

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、代表的なものとして、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。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て、これらの複数の反射鏡が投影光（露光光）を遮らないようにしている。入射角度は、現在、反射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 から特許文献3 に開示されている。また、特許文献2 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、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。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-039884号公報

特許文献2：特開2007-273678号公報

特許文献3：特開2009-099931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／又は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及び性能が上がり、また、集積度向上や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] 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13.5nm）におけるTaの屈折率nが約0.943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。吸収体膜の膜厚をより薄くするためには、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。特許文献2及び3に開示されているように、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、錫（Sn）がある。しかし、錫（Sn）は、融点が231℃と低く、熱的安定性が低い。そのため、錫（Sn）を吸収体膜の材料として用いた場合、マスク加工時や、EUV露光時の熱耐性に懸念があり、また吸収体膜の洗浄耐性が低くなるという問題が生じる恐れがある。
- [0009] 上記の点に鑑み、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ができる反射型マスクブランク及びこれによって製造される反射型マスクを提供することを目的とする。

[0010] 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とともに、微細で高精度な吸収体パターンを形成でき、熱的安定性に優れ、洗浄耐性を向上した反射型マスクブランク及びこれによって製造され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、上記反射型マスクを用いることにより、微細で且つ高精度の転写パターンを有する半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

[0011] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

[0012] (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、錫(Sn)と、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、アンチモン(Sb)、白金(Pt)、イリジウム(Ir)、鉄(Fe)、金(Au)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)及び銀(Ag)から選択される少なくとも1以上の元素とを含有するアモルファス金属を含む材料からなり、

前記吸収体膜の膜厚は、55nm以下であることを特徴とする反射型マスクブランクである。

[0013] (構成2)

本発明の構成2は、前記錫(Sn)の含有量が、10原子%以上90原子%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。

[0014] (構成3)

本発明の構成3は、前記吸収体膜の消衰係数は、0.035以上であり、前記アモルファス金属は、錫(Sn)と、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、白金(Pt)、イリジウム(Ir)、鉄(Fe)、金(Au)、アルミニウム(Al)及び亜鉛(Zn)から選択される少なくとも1以上の元素とを含有す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。

[0015] (構成4)

本発明の構成4は、前記吸収体膜の消衰係数は、0.045以上であり、

前記アモルファス金属は、錫（S n）と、コバルト（C o）、ニッケル（N i）、アンチモン（S b）、銅（C u）及び銀（A g）から選択される少なくとも1以上の元素とを含有す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5）

本発明の構成5は、前記アモルファス金属は、錫（S n）と、タンタル（T a）及びクロム（C r）から選択される少なくとも1以上の元素とを含有し、前記アモルファス金属の前記タンタル（T a）の含有量は、15原子%超であることを特徴とする構成1乃至3の反射型マスクブランクである。

[0017]（構成6）

本発明の構成6は、前記アモルファス金属は、窒素（N）を含有し、前記アモルファス金属の前記窒素（N）の含有量は、2原子%以上55原子%以下であることを特徴とする構成1乃至5の反射型マスクブランクである。

[0018]（構成7）

本発明の構成7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6の何れか一つの反射型マスクブランクである。

[0019]（構成8）

本発明の構成8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（C r）を含む材料又はケイ素（S i）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7の何れか一つの反射型マスクブランクである。

[0020]（構成9）

本発明の構成9は、構成1乃至8の何れか一つ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。

[0021]（構成10）

本発明の構成10は、構成1乃至8の何れか一つ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。

[0022] (構成 1 1)

本発明の構成 1 1 は、EUV 光を発する露光光源を有する露光装置に、構成 9 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。

[0023] 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ができる反射型マスクブランク及びこれによって製造される反射型マスクを提供することができる。

[0024] 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とともに、微細で高精度な吸収体パターンを形成でき、熱的安定性に優れ、洗浄耐性を向上した反射型マスクブランク及びこれによって製造され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、上記反射型マスクを用いることにより、微細で且つ高精度の転写パターンを有す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

[0025] [図1]本発明に係る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]図 2 (a) から (d) 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]S n T a 膜からなる吸収体膜の厚さと波長 1 3 . 5 n m の光に対する反射率との関係を示す図である。

[図4]S n N i N 膜からなる吸収体膜の厚さと波長 1 3 . 5 n m の光に対する反射率との関係を示す図である。

[図5]S n C o 膜からなる吸収体膜の厚さと波長 1 3 . 5 n m の光に対する反射率との関係を示す図である。

[図6]本発明に係る反射型マスクブランクの別の一例を示す要部断面模式図である。

[図7]図7(a)から(e)は、図6に示す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8]本発明に係る反射型マスクブランクの更に別の一例を示す要部断面模式図である。

[図9]図9(a)から(e)は、図8に示す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。

発明を実施するための形態

[0026] 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。

[0027] <反射型マスクブランクの構成及びその製造方法>

図1は、本発明の実施形態に係る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、後述する吸収体膜4をパターニングする際に使用するエッチャントや、洗浄液に対して耐性を有する材料で形成される保護膜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ものである。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。

[0028] 図6は、本発明に係る反射型マスクブランクの別の例を示す要部断面模式図である。反射型マスクブランク300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6に示す反射型マスクブランク300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300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。

[0029] 図8は、本発明に係る反射型マスクブランクの更に別の例を示す要部断面模式図である。反射型マスクブランク500は、図6に示す反射型マスクブランク300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8に示す反射型マスクブランク500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500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／又はエッチングストッパー膜7を剥離してもよい。

[0030] また、上記反射型マスクブランク100、300及び500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、300及び500は、図2(a)、図7(a)及び図9(a)に示すように、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。

[0031] 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。

[0032] 以下、反射型マスクブランク100、300及び500（単に、「反射型マスクブランク100」という場合がある。）の各構成について具体的に説

明をする。

<<基板>>

基板1は、EUV光による露光時の熱による吸収体パターン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。

[0033] 基板1の転写パターン（後述の吸収体パターン4a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 $132 \text{ mm} \times 132 \text{ mm}$ 又は $142 \text{ mm} \times 142 \text{ mm}$ 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。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る。第2主面の $132 \text{ mm} \times 132 \text{ mm}$ 又は $142 \text{ mm} \times 142 \text{ mm}$ 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。

[0034] 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。

[0035] 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、基板1は、 65 GPa 以上の高いヤング率を有していることが好ましい。

[0036] <<多層反射膜>>

多層反射膜2は、反射型マスク200、400、600（単に、「反射型マスク200」という場合がある。）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。

[0037] 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、そのままでもよい。

[0038] 本実施形態において、高屈折率層としては、ケイ素（Si）を含む層が採用される。Siを含む材料としては、Si単体の他に、Siに、ホウ素（B）、炭素（C）、窒素（N）、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（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 13 nm から 14 nm の E U V 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。

[0039] 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。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、3 nm から 10 nm とすることができる。

[0040] 多層反射膜 2 の形成方法は当該技術分野において公知である。例えばイオンビームスパッタリング法により、多層反射膜 2 の各層を成膜することで形成できる。上述した Mo / Si 周期多層膜の場合、例えばイオンビームスパッタリング法により、先ず Si ターゲットを用いて厚さ 4 nm 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 3 nm 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)。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。

[0041] <<保護膜>>

本発明の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。

[0042] 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Sn-X合金のアモルファス金属材料とし、塩素系ガス（Cl系ガス）のドライエッチングで当該吸収体膜4を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。

[0043] この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の構成元素（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としての機能を兼ね備えることが可能となる。

[0044] 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。

[0045] このようなRu又はその合金などにより構成される保護膜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。

[0046] 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。

[0047] <<吸収体膜>>

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。本実施形態の吸収体膜4の材料は、アモルファス金属を含み、アモルファス金属は、錫（Sn）及び所定の元素を含む。本実施形態の吸収体膜4の膜厚は、55nm以下である。

[0048] 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の上、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。反射型マスク200のシャドーイング効果を低減するためには、吸収体膜4の膜厚を薄くする必要がある。吸収体膜4は、EUV光を吸収する機能を

有するので、吸収体膜4を薄くするためには、吸収体膜4の材料のEUV光を吸収する機能が高いことが必要である。本実施形態の吸収体膜4の材料に含まれるアモルファス金属は、錫（Sn）を含むため消衰係数が高い。吸収体膜4の材料の材料に含まれるアモルファス金属が錫（Sn）を含むことにより、吸収体膜4の消衰係数kを0.035以上、好ましくは0.045以上とすることができる。そのため、本実施形態の吸収体膜4では、55nm以下という薄い膜厚の場合でも、EUV光の反射率が低い。本実施形態の反射型マスクブランク100を用いることにより、吸収体膜4の膜厚を薄くすることができるので、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。

[0049] 反射型マスク200を製造するためには、反射型マスクブランク100の吸収体膜4は、ドライエッチングにより加工が可能な材料からなることが必要である。本実施形態の反射型マスクブランク100の吸収体膜4は、錫（Sn）の元素を含有するアモルファス金属を含む材料からなるので、吸収体膜4をドライエッチングして吸収体パターン4aを形成する際に、パターン形状を良好にしたり加工特性を向上させることが可能となる。

[0050] 吸収体膜4の材料に含まれるアモルファス金属としては、錫（Sn）の元素に、タンタル（Ta）、クロム（Cr）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、アンチモン（Sb）、白金（Pt）、イリジウム（Ir）、鉄（Fe）、金（Au）、アルミニウム（Al）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）及び銀（Ag）から選択される少なくとも1以上の元素（X）を添加したものが挙げられる。本明細書では、錫（Sn）及びこれらの元素（X）を含む合金（アモルファス金属）のことを、「Sn-X合金」という場合がある。吸収体膜4の加工特性を向上させるために、吸収体膜4は、上述のSn-X合金のアモルファス金属からなることが好ましい。

[0051] 錫（Sn）は、融点が231℃と熱的安定性が低いので、吸収体膜の材料として錫（Sn）のみを用いた場合、反射型マスク200を製造する時、及びEUV露光時の熱耐性に懸念がある。また、錫（Sn）のみからなる吸収

体膜は、洗浄耐性が低いという問題が生じる恐れがある。本実施形態の吸収体膜4は、錫（Sn）と、上述の所定の元素（X）との合金化により、このような問題点を改善することができる。

[0052] 本実施形態の吸収体膜4の錫（Sn）の含有量は、10原子%以上90原子%以下であることが好ましく、20原子%以上85原子%以下であることがより好ましく、30原子%以上75原子%以下であることが更に好ましい。錫（Sn）の含有量が少ない場合には、高い消衰係数 k を有する錫（Sn）の配合による効果が低下する恐れがある。また、錫（Sn）の含有量が多い場合には、錫（Sn）が低融点であるという問題が生じる恐れがある。したがって、吸収体膜4の錫（Sn）の含有量は、上述の範囲であることにより、高い消衰係数 k を有する錫（Sn）の配合による効果が低下することなく、錫（Sn）が低融点であることに起因する問題が生じる恐れがない吸収体膜を得ることができる。

[0053] 本実施形態の吸収体膜4の材料に含まれるアモルファス金属は、錫（Sn）と、タンタル（Ta）、クロム（Cr）、白金（Pt）、イリジウム（Ir）、鉄（Fe）、金（Au）、アルミニウム（Al）及び亜鉛（Zn）から選択される少なくとも1以上の元素とを含有することが好ましい。単体の消衰係数が約0.03～0.06であるTa、Cr、Pt、Ir、Fe、Au、Al及びZnを添加元素（X）として吸収体膜4に添加した場合の含有量は、60原子%以下が好ましく、50原子%以下がより好ましく、40原子%以下が更に好ましい。波長13.5nmのEUV光における吸収体膜4の消衰係数 k は、0.035未満とならないように調整することが必要である。吸収体膜4中の、上述の添加元素（X）の含有量が上記の範囲であることにより、波長13.5nmのEUV光における吸収体膜4の消衰係数 k が0.035未満とならないように調整することができる。

[0054] 本実施形態の吸収体膜4の材料に含まれるアモルファス金属は、錫（Sn）と、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、アンチモン（Sb）、銅（Cu）及び銀（Ag）から選択される少なくとも1以上の元素とを含有するこ

とが好ましい。C o、N i、S b、C u及びA gは、単体での消衰係数kが0.06以上である。そのため、C o、N i、S b、C u及びA gから選択される少なくとも1以上の元素を、吸収体膜4の材料に含まれるアモルファス金属に添加元素(X)として添加した場合には、吸収体膜4の消衰係数kが0.035以上になるように調整しやすい。また、その添加元素(X)の添加により、吸収体膜4の消衰係数kが0.045以上になるように調整することも可能である。更には、その添加元素(X)の添加により、吸収体膜4の消衰係数kを0.055以上にすることも可能である。このため、加工特性を考慮して添加元素(X)の含有量を多くすることができる。

[0055] 特に、T a及びC rは、加工特性が良好なため、T a及びC rを添加元素(X)として好ましく用いることができる。吸収体膜4の材料に含まれるアモルファス金属のT a又はC r含有量は、吸収体膜4の薄膜化の観点から、60原子%以下が好ましく、50原子%以下がより好ましく、40原子%未満が更に好ましく、25原子%未満が更に好ましい。また、加工特性の観点から、アモルファス金属のT a含有量又はC r含有量は、15原子%超が好ましく、20原子%以上がより好ましい。S n-X合金の添加元素(X)がT aの場合には、S nとT aとの組成比(S n:T a)は、9:1~1:9が好ましく、4:1~1:4がより好ましい。S nとT aとの組成比が2:1、1:1及び1:2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、S n及びT a由来のピークがブロードに変化した。このことは、上記S n-T a合金がアモルファス構造となっていたことを示す。また、S n-X合金の添加元素(X)がC rの場合には、S nとC rとの組成比(S n:C r)は、9:1~1:9が好ましく、4:1~1:4がより好ましい。S n-X合金の添加元素(X)がN iの場合には、S nとN iとの組成比(S n:N i)は、9:1~1:9が好ましく、4:1~1:4がより好ましい。また、S n-X合金の添加元素(X)がC oの場合には、S nとC oとの組成比(S n:C o)は、9:1~1:9が好ましく、4:1~1:4がより好まし

い。

[0056] また、 $Sn-X$ 合金（アモルファス金属）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 ）又はホウ素（ B ）等の他の元素を含んでもよい。エッチング速度を速めることができるので、吸収体膜4として、窒素（ N ）を含んだ $Sn-X$ 合金を用いることが好ましい。また、窒素（ N ）を含むことで、酸化に対する耐性が向上するため、経時的な安定性を向上させることができ、フォトリソ加工後の酸化を防止することもできる。 $Sn-X$ 合金（アモルファス金属）中の窒素（ N ）の含有量は、2原子%以上が好ましく、5原子%以上がより好ましい。また、 $Sn-X$ 合金中の窒素（ N ）の含有量は、55原子%以下であることが好ましく、50%原子%以下がより好ましい。

[0057] 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るので生産効率が上がるという特徴がある。

[0058] 吸収体膜4が多層膜の場合には、例えば、基板1側から下層膜と上層膜からなる2層構造とすることができる。下層膜は、EUV光の消衰係数が大きい、 $Sn-X$ 合金のアモルファス金属で形成することができる。上層膜は、 $Sn-X$ 合金のアモルファス金属に酸素（ O ）を加えた材料で形成することができる。上層膜は、例えばDUV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とが好ましい。上層膜が反射防止膜の機能を有することにより、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。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、吸収体膜4を多層膜にすることによって光学面での調整の範囲が広がり、所望の反射率が得やすくなる。吸収体膜4が2層以上の多層膜の場合、多層膜のうちの1層を $Sn-X$ 合金のアモルファス金属としてもよい。

[0059] このようなアモルファス金属からなる吸収体膜4は、DCスパッタリング

法や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、ターゲットは、Sn-X合金の金属ターゲットを用いてもよいし、Snターゲットと、添加元素(X)のターゲットとを用いたコースパッタリングとすることもできる。

[0060] 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、55nm以下、好ましくは50nm以下、より好ましくは45nm以下とすることが求められる。

[0061] 吸収体膜4の膜厚と吸収体膜4の表面でのEUV光の反射率(%)との関係を得るために、図3～5に示すようなシミュレーションを行なった。図3～5に示すシミュレーションに用いた構造は、基板1上にMo/Si周期膜の多層反射膜2、及びルテニウムを材料とする保護膜3(膜厚:3.5nm)が形成され、更に吸収体膜4を形成した構造である。Mo/Si周期膜の多層反射膜2は、Si層の膜厚を4.2nm、Mo層の膜厚を2.8nmとし、基板1の上に単層のSi層及び単層のMo層を1周期として40周期積層し、最上層として膜厚が4.0nmのSi層を配置した構造とした。

[0062] 図3に示すように、吸収体膜4をSnTa合金膜(原子数比でSn:Ta=50:50)で形成した場合、膜厚32nm～55nmの範囲において、13.5nmのEUV光の反射率が2%以下となる膜厚を選択することができる。また、膜厚39nm～49nmの範囲において、13.5nmのEUV光の反射率が1%以下となる膜厚を選択することができる。例えば、膜厚を39nmとすることで、13.5nmのEUV光の反射率を1%とすることができる。

[0063] また、図4に示すように、吸収体膜4をSnNiN合金膜(原子数比でSn:Ni:N=45:45:10)で形成した場合、膜厚を24nm～55nmの範囲において、13.5nmのEUV光の反射率が2%以下となる膜厚を選択することができる。また、膜厚31nm～50nmの範囲において

、13.5 nmのEUV光の反射率が1%以下となる膜厚を選択することができる。例えば、膜厚を40 nmとすることで、13.5 nmのEUV光の反射率を0.1%とすることが可能である。

[0064] また、図5に示すように、吸収体膜4をSnCo合金膜（原子数比でSn : Co = 50 : 50）で形成した場合、膜厚を24 nm～55 nmの範囲において、13.5 nmのEUV光の反射率が2%以下となる膜厚を選択することができる。また、膜厚31 nm～50 nmの範囲において、13.5 nmのEUV光の反射率が1%以下となる膜厚を選択することができる。例えば、膜厚を40 nmとすることで、13.5 nmのEUV光の反射率を0.01%とすることが可能である。

[0065] 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であっても良いし、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であっても良い。

[0066] 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る。吸収体膜4が形成されている部分から反射する光は、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。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°から200°となるように形成される。180°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広がる。パターンや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。

[0067] また、吸収体膜4のエッチングガスは、 Cl_2 、 SiCl_4 、 CHCl_3 、C

Cl_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。更に、エッチングガスとしては、これらのガスと、酸素ガスとを含む混合ガス等を用いることができる。

[0068] 例えば、添加元素(X)として、 Ta 、 Cr 、 Co 、 Ni 、 Sb 、 Fe 、 Au 及び Al を用いた場合には、塩素系ガスでエッチングすることが好ましい。

[0069] 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、 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。また、下層膜のエッチングガスは、 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。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、 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。また、表面に酸化層が形成された吸収体膜4の場合、第1のエッチングガスを用いて酸化層を除去し、第2のエッチングガスを用いて残りの吸収体膜4をドライエッチングすることが好ましい。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

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。

- [0070] 本実施形態の反射型マスクブランク100（これによって作製される反射型マスク200）によれば、吸収体膜4の膜厚を薄くすることで、シャドーイング効果を抑制でき、且つ微細で高精度な吸収体パターン4aを、側壁ラフネスの少ない安定した断面形状で形成できる。また、種々の金属との合金化により、錫（Sn）合金の融点を大幅に高くするだけでなく、吸収体膜4（吸収体パターン4a）の洗浄耐性を改善することができる。したがって、この構造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は、マスク上に形成される吸収体パターン4a自体を微細で高精度に形成できるとともに、シャドーイングによる転写時の精度低下を防止できる。また、この反射型マスク200を用いてEUVリソグラフィを行うことにより、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可能になる。

- [0071] <<エッチングマスク膜>>

図6に示すように、本実施形態の反射型マスクブランク300は、吸収体膜4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、その場合、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）を含む材料からなることが好ましい。

- [0072] エッチングマスク膜6を有することにより、吸収体パターン4aの形成の際に、レジスト膜11の膜厚を薄くすることができ、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。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

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。

[0073] エッチングマスク膜6に対する吸収体膜4のエッチング選択比が高いエッチングマスク膜6の材料としては、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はフッ素系ガス又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、B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、CrC、CrO、CrON、CrOC、CrCN、CrCON、CrBN、CrBC、CrBO、CrBC、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、エッチングマスク膜6を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、CrC、CrCN、CrBN、CrBC及びCrBCN等が挙げられる。エッチングマスク膜6のクロム化合物の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、本発明の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。

[0074] 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6として、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、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）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、本発明の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。

[0075] 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マスク膜6に対する吸収体膜4のエッチング選択比を1.5以上とするためには、吸収体膜4の添加元素(X)は、20原子%以上であることが好ましい。

[0076] 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く、10nm以下がより好ましい。

[0077] <<エッチングストッパー膜>>

図8に示すように、本実施形態の反射型マスクブランク500では、保護膜3と吸収体膜4との間に、エッチングストッパー膜7を形成してもよい。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、B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、CrC、CrO、CrON、CrOC、CrCN、CrCON、CrBN、CrBC、CrBO、CrBC、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、CrC、CrCN、CrBN、CrBC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、本発明の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。

[0078] また、吸収体膜4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としては、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、本発明の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。

[0079] 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をパターン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。

[0080] エッチングストッパー膜7の膜厚は、吸収体膜4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、2 nm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観点、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7aからなるパターンの高さを低くする観点から、7 nm以下であることが望ましく、5 nm以下がより好ましい。

[0081] 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） $\leq$ （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） $\leq$ （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。

[0082] <<裏面導電膜>>

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又はイオンビームスパッタリング法により、クロム、及び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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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。裏面導電膜5の厚さは、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。そのため、裏面導電膜5の膜厚は、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。

[0088] <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200は、上述の反射型マスクブランク100における吸収体膜4がパターンニングされた吸収体パターン4aを有する。上述の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ンニングして吸収体パターン4aを形成することができる。

[0089] 本実施形態の反射型マスクブランク100を使用して、反射型マスク200を製造することができる。図2に、図1に示す反射型マスクブランク100を用いて、図2（d）に示す反射型マスク200を製造する場合の製造方法について説明する。

[0090] 図2に示す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を準備して、その第1主面の吸収体膜4の上に、レジスト膜11を形成する（図2（a））。ただし、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、この工程は不要である。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（図2（b））。

[0091] 本実施形態の製造方法では、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 4 a を形成する（図 2（c））。レジストパターン 1 1 a 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 4 a が形成される（図 2（d））。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。

[0092] ここで、吸収体膜 4 のエッチングガスは、吸収体膜 4 の材料に応じて、上述の塩素系ガス、又はフッ素系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ことが好ましい。エッチングガスに実質的に酸素が含まれていない場合には、Ru 系保護膜 3 に表面荒れが生じることがないためである。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。

[0093] 図 6 に示す反射型マスクブランク 3 0 0 は、エッチングマスク膜 6 を有する。図 7 に、図 6 に示す反射型マスクブランク 3 0 0 を用いて、図 7（e）に示す反射型マスク 4 0 0 を製造する場合の製造方法について説明する。

[0094] 図 7 に示す本実施形態の反射型マスク 4 0 0 の製造方法では、反射型マスクブランク 3 0 0 を準備して、その第 1 主面のエッチングマスク膜 6 の上に、レジスト膜 1 1 を形成する（図 7（a））。ただし、反射型マスクブランク 3 0 0 としてレジスト膜 1 1 を備えている場合は、この工程は不要である。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 1 1 a を形成する（図 7（b））。

[0095] 本実施形態の製造方法では、このレジストパターン 1 1 a をマスクとしてエッチングマスク膜 6 をエッチングしてエッチングマスクパターン 6 a を形成する（図 7（c））。

[0096] レジストパターン 1 1 a 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。次に、エッチングマスクパターン 6 a 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 4 a を形成する（図 7（d））。エッチングマスクパターン 6 a をエッチングにより剥離・除去することにより、吸

収体パターン4 aが形成された反射型マスク4 0 0を得る（図7（e））。

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。

[0097] 図8に示す反射型マスクブランク5 0 0は、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。図9に、図8に示す反射型マスクブランク5 0 0を用いて、図9（e）に示す反射型マスク6 0 0を製造する場合の製造方法について説明する。

[0098] 図9に示す本実施形態の反射型マスク6 0 0の製造方法では、反射型マスクブランク1 0 0を準備して、その第1主面のエッチングマスク膜6の上に、レジスト膜1 1を形成する（図9（a））。ただし、反射型マスクブランク5 0 0としてレジスト膜1 1を備えている場合は、この工程は不要である。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1 1 aを形成する（図9（b））。

[0099] 本実施形態の製造方法では、このレジストパターン1 1 aをマスクとしてエッチングマスク膜6をエッチングしてエッチングマスクパターン6 aを形成する（図9（c））。

[0100] レジストパターン1 1 a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。次に、エッチングマスクパターン6 a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4 aを形成する（図9（d））。エッチングストッパー膜7をパターンニングするとともに、エッチングマスクパターン6 aを同時に除去することにより、エッチングストッパーパターン7 a及び吸収体パターン4 aが形成された反射型マスク6 0 0を得る（図9（e））。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。

[0101] 以上の工程により、シャドーイング効果が少なく、且つ側壁ラフネスの少ない高精度微細パターンを有する反射型マスク2 0 0、4 0 0、6 0 0が得られる。

[0102] <半導体装置の製造方法>

本発明の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、上述の反射型マスク200をセットし、被転写基板上に形成されているレジスト膜に転写パターンを転写する工程を有する。

[0103] 上記本実施形態の反射型マスク200を使用してEUV露光を行うことにより、半導体基板上に反射型マスク200上の吸収体パターン4aに基づく所望の転写パターンを、シャドローイング効果による転写寸法精度の低下を抑えて形成することができる。また、吸収体パターン4aが、側壁ラフネスの少ない微細で高精度なパターンであるため、高い寸法精度で所望のパターンを半導体基板上に形成できる。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。

[0104] 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。

[0105] 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）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。そして、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。本発明の実施形態では、シャドーイング効果の小さな薄膜で、しかも側壁ラフネスの少ない高精度な吸収体パターン4 aを持つマスクが用いられている。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

[0106] 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。

[0107] [実施例1]

実施例1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はSnTaのアモルファス合金の材料からなる。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。図2(a)から(d)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。

[0108] 先ず、実施例1の反射型マスクブランク100について説明する。

[0109] 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152 mm×152 mm×6.35 mm)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。

[0110] 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。

[0111] 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。ここでは40周期としたが、これ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。

[0112] 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。

[0113] 次に、DCマグネトロンスパッタリング法により、SnTa膜からなる吸収体膜4を形成した。SnTa膜は、SnTa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、39.0nmの膜厚で成膜した。

[0114] SnTa膜の元素比率はSnが50原子%、Taが50原子%であった。また、SnTa膜の結晶構造をX線回折装置（XRD）により測定したところ、アモルファス構造であった。また、SnTa膜の波長13.5nmにおける屈折率nは約0.930、消衰係数kは約0.054であった。

[0115] 上記のSnTa膜からなる吸収体膜4の波長13.5nmにおける反射率は、1%であった。

[0116] 上記SnTa膜からなる吸収体膜4のSPM（Sulfuric-acid

d and hydrogen-peroxide mixture) 洗浄により、洗浄耐性評価を実施した。SPM洗浄の条件は、硫酸：過酸化水素水＝2：1（体積比）、温度80～100℃、浸漬時間30分とした。SnTa膜の洗浄耐性は良好で、膜減りは見られなかった。

[0117] 次に、上記実施例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] 前述のように、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2（a））。そして、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、SnTa膜（吸収体膜4）のドライエッチングを、Cl₂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2（c））。上記SnTa膜はドライエッチングに対し、十分な耐性を持っており、融解することなく、パターンを形成することができた。

[0119] その後、レジストパターン11aをアッシングや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] 実施例1の反射型マスク200では、SnTa膜上のレジスト膜11に対して電子線描画を行っても、設計値通りのパターンが描画できることが確認できた。また、SnTa膜がアモルファス合金であるため、塩素系ガスでの加工性が良く、高い精度で吸収体パターン4aを形成することができた。また、吸収体パターン4aの膜厚は39.0nmであり、従来のTa系材料で形成された吸収体膜4よりも薄くすることができたので、シャドーイング効果を低減することができた。

[0121] 実施例1で作製した反射型マスク200をEUVスキャナにセットし、半導体基板上に被加工膜とレジスト膜が形成されたウエハに対してEUV露光を行った。上記SnTa膜はEUV露光に対し、十分な耐性を持っていた。

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。

[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。

[0123] [実施例 2]

実施例 2 は、吸収体膜 4 を SnNiN のアモルファス合金とした場合の実施例であって、それ以外は実施例 1 と同様である。

[0124] 即ち、DC マグネトロンスパッタリング法により、 SnNiN 膜からなる吸収体膜 4 を形成した。 SnNiN 膜は、 SnNi ターゲットを用いて、 Ar/N_2 ガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、40.0 nm の膜厚で成膜した。

[0125] SnNiN 膜の元素比率は Sn が 45 原子%、 Ni が 45 原子%、 N が 10 原子%であった。また、 SnNi 膜の結晶構造を X 線回折装置 (XRD) により測定したところ、アモルファス構造であった。また、 SnNiN 膜の波長 13.5 nm における屈折率 n は約 0.935、消衰係数 k は約 0.066 であった。

[0126] 上記の SnNiN 膜からなる吸収体膜 4 の波長 13.5 nm における反射率は、0.1% であった。

[0127] 実施例 1 と同様に SnNiN 膜の SPM 洗浄耐性は良好で、膜減りは見られなかった。

[0128] また、実施例 1 と同様に実施例 2 の反射型マスク 200 及び半導体装置を製造したところ、実施例 1 と同様に良好な結果が得られた。

[0129] すなわち、実施例 2 の反射型マスク 200 では、実施例 1 と同様に、レジスト膜 11 に対して電子線描画を行っても、設計値通りのパターンが描画できることが確認できた。吸収体膜 4 がアモルファス合金であるため、塩素系ガスでの加工性が良く、高い精度で吸収体パターン 4a を形成することができた。実施例 2 の吸収体パターン 4a の膜厚は 40.0 nm であり、従来の

Ta系材料で形成された吸収体膜4よりも薄くすることができたので、シャドーイング効果を低減することができた。そのため、実施例2で作製した反射型マスク200を用いることにより、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は、吸収体膜4をSnCo膜のアモルファス金属とした場合の実施例であって、それ以外は実施例1と同様である。

[0131] 即ち、DCマグネトロンスパッタリング法により、SnCo膜からなる吸収体膜4を形成した。SnCo膜は、SnCo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、40.0nmの膜厚で成膜した。

[0132] SnCo膜の元素比率はSnが50原子%、Coが50原子%であった。また、SnCo膜の結晶構造をX線回折装置(XRD)により測定したところ、アモルファス構造であった。また、SnCo膜の波長13.5nmにおける屈折率nは約0.925、消衰係数kは約0.070であった。

[0133] 上記のSnCo膜からなる吸収体膜4の波長13.5nmにおける反射率は、0.009%であった。

[0134] 実施例1と同様にSnCo膜のSPM洗浄耐性は良好で、膜減りは見られなかった。

[0135] また、実施例1と同様に実施例3の反射型マスク200及び半導体装置を製造したところ、実施例1と同様に良好な結果が得られた。

[0136] すなわち、実施例3の反射型マスク200では、実施例1と同様に、レジスト膜11に対して電子線描画を行っても、設計値通りのパターンが描画できることが確認できた。吸収体膜4がアモルファス合金であるため、塩素系ガスでの加工性が良く、高い精度で吸収体パターン4aを形成することができた。実施例3の吸収体パターン4aの膜厚は40.0nmであり、従来のTa系材料で形成された吸収体膜4よりも薄くすることができたので、シャドーイング効果を低減することができた。そのため、実施例3で作製した反射型マスク200を用いることにより、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] [実施例 4]

実施例 4 は、吸収体膜 4 を S n T a 膜のアモルファス金属として実施例 1 の元素比率及び膜厚を変えた場合の実施例であって、それ以外は実施例 1 と同様である。

[0138] 即ち、D C マグネトロンスパッタリング法により、S n T a 膜からなる吸収体膜 4 を形成した。S n T a 膜は、S n T a ターゲットを用いて、A r ガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、32.7 nm の膜厚で成膜した。

[0139] S n T a 膜の元素比率は S n が 67 原子%、T a が 33 原子%であった。また、S n T a 膜の結晶構造を X 線回折装置 (X R D) により測定したところ、アモルファス構造であった。また、S n T a 膜の波長 13.5 nm における屈折率 n は約 0.928、消衰係数 k は約 0.055 であった。

[0140] 上記の S n T a 膜からなる吸収体膜 4 の波長 13.5 nm における反射率は、1.1% であった。

[0141] 実施例 1 と同様に S n T a 膜の S P M 洗浄耐性は良好で、膜減りは見られなかった。

[0142] また、実施例 1 と同様に実施例 4 の反射型マスク 200 及び半導体装置を製造したところ、実施例 1 と同様に良好な結果が得られた。

[0143] すなわち、実施例 4 の反射型マスク 200 では、実施例 1 と同様に、レジスト膜 11 に対して電子線描画を行っても、設計値通りのパターンが描画できることが確認できた。吸収体膜 4 がアモルファス合金であるため、塩素系ガスでの加工性が良く、高い精度で吸収体パターン 4 a を形成することができた。実施例 4 の吸収体パターン 4 a の膜厚は 32.7 nm であり、従来の T a 系材料で形成された吸収体膜 4 よりも薄くすることができたので、シャドーイング効果を低減することができた。そのため、実施例 4 で作製した反射型マスク 200 を用いることにより、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。

[0144] [実施例 5]

実施例5は、図6に示すように、エッチングマスク膜6を備えた反射型マスクブランク300とした。実施例5は、吸収体膜4をSnTaのアモルファス合金とし、吸収体膜4上にCrN膜からなるエッチングマスク膜6を設けた場合の実施例であって、それ以外は実施例1と同様である。

[0145] 実施例1と同様にして作製した吸収体膜付き基板に対して、エッチングマスク膜6としてCrN膜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、実施例5の反射型マスクブランク300を得た。

エッチングマスク膜6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10nm。

[0146] ラザフォード後方散乱分析法によりエッチングマスク膜6の元素組成を測定したところ、Cr：90原子%、N：10原子%であった。

[0147] 次に、上記実施例5の反射型マスクブランク300を用いて、実施例5の反射型マスク400を製造した。

[0148] 反射型マスクブランク300のエッチングマスク膜6の上に、レジスト膜11を100nmの厚さで形成した（図7（a））。そして、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7（b））。次に、レジストパターン11aをマスクにして、CrN膜（エッチングマスク膜6）のドライエッチングを、Cl₂ガスとO₂の混合ガス（Cl₂+O₂ガス）を用いて行うことで、エッチングマスクパターン6aを形成した（図7（c））。引き続き、SnTa膜（吸収体膜4）のドライエッチングを、Cl₂ガスを用いて行うことで、吸収体パターン4aを形成した。レジストパターン11aをアッシングやレジスト剥離液などで除去した（図7（d））。

[0149] その後、エッチングマスクパターン6aを、Cl₂ガスとO₂の混合ガスを用いたドライエッチングによって除去した（図7（e））。最後に純水（DIW）を用いたウェット洗浄を行って、実施例5の反射型マスク400を製造した。

- [0150] 吸収体膜4の上にエッチングマスク膜6が形成されていることにより、吸収体膜4を容易にエッチングすることができた。また、転写パターンを形成するためのレジスト膜11を薄膜化することでき、微細パターンを有する反射型マスク400が得られた。
- [0151] 実施例5の反射型マスク400では、SnTa膜上のレジスト膜11に対して電子線描画を行っても、設計値通りのパターンが描画できることが確認できた。また、SnTa膜がアモルファス合金であるとともに、吸収体膜4の上にエッチングマスク膜6を設けているため、高い精度で吸収体パターン4aを形成することができた。また、吸収体パターン4aの膜厚は39.0nmであり、従来のTa系材料で形成された吸収体膜4よりも薄くすることができ、シャドーイング効果を低減することができた。
- [0152] 実施例5で作製した反射型マスク400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。
- [0153] 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。
- [0154] [比較例1]
- 比較例1では、吸収体膜4として単層のTaBN膜を用いた以外は、実施例1と同様の構造と方法で、反射型マスクブランク100、反射型マスク200を製造し、また、実施例1と同様の方法で半導体装置を製造した。
- [0155] 単層のTaBN膜は、実施例1のマスクブランク構造の保護膜3の上に、SnTa膜に代えて形成した。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、62nmの膜厚で成膜した。
- [0156] 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。TaBN膜の波長13.5nm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。

[0157] 上記の単層の 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。TaBN 膜の場合、消衰係数 k は約 0.030 と低いので、反射率を 2% 以下とするためには、膜厚を 60 nm 以上とする必要がある。したがって、吸収体膜 4 として TaBN 膜を用いた場合には、シャドーイング効果を低減することが困難である。

[0158] その後、実施例 1 と同様の方法で、レジスト膜 11 を TaBN 膜からなる吸収体膜 4 上に形成し、所望のパターン描画（露光）及び現像、リンスを行ってレジストパターン 11a を形成した。そして、このレジストパターン 11a をマスクにして、TaBN 膜からなる吸収体膜 4 を、塩素ガスを用いたドライエッチングして、吸収体パターン 4a を形成した。レジストパターン 11a 除去やマスク洗浄なども実施例 1 と同じ方法で行い、比較例 1 の反射型マスク 200 を製造した。

[0159] 吸収体パターン 4a の膜厚は 62 nm であり、シャドーイング効果を低減することができなかった。すなわち、比較例 1 の反射型マスク 200 では、レジスト膜 11 に対して電子線描画を行った場合、シャドーイング効果による設計値からのずれを確認した。

符号の説明

- [0160]
- 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
 - 6a エッチングマスクパターン
 - 7 エッチングストッパー膜
 - 7a エッチングストッパーパターン

1 1 レジスト膜

1 1 a レジストパターン

1 0 0、3 0 0、5 0 0 反射型マスクブランク

2 0 0、4 0 0、6 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、
- 前記吸収体膜は、錫（S n）と、タンタル（T a）、クロム（C r）、コバルト（C o）、ニッケル（N i）、アンチモン（S b）、白金（P t）、イリジウム（I r）、鉄（F e）、金（A u）、アルミニウム（A l）、銅（C u）、亜鉛（Z n）及び銀（A g）から選択される少なくとも1以上の元素とを含有するアモルファス金属を含む材料からなり、
- 前記吸収体膜の膜厚は、55 nm以下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] 前記錫（S n）の含有量は、10原子%以上90原子%以下であ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] 前記吸収体膜の消衰係数は、0.035以上であり、
- 前記アモルファス金属は、錫（S n）と、タンタル（T a）、クロム（C r）、白金（P t）、イリジウム（I r）、鉄（F e）、金（A u）、アルミニウム（A l）及び亜鉛（Z n）から選択される少なくとも1以上の元素とを含有す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] 前記吸収体膜の消衰係数は、0.045以上であり、
- 前記アモルファス金属は、錫（S n）と、コバルト（C o）、ニッケル（N i）、アンチモン（S b）、銅（C u）及び銀（A g）から選択される少なくとも1以上の元素とを含有す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5] 前記アモルファス金属は、錫（S n）と、タンタル（T a）及びクロム（C r）から選択される少なくとも1以上の元素とを含有し、
- 前記アモルファス金属の前記タンタル（T a）の含有量は、15原子%超であることを特徴とする請求項1乃至3に記載の反射型マスク

ブランク。

- [請求項6] 前記アモルファス金属は、窒素（N）を含有し、
前記アモルファス金属の前記窒素（N）の含有量は、2原子%以上55原子%以下であることを特徴とする請求項1乃至5に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項7] 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6の何れか一つに記載の反射型マスクブランク。
- [請求項8] 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7の何れか一つ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の何れか一つに記載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。
- [請求項10] 請求項1乃至8の何れか一つに記載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。
- [請求項11] 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。