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2(b))。次に、レジストパターン11aをマスクにして、AlNi膜(吸収体膜4)のドライエッチングを、Cl<sub>2</sub>ガスを用いて行った。このドライエッチングにより、吸収体パターン4aを形成した(図2(c))。

[0119] その後、レジストパターン11aをアッシング及び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た。上述の工程で、実施例1の反射型マスク200を製造した(図2(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。

- [0120] 本実施例で作製した反射型マスク200をEUV露光装置にセットし、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。反射型マスク200に対する露光光（照射光）の入射角度は6度とした。すなわち、図5における中心照射光30の照射角度 $\theta_{x0}$ を6度とした。レジスト膜11の露光後、露光済レジスト膜11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。
- [0121] 実施例1により製造した半導体基板上のレジストパターンを解析したところ、反射型マスク200の吸収体パターン4aのシャドローイング効果による位相差に起因する位置ずれは、1.0nmであることが判明した。
- [0122] 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、導電膜の形成、ドーパントの導入、あるいは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。
- [0123] （実施例2）
- 実施例2の反射型マスクブランク100は、吸収体膜4がAlCo合金（Al：Co＝46：54、原子比率）の材料の単層からなる。それ以外は実施例1と同様である。
- [0124] DCマグネトロンスパッタリング法により、AlCo膜からなる吸収体膜4を形成した。AlCo膜は、AlCoターゲットを用いて、Arガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、37.5nmの膜厚で成膜した。
- [0125] AlCo膜の組成を測定したところ、原子比率は、Alが46原子%、Coが54原子%であった。また、AlCo膜の波長13.5nmのEUV光における屈折率nは約0.968、消衰係数kは約0.047であった。また、真空を透過するEUV光と比較したときの、AlCo膜を透過するEUV光の位相差は、約74度であった。
- [0126] 実施例2のAlCo膜からなる吸収体膜4の波長13.5nmにおける反射率は、2.2%であった。
- [0127] 実施例1と同様に、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。また、実施例1と同様に、実施例

2の反射型マスク200を用いて、半導体基板上にレジストパターンを形成した。

[0128] 実施例2により製造した半導体基板上にレジストパターンを解析したところ、反射型マスク200の吸収体パターン4aのシャドーイング効果による位相差に起因する位置ずれは、1.2nmであることが判明した。

[0129] 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、導電膜の形成、ドーパントの導入、あるいは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。

[0130] (実施例3)

実施例3の反射型マスクブランク100は、実施例1と同様に、吸収体膜4がAlNi合金の材料の単層からなる。ただし、実施例3の吸収体膜4のAlNi合金の材料の原子比率は、実施例1とは異なり、Alが75原子%、Niが25原子%である。それ以外は実施例1と同様である。

[0131] DCマグネトロンスパッタリング法により、AlNi膜からなる吸収体膜4を形成した。AlNi膜は、所定の組成のAlNiターゲットを用いて、Arガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、43.7nmの膜厚で成膜した。

[0132] AlNi膜の組成を測定したところ、原子比率は、Alが74原子%、Niが26原子%であった。また、AlNi膜の波長13.5nmのEUV光における屈折率nは約0.985、消衰係数kは約0.042であった。また、真空を透過するEUV光と比較したときの、AlNi膜を透過するEUV光の位相差は、約44度であった。

[0133] 実施例3のAlNi膜からなる吸収体膜4の波長13.5nmにおける反射率は、2.1%であった。

[0134] 実施例1と同様に、実施例3の反射型マスクブランク100を用いて、実施例3の反射型マスク200を製造した。また、実施例1と同様に、実施例3の反射型マスク200を用いて、半導体基板上にレジストパターンを形成した。

- [0135] 実施例 3 により製造した半導体基板上にレジストパターンを解析したところ、反射型マスク 200 の吸収体膜 4 の位相差に起因する位置ずれは、0.8 nm であることが判明した。
- [0136] このレジストパターン 11a をエッチングにより被加工膜に転写し、また、絶縁膜、導電膜の形成、ドーパントの導入、あるいは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。
- [0137] (比較例 1)
- 比較例 1 の反射型マスクブランク 100 は、吸収体膜 4 が TaBN 材料の単層からなる。比較例 1 の TaBN 材料の原子比率は、Ta が 75 原子%、B が 12 原子%、N が 13 原子%である。それ以外は実施例 1 と同様である。
- [0138] 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、所定の組成の TaB ターゲットを用いて、Ar ガスと N<sub>2</sub> ガスの混合ガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、62 nm の膜厚で成膜した。
- [0139] TaBN 膜の組成を測定したところ、原子比率は、Ta が 75 原子%、B が 12 原子%、N が 13 原子%であった。また、TaBN 膜の波長 13.5 nm の EUV 光における屈折率  $n$  は約 0.949、消衰係数  $k$  は約 0.030 であった。また、真空を透過する EUV 光と比較したときの、TaBN 膜を透過する EUV 光の位相差は、166 度であった。
- [0140] 比較例 1 の TaBN 膜からなる吸収体膜 4 の波長 13.5 nm における反射率は、1.4% であった。
- [0141] 実施例 1 と同様に、比較例 1 の反射型マスクブランク 100 を用いて、比較例 1 の反射型マスク 200 を製造した。また、実施例 1 と同様に、比較例 1 の反射型マスク 200 を用いて、半導体基板上にレジストパターンを形成した。
- [0142] 比較例 1 により製造した半導体基板上にレジストパターンを解析したとこ

ろ、反射型マスク 200 の吸収体膜 4 の位相差に起因する位置ずれは、3.2 nm であることが判明した。また、吸収体パターンの膜厚も 62 nm であり、60 nm 未満にすることができなかった。

[0143] 上記の実施例 1～3 及び比較例 1 の反射型マスク 200 の吸収体膜 4 の位相差に起因する位置ずれの結果から、本発明の反射型マスク 200 は、シャドーイング効果をより低減することができ、微細で高精度な転写パターンを被転写基板上に形成できることが明らかとなった。

### 符号の説明

- [0144]
- 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
  - 11 レジスト膜
  - 11 a レジストパターン
  - 20 光源
  - 30 中心照射光
  - 31 x、32 x X方向に拡がる照射光
  - 31 y、32 y Y方向に拡がる照射光
  - 33 エッジ部を透過する照射光
  - 40 反射型マスク表面に対して垂直な仮想線
  - 50 照射領域
  - 100 反射型マスクブランク
  - 200 反射型マスク
  - $\theta_d$  拡がり角度（半角）
  - $\theta_{y0}$ 、 $\theta_{x1}$ 、 $\theta_{x2}$  X方向の照射光の入射角度
  - $\theta_{y0}$ 、 $\theta_{y1}$ 、 $\theta_{y2}$  Y方向の照射光の入射角度

- C 照射領域の中心
- P 露光光源の露光光（照射光）の照射位置