

明 細 書

発明の名称：

反射型マスクブランクおよび反射型マスク、並びに半導体装置の製造方法 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および反射型マスク、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は、光源の波長を徐々に短くしながら進化してきている。より微細なパターン転写を実現するため、波長が13.5nm近傍の極端紫外線（EUV：Extreme Ultra Violet。以下、EUV光という場合がある。）を用いたEUVリソグラフィーが開発されている。EUVリソグラフィーでは、EUV光に対して透明な材料が少ないことから、反射型のマスクが用いられる。代表的な反射型のマスクとして、バイナリー型の反射型マスクおよび位相シフト型の反射型マスク（ハーフトーン位相シフト型の反射型マスク）がある。バイナリー型の反射型マスクは、EUV光を十分吸収する比較的厚い吸収体パターンを有する。位相シフト型の反射型マスクは、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比較的薄い吸収体パターン（位相シフトパターン）を有する。位相シフト型の反射型マスクは、位相シフト効果によって高い転写光学像コントラストが得られるので解像度をより向上させることができる。また、位相シフト型の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] このようなEUVリソグラフィー用の反射型マスクおよびこれを作製するためのマスクブランクに関連する技術が特許文献1および2に記載されている。

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

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

[0006] 特許文献1：特開2011-29334号公報

特許文献2：特許第5282507号公報

発明の開示

[0007] パターンを微細にするほど、およびパターン寸法やパターン位置の精度を高めるほど半導体装置の電気的特性および性能が上がり、また、集積度向上およびチップサイズを低減できる。そのため、EUVリソグラフィーには従来よりも一段高い高精度かつ微細な寸法のパターン転写性能が求められている。現在では、hp16nm (half pitch 16nm) 世代対応の超微細かつ高精度なパターン形成が要求されている。このような要求に対し、EUV光を露光光として用い、更に位相シフト効果を用いる反射型位相シフトマスクが求められている。

[0008] EUVリソグラフィーでは、光透過率の関係から多数の反射鏡からなる投

影光学系が用いられている。そして、反射型マスクに対してEUV光を斜めから入射させて、これらの複数の反射鏡が投影光（露光光）を遮らないようにしている。入射角度は、現在、反射型マスクの基板垂直面に対して6度とすることが主流である。

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

[0010] EUV光を露光光として用いる反射型位相シフトマスクは、露光光の波長が短いことに起因して、位相シフト膜の膜厚変動に対する位相差および反射率の変動が大きいという問題がある。例えば、位相シフト膜を単層構造とした反射型マスクブランクの場合、そのマスクブランクの位相シフト膜をパターンニングして反射型位相シフトマスクを製造する過程で、位相シフト膜の表層の酸化が進むことがある。位相シフト膜の表層の酸化により、光学特性の変化、および／または膜厚の減少という現象が生じることがある。このような位相シフト膜に生じる現象がわずかであっても、位相シフト膜の位相差および／または反射率が変化する場合がある。

[0011] 反射型位相シフトマスクでは、超微細かつ高精度なパターン形成に対する要求のため、上記のシャドーイング効果を小さくすることが求められている。そのために、反射型位相シフトマスクでは、更に吸収体膜（位相シフト膜）の膜厚を薄くすることが求められている。しかし、位相シフト膜は、露光光に対して所定の位相差を生じさせる機能に加え、露光光を所定の反射率で反射させる機能も兼ね備える必要がある。このため、位相シフト膜を単層構造で形成する場合、膜の厚さを薄くすることには限界がある。位相シフト膜

を多層構造とし、各層の設計を最適化して干渉効果を利用することで、所定の位相差および所定の反射率の位相シフト膜をより薄い厚さで形成することは可能である。しかし、多層構造の位相シフト膜の場合、特に位相シフト膜の最上層の厚さおよび／または光学特性が変化しやすい。多層構造の位相シフト膜では、より強い干渉効果を利用している。そのため、多層構造の位相シフト膜では、最上層の膜厚（すなわち、最上層を含む位相シフト膜の膜厚）および／または光学特性の変化により、位相差および／または反射率が増加しやすいということが問題となっている。

[0012] 一方、反射型マスクブランクの位相シフト膜をパターンニングして反射型マスクを製造する場合、パターンが形成された位相シフト膜に対し、設計したパターンが精度よく形成されていることを確認するために、一般的に、マスク検査装置を用いたマスク検査が行われる。多くのマスク検査装置では、検査光として波長193nm等のDUV光（遠紫外線光、Deep Ultraviolet光）が用いられている。

[0013] DUV光を検査光として用いたマスク検査装置によって、パターンが形成された位相シフト膜を検査したときに、高精度の検査が困難な場合がある。この理由として次のことが考えられる。すなわち、位相シフト膜が除去されて多層反射膜が露出した部分はDUV光に対する反射率が高い。パターンを高精度に検査するには、位相シフト膜が残された位相シフトパターンの部分のDUV光に対する反射率が十分に低いことが求められる。しかし、特に多層構造の位相シフト膜では、EUV光に対する強い干渉効果を有しているだけでなく、DUV光に対する干渉効果が強く機能してしまう場合がある。このような位相シフト膜では、DUV光を用いたマスク検査で高精度の検査が困難であり、問題となっている。

[0014] そこで、本発明は、多層構造の位相シフト膜を有する反射型マスクブランクにおいて、位相シフト膜の膜厚が変化した場合でも、位相シフト膜の位相差および／または反射率の変化が小さい位相シフト膜を有する反射型マスクブランクを提供することを目的とする。また、本発明は、DUV光を用いた

マスク検査で高精度の検査を行うことが可能な位相シフト膜を有する反射型マスクブランクを提供することを目的とする。

[0015] また、本発明は、上記反射型マスクブランクを用いて製造される反射型マスクの提供、並びにその反射型マスクを用いる半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

[0016] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

[0017] (構成1)

本発明の構成1は、基板の主表面上に、多層反射膜および位相シフト膜をこの順に備える反射型マスクブランクであって、

前記位相シフト膜は、下層と、最上層とを含み、前記下層は、前記最上層と前記多層反射膜との間に位置し、

前記下層は、ルテニウムおよびクロムの合計含有量が90原子%以上である材料、またはルテニウム、クロムおよび窒素の合計含有量が90原子%以上である材料で形成され、

前記最上層は、ルテニウム、クロムおよび酸素の合計含有量が90原子%以上である材料で形成されていることを特徴とする反射型マスクブランクである。

[0018] (構成2)

本発明の構成2は、前記最上層中の含有量が最も多い元素は、酸素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。

[0019] (構成3)

本発明の構成3は、前記下層中の含有量が最も多い元素は、ルテニウムであることを特徴とする構成1または2の反射型マスクブランクである。

[0020] (構成4)

本発明の構成4は、前記最上層におけるクロムの含有量(原子%)をルテニウムおよびクロムの合計含有量(原子%)で除した比率は、前記下層におけるクロムの含有量(原子%)をルテニウムおよびクロムの合計含有量(原子%)で除した比率よりも大きいことを特徴とする構成1から3のいずれか

の反射型マスクブランクである。

[0021] (構成 5)

本発明の構成 5 は、波長 13.5 nm の光に対する前記最上層の屈折率 n は、波長 13.5 nm の光に対する前記下層の屈折率 n よりも大きいことを特徴とする構成 1 から 4 のいずれかの反射型マスクブランクである。

[0022] (構成 6)

本発明の構成 6 は、波長 13.5 nm の光に対する前記最上層の屈折率 n は、0.94 以下であることを特徴とする構成 5 の反射型マスクブランクである。

[0023] (構成 7)

本発明の構成 7 は、波長 193 nm の光に対する前記最上層の屈折率 n は、波長 193 nm の光に対する前記下層の屈折率 n よりも大きいことを特徴とする構成 1 から 6 のいずれかの反射型マスクブランクである。

[0024] (構成 8)

本発明の構成 8 は、波長 193 nm の光に対する前記最上層の屈折率 n は、5.0 以下であることを特徴とする構成 7 の反射型マスクブランクである。

[0025] (構成 9)

本発明の構成 9 は、波長 193 nm の光に対する前記最上層の消衰係数 k は、3.2 以下であることを特徴とする構成 7 または 8 の反射型マスクブランクである。

[0026] (構成 10)

本発明の構成 10 は、前記多層反射膜と位相シフト膜の間に保護膜を備えることを特徴とする構成 1 から 9 のいずれかの反射型マスクブランクである。

[0027] (構成 11)

本発明の構成 11 は、基板の主表面上に、多層反射膜および転写パターンが形成された位相シフト膜をこの順に備える反射型マスクであって、

前記位相シフト膜は、下層と最上層とを含み、前記下層は、前記最上層と前記多層反射膜との間に位置し、

前記下層は、ルテニウムおよびクロムの合計含有量が90原子%以上である材料、またはルテニウム、クロムおよび窒素の合計含有量が90原子%以上である材料で形成され、

前記最上層は、ルテニウム、クロムおよび酸素の合計含有量が90原子%以上である材料で形成されていることを特徴とする反射型マスクである。

[0028] (構成12)

本発明の構成12は、前記最上層中の含有量が最も多い元素は、酸素であることを特徴とする構成11の反射型マスクである。

[0029] (構成13)

本発明の構成13は、前記下層中の含有量が最も多い元素は、ルテニウムであることを特徴とする構成11または12の反射型マスクである。

[0030] (構成14)

本発明の構成14は、前記最上層におけるクロムの含有量(原子%)をルテニウムおよびクロムの合計含有量(原子%)で除した比率は、前記下層におけるクロムの含有量(原子%)をルテニウムおよびクロムの合計含有量(原子%)で除した比率よりも大きいことを特徴とする構成11から13のいずれかの反射型マスクである。

[0031] (構成15)

本発明の構成15は、波長13.5nmの光に対する前記最上層の屈折率 n は、波長13.5nmの光に対する前記下層の屈折率 n よりも大きいことを特徴とする構成11から14のいずれかの反射型マスクである。

[0032] (構成16)

本発明の構成16は、波長13.5nmの光に対する前記最上層の屈折率 n は、0.94以下であることを特徴とする構成15の反射型マスクである。

[0033] (構成17)

本発明の構成 17 は、波長 193 nm の光に対する前記最上層の屈折率 n は、波長 193 nm の光に対する前記下層の屈折率 n よりも大きいことを特徴とする構成 11 から 16 のいずれかの反射型マスクである。

[0034] (構成 18)

本発明の構成 18 は、波長 193 nm の光に対する前記最上層の屈折率 n は、5.0 以下であることを特徴とする構成 17 の反射型マスクである。

[0035] (構成 19)

本発明の構成 19 は、波長 193 nm の光に対する前記最上層の消衰係数 k は、3.2 以下であることを特徴とする構成 17 または 18 の反射型マスクである。

[0036] (構成 20)

本発明の構成 20 は、前記多層反射膜と位相シフト膜の間に保護膜を備えることを特徴とする構成 11 から 19 のいずれかの反射型マスクである。

[0037] (構成 21)

本発明の構成 21 は、構成 11 から 20 のいずれかの反射型マスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体装置の製造方法である。

[0038] 本発明によれば、多層構造の位相シフト膜を有する反射型マスクブランクにおいて、位相シフト膜の膜厚が変化した場合でも、波長 13.5 nm の EUV 光に対する位相シフト膜の位相差および／または反射率の変化が小さい位相シフト膜を有する反射型マスクブランクを提供することができる。また、本発明によれば、DUV 光を用いたマスク検査で高精度の検査を行うことが可能な位相シフト膜を有する反射型マスクブランクを提供することができる。

[0039] また、本発明によれば、上記反射型マスクブランクを用いて製造される反射型マスクの提供、並びにその反射型マスクを用いる半導体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

[0040] [図1]本発明の実施形態の反射型マスクブランクの概略構成の一例を説明するための要部断面模式図である。

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

[図3A-F]図3 Aから図3 Fは、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]実施例1および比較例2に対応する材料を用いた位相シフト膜の膜厚と、波長13.5nmのEUV光に対する相対反射率および位相差との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0041] 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形態であって、本発明をその範囲内に限定するものではない。なお、図中、同一または相当する部分には同一の符号を付してその説明を簡略化ないし省略することがある。

[0042] <反射型マスクブランク100の構成およびその製造方法>

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

[0043] 図2は、本実施形態の反射型マスクブランク100の別の構成を説明するための要部断面模式図である。図2に示される反射型マスクブランク100は、図1の場合と同様に、基板1と、多層反射膜2と、保護膜3と、位相シ

フト膜4と、導電膜5とを有し、更に、エッチングマスク膜6を有する。

[0044] 本明細書において、「マスクブランク用基板1の主表面の上に、多層反射膜2を有する」とは、多層反射膜2が、マスクブランク用基板1の表面に接して配置されることを意味する場合の他、マスクブランク用基板1と、多層反射膜2との間に他の膜を有することを意味する場合も含む。他の膜についても同様である。例えば「膜Aの上に膜Bを有する」とは、膜Aと膜Bとが直接、接するように配置されていることを意味する他、膜Aと膜Bとの間に他の膜を有する場合も含む。また、本明細書において、例えば「膜Aが膜Bの表面に接して配置される」とは、膜Aと膜Bとの間に他の膜を介さずに、膜Aと膜Bとが直接、接するように配置されていることを意味する。

[0045] 本明細書において、所定の膜（または層）が、例えば、「ルテニウムおよびクロムを含む材料からなる膜（または層）」であるとは、所定の膜（または層）が、少なくとも、実質的に、ルテニウムおよびクロムを含む材料で構成された膜（または層）であることを意味する。一方、所定の膜（または層）が、「ルテニウムおよびクロムからなる膜（または層）」とは、所定の膜（または層）が、ルテニウムおよびクロムのみからなることを意味する場合がある。また、いずれの場合も、不可避免的に混入する不純物が、所定の膜（または層）に含まれることを含む。

[0046] 本実施形態は、基板1の主表面上に、多層反射膜2および位相シフト膜4をこの順に備える反射型マスクブランク100である。本実施形態の位相シフト膜4は、下層41と、最上層42とを含む。下層41は、最上層42と多層反射膜2との間に位置する。以下、本実施形態を、各層ごとに説明をする。

[0047] <<基板1>>

基板1は、EUV光による露光時の熱による位相シフトパターン4a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。

[0048] 基板1の転写パターン（後述の位相シフトパターン4aがこれに対応する。）が形成される側の第1主面は、少なくともパターン転写精度、位置精度を得る観点から高平坦度となるように表面加工されている。EUV露光の場合、基板1の転写パターンが形成される側の主表面（第1主面）の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。また、転写パターンが形成される側と反対側の第2主面は、露光装置にセットするときに静電チャックされる面であって、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における第2主面側の平坦度は、142mm×142mmの領域において、平坦度が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。

[0049] また、基板1の表面平滑度の高さも極めて重要な項目である。転写用位相シフトパターン4aが形成される基板1の第1主面の表面粗さは、二乗平均平方根粗さ（RMS）で0.1nm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。

[0050] 更に、基板1は、その上に形成される膜（多層反射膜2など）の膜応力による変形を抑制するために、高い剛性を有していることが好ましい。特に、基板1は、65GPa以上の高いヤング率を有していることが好ましい。

[0051] <<多層反射膜2>>

多層反射膜2は、反射型マスク200において、EUV光を反射する機能を付与するものであり、屈折率の異なる元素を主成分とする各層が周期的に積層された多層膜である。

[0052] 一般的には、高屈折率材料である軽元素またはその化合物の薄膜（高屈折率層）と、低屈折率材料である重元素またはその化合物の薄膜（低屈折率層）とが交互に40から60周期程度積層された多層膜が、多層反射膜2とし

て用いられる。多層膜は、基板 1 側から高屈折率層と低屈折率層をこの順に積層した高屈折率層／低屈折率層の積層構造を 1 周期として複数周期積層してもよい。また、多層膜は、基板 1 側から低屈折率層と高屈折率層をこの順に積層した低屈折率層／高屈折率層の積層構造を 1 周期として複数周期積層してもよい。なお、多層反射膜 2 の最表面の層、すなわち多層反射膜 2 の基板 1 と反対側の表面層は、高屈折率層とすることが好ましい。上述の多層膜において、基板 1 から高屈折率層と低屈折率層をこの順に積層した高屈折率層／低屈折率層の積層構造を 1 周期として複数周期積層する場合は、最上層が低屈折率層となる。この場合、低屈折率層が多層反射膜 2 の最表面を構成すると容易に酸化されてしまい、反射型マスク 200 の反射率が減少する。そのため、最上層の低屈折率層上に、高屈折率層を更に形成して多層反射膜 2 とすることが好ましい。一方、上述の多層膜において、基板 1 側から低屈折率層と高屈折率層をこの順に積層した低屈折率層／高屈折率層の積層構造を 1 周期として複数周期積層する場合は、最上層が高屈折率層となるので、そのままでよい。

[0053] 本実施形態において、高屈折率層としては、ケイ素 (Si) を含む層が採用される。Si を含む材料としては、Si 単体の他に、Si に、ホウ素 (B)、炭素 (C)、窒素 (N)、および酸素 (O) を含む Si 化合物を用いることができる。Si を含む層を高屈折率層として使用することによって、EUV 光の反射率に優れた EUV リソグラフィー用反射型マスク 200 が得られる。また、本実施形態において基板 1 としてはガラス基板が好ましく用いられる。Si はガラス基板との密着性においても優れている。また、低屈折率層としては、モリブデン (Mo)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、および白金 (Pt) から選ばれる金属単体、またはこれらの合金が用いられる。例えば波長 13 nm から 14 nm の EUV 光に対する多層反射膜 2 としては、好ましくは Mo 膜と Si 膜を交互に 40 から 60 周期程度積層した Mo/Si 周期積層膜が用いられる。なお、多層反射膜 2 の最上層である高屈折率層をケイ素 (Si) で形成してもよい。

[0054] 多層反射膜2の単独での反射率は、通常65%以上であり、上限は通常73%である。なお、多層反射膜2の各構成層の膜厚および周期は、露光波長により適宜選択すればよく、ブラッグ反射の法則を満たすように選択される。多層反射膜2において高屈折率層および低屈折率層はそれぞれ複数存在するが、高屈折率層同士、そして低屈折率層同士の膜厚が同じでなくてもよい。また、多層反射膜2の最表面のSi層の膜厚は、反射率を低下させない範囲で調整することができる。最表面のSi層（高屈折率層）の膜厚は、3nmから10nmの範囲にすることができる。

[0055] 多層反射膜2の形成方法は当該技術分野において公知である。例えばイオンビームスパッタリング法により、多層反射膜2の各層を成膜することで形成できる。上述したMo/Si周期多層膜の場合、例えばイオンビームスパッタリング法により、先ずSiターゲットを用いて厚さ4nm程度のSi膜を基板1上に成膜する。その後Moターゲットを用いて厚さ3nm程度のMo膜を成膜する。このSi膜/Mo膜を1周期として、40から60周期積層して、多層反射膜2を形成する（最表面の層はSi層とする）。なお、例えば、多層反射膜2を60周期とした場合、40周期より工程数は増えるが、EUV光に対する反射率を高めることができる。また、多層反射膜2の成膜の際に、イオン源からクリプトン（Kr）イオン粒子を供給して、イオンビームスパッタリングを行うことにより多層反射膜2を形成することが好ましい。

[0056] <<保護膜3>>

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

[0057] 後述する反射型マスク200の製造工程におけるドライエッチングおよび洗浄から多層反射膜2を保護するために、多層反射膜2の上に、または多層反射膜2の表面に接して保護膜3を形成することができる。また、保護膜3は、電子線（EB）を用いた位相シフトパターン4aの黒欠陥を修正する際に多層反射膜2を保護する役割も兼ね備える。ここで、図1および図2では

保護膜3が1層の場合を示しているが、保護膜3を3層以上の積層構造とすることもできる。保護膜3は、位相シフト膜4をパターニングする際に使用するエッチャント、および洗浄液に対して耐性を有する材料で形成される。多層反射膜2の上に保護膜3が形成されていることにより、多層反射膜2および保護膜3を有する基板1を用いて反射型マスク200（EUVマスク）を製造する際の、多層反射膜2の表面へのダメージを抑制することができる。そのため、多層反射膜2のEUV光に対する反射率特性が良好となる。

[0058] 以下では、保護膜3が、1層の場合を例に説明する。なお、保護膜3が複数層含む場合には、位相シフト膜4との関係において、保護膜3の最上層（位相シフト膜4に接する層）の材料の性質が重要になる。また、本実施形態では、位相シフト膜4が複数層を含むので、保護膜3（の最上層）との関係において、位相シフト膜4の最下層（保護膜3に接する層、例えば位相シフト膜4が2層からなる場合には下層41）の材料の性質が重要になる。

[0059] 本実施形態の反射型マスクブランク100では、保護膜3の材料として、保護膜3の上に形成される位相シフト膜4をパターニングするためのドライエッチングに用いられるエッチングガスに対して、耐性のある材料を選択することができる。

[0060] 保護膜3の表面に接する位相シフト膜4の層が、例えば本実施形態の下層41のように、ルテニウム（Ru）およびクロム（Cr）を含む材料（所定のRuCr系材料）からなる薄膜である場合には、保護膜3の材料として、ケイ素（Si）、ケイ素（Si）および酸素（O）を含む材料、ケイ素（Si）および窒素（N）を含む材料、ケイ素（Si）、酸素（O）および窒素（N）を含む材料などのケイ素系材料、並びに、クロム（Cr）、またはクロム（Cr）と、酸素（O）、窒素（N）、および炭素（C）のうち少なくとも1以上の元素とを含むクロム系材料から選択した材料を使用することができる。

[0061] 本実施形態のように、保護膜3の表面に接する位相シフト膜4の層が、ルテニウム（Ru）およびクロム（Cr）を含む材料（所定のRuCr系材料

）からなる薄膜である場合には、位相シフト膜4をパターニングする際のドライエッチングガスとして、酸素を含む塩素系ガスを使用することができる。その場合、保護膜3の材料として、ケイ素（Si）、ケイ素（Si）および酸素（O）を含む材料、またはケイ素（Si）および窒素（N）を含む材料などのケイ素系材料を選択することが好ましい。

[0062] これらのケイ素系材料は、これらのドライエッチングガスに対して耐性を有し、酸素の含有量が多いほど、耐性は大きい。そのため、保護膜3の材料は、酸化ケイ素（ SiO_x 、 $1 \leq x \leq 2$ ）であることがより好ましく、 x が大きい方が更に好ましく、 SiO_2 であることが特に好ましい。なお、位相シフト膜4が所定のRuCr系材料以外の薄膜の層を含む場合であって、保護膜3の表面に接する位相シフト膜4の層が、所定のRuCr系材料以外の薄膜の層である場合には、その材料のエッチング特性に応じて、保護膜3の材料を選択することができる。

[0063] EUVリソグラフィーでは、露光光に対して透明な物質が少ないので、マスクパターン面への異物付着を防止するEUVペリクルが技術的に簡単ではない。このことから、ペリクルを用いないペリクルレス運用が主流となっている。また、EUVリソグラフィーでは、EUV露光によってマスクにカーボン膜が堆積したり、酸化膜が成長するといった露光コンタミネーションが起こる。そのため、EUV露光用の反射型マスク200を半導体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露光用の反射型マスク200では、光リソグラフィー用の透過型マスクに比べて桁違いのマスク洗浄耐性が要求されている。反射型マスク200が保護膜3を有することにより、洗浄液に対する洗浄耐性を高くすることができる。

[0064] 保護膜3の膜厚は、多層反射膜2を保護するという機能を果たすことができる限り、特に制限されない。EUV光の反射率の観点から、保護膜3の膜厚は、好ましくは1.0nm以上8.0nm以下、より好ましくは1.5nm以上6.0nm以下である。

[0065] 保護膜3の形成方法としては、公知の膜形成方法と同様のものを特に制限なく採用することができる。具体例としては、スパッタリング法およびイオンビームスパッタリング法が挙げられる。

[0066] <<位相シフト膜4>>

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

[0067] 本実施形態の反射型マスクブランク100が、所定の下層41および所定の最上層42を含むことにより、多層構造の位相シフト膜4の最上層42の膜厚が変化した場合でも、位相シフト膜4の位相差および／または反射率の変化を小さくすることができる。また、本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4は、DUV光を用いたマスク検査で高精度の検査を行うことが可能である。

[0068] 本実施形態の反射型マスクブランク100において、位相シフト膜4（位相シフトパターン4a）が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。一方、開口部（位相シフト膜4がない部分）では、EUV光が、多層反射膜2から（保護膜3がある場合には、保護膜3を介して多層反射膜2から）反射する。位相シフト膜4が形成されている部分からの反射光は、開口部からの反射光と所望の位相差を形成する。位相シフト膜4は、位相シフト膜4からの反射光と、多層反射膜2からの反射光との位相差が、130度から230度となるように形成される。180度近傍の反転した位相差の光同士がパターンエッジ部で干渉し合うことにより、投影光学像の像コントラストが向上する。その像コントラストの向上にともなって解像度が上がり、露光量裕度、および焦点裕度等の露光に関する各種裕度が広がる。

[0069] パターンや露光条件にもよるが、位相シフト効果を得るために、位相シフ

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

[0070] パターンや露光条件にもよるが、位相シフト効果を得るために、位相シフト膜4（または位相シフトパターン4 a）のEUV光に対する絶対反射率は、4%~27%であることが好ましく、10%~17%であることがより好ましい。

[0071] 本実施形態の位相シフト膜4は、下層4 1と、最上層4 2とを含む。最上層4 2は、位相シフト膜4の中で、多層反射膜2とは反対側の最表面に位置する層である。下層4 1は、位相シフト膜4の中で、最上層4 2と多層反射膜2との間の任意の場所に位置する層である。成膜工程を簡略化できる点から、位相シフト膜4は、下層4 1および最上層4 2の2層からなることが好ましい。

[0072] 本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4は、下層4 1を含む。下層4 1は、ルテニウム（Ru）およびクロム（Cr）の合計含有量が90原子%以上、好ましくは95原子%以上、さらに好ましくは98原子%以上である材料で形成される。または、下層4 1は、ルテニウム（Ru）、クロム（Cr）および窒素（N）の合計含有量が90原子%以上、好ましくは95原子%以上、さらに好ましくは98原子%以上である材料で形成される。本明細書では、ルテニウム（Ru）およびクロム（Cr）を含む下層4 1の材料のことを、RuCr系材料という場合がある。また、本明細書では、ルテニウム（Ru）、クロム（Cr）および窒素（N）を含む下層4 1の材料のことを、RuCrN系材料という場合がある。なお、後述する最

上層42の材料もルテニウム（Ru）およびクロム（Cr）を含むので、本実施形態の下層41および最上層42の材料を総称して、RuCr系材料という場合がある。

[0073] 本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4の下層41として、所定の材料を用いることにより、相対反射率が所定の範囲の位相シフトパターン4aを得ることができる。本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4の下層41の材料として、所定の材料を用いることにより、位相シフト膜4のEUV光に対する絶対反射率を所定の範囲にすることができる。また、本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4は、所定の位相差（開口部の多層反射膜2（保護膜3付きの多層反射膜2を含む）からの反射光と位相シフトパターン4aからの反射光との位相差）を得るための膜厚を薄くすることができる。そのため、反射型マスク200において、位相シフトパターン4aによって生じるシャドーイング効果をより低減することができる。また、本実施形態の反射型マスクブランク100から製造された反射型マスク200を用いることにより、半導体装置製造の際のスループットを向上することができる。

[0074] 本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4において、下層41中の含有量が最も多い元素は、ルテニウム（Ru）であることが好ましい。

[0075] RuのEUV光に対する屈折率 n は、 $n=0.886$ （消衰係数 $k=0.017$ ）であり、高反射率の位相シフト膜4の材料として好ましい。したがって、位相シフト膜4の下層41中の含有量が最も多い元素が、Ruであることにより、EUV光に対する高反射率の位相シフト膜4を得ることができる。

[0076] 本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4の下層41の結晶構造は、アモルファスであることが好ましい。なお、下層41の材料が、ルテニウム（Ru）およびクロム（Cr）に加えて窒素（N）が含まれることにより、結晶構造をアモルファスにすることができる。なお、最上層4

2についても同様に、結晶構造は、アモルファスであることが好ましい。

[0077] Ru系化合物は、結晶化した構造になりやすく、また加工特性も悪い。すなわち、結晶化した金属の結晶粒子は、位相シフトパターン4aを形成する際に側壁ラフネスが大きくなりやすい。そのため、所定の位相シフトパターン4aを形成する際に悪影響を及ぼす場合がある。一方、位相シフト膜4の結晶構造がアモルファスである場合には、位相シフトパターン4aを形成する際の悪影響を低減することができる。RuにCrを添加することにより、位相シフト膜4の結晶構造をアモルファス化するとともに、エッチング速度を速めたり、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できる。また、ルテニウムおよびクロムに加えて、更に窒素が含まれることにより、結晶構造をよりアモルファスにすることができる。

[0078] RuにCrを添加した二元系の材料(RuCr系材料)は、従来材料であるRuTaと比べて、加工特性に優れている。Taは酸化されると塩素系ガスおよび酸素ガスでエッチングが困難である。

[0079] 本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4の下層41のルテニウム(Ru)の含有量は、46原子%以上94原子%以下であることが好ましく、50原子%以上90原子%以下であることがより好ましい。また、下層41のクロム(Cr)の含有量は、4原子%以上48原子%以下であることが好ましく、6原子%以上40原子%以下であることがより好ましい。

[0080] また、下層41が窒素(N)を含む場合、Nの含有量は、2原子%以上30原子%以下であることが好ましく、4原子%以上20原子%以下であることがより好ましい。ルテニウム(Ru)およびクロム(Cr)が上記の組成範囲であることにより、所定の反射率および位相差を有する位相シフト膜4の下層41を得ることができる。また、窒素が上記の組成範囲であることにより、下層41の結晶構造をアモルファス化することを確実にできる。

[0081] 次に、本実施形態の位相シフト膜4の下層41の材料に含まれるルテニウム(Ru)およびクロム(Cr)について、Ruと、Crとの配合割合につ

いて説明する。

[0082] RuCr系材料の相対反射率および絶対反射率は、Ruの含有量が多いほど高くなる。また、位相シフト膜4の反射光は、位相シフト膜4（最上層42）の表面からの反射光と、最上層42と下層41との界面からの反射光と、位相シフト膜4（下層41）と、保護膜3または多層反射膜2との界面からの反射光との重ね合わせの光となる。そのため、位相シフト膜4の反射光の強度は、位相シフト膜4の膜厚に依存した周期構造を有する。その結果、図4に一例を示すように、位相シフト膜4の反射率および位相差も、膜厚に依存した周期構造を示すことになる。図4には、実施例1に対応する位相シフト膜4において、下層41の膜厚を変化させることにより、位相シフト膜4の膜厚を変化させた場合の、位相シフト膜4の膜厚と、EUV光の相対反射率および位相差との関係を示している。この周期構造には、位相シフト膜4の材料の屈折率 n および消衰係数 k が影響を与える。一方、位相シフトパターン4aからの反射光は、開口部からの反射光に対して所定の位相差を有する必要がある。以上を総合的に考慮して、位相シフト膜4の相対反射率、所定のRuCr系材料の組成および膜厚の関係を検討することにより、所定のRuCr系材料の組成および膜厚について、位相シフト膜4の相対反射率に応じて、好ましい範囲を示すことができる。

[0083] 位相シフト膜4の下層41の材料（所定のRuCr系材料）は、屈折率および消衰係数に大きく影響を与えない範囲で、ルテニウム（Ru）およびクロム（Cr）（および窒素（N））以外の元素を含むことができる。下層41の材料は、例えば、RuおよびCr（およびN）以外に、酸素（O）、炭素（C）またはホウ素（B）等の元素を含むことができる。酸素（O）、炭素（C）およびホウ素（B）等については、下層41の安定化等のために、屈折率 n および消衰係数 k に大きく影響を与えない範囲で、下層41の材料に添加することができる。位相シフト膜4の下層41の材料が、RuおよびCr（およびN）と、それ以外の元素とを含む場合において、上記それ以外の元素の含有量は、10原子%以下が好ましく、5原子%以下であることが

より好ましい。

- [0084] 本実施形態の反射型マスクブランク 100 の位相シフト膜 4 は、最上層 4 2 を含む。最上層 4 2 は、ルテニウム (Ru)、クロム (Cr) および酸素 (O) の合計含有量が 90 原子%以上、好ましくは 95 原子%以上、さらに好ましくは 98 原子%以上である材料で形成される。ルテニウム (Ru)、クロム (Cr) および酸素 (O) を含む最上層 4 2 の材料のことを、RuCrO 系材料という場合がある。
- [0085] 本実施形態の反射型マスクブランク 100 の位相シフト膜 4 の最上層 4 2 の材料について更に説明する。
- [0086] 本実施形態の反射型マスクブランク 100 の位相シフト膜 4 において、最上層 4 2 中の含有量が最も多い元素が酸素 (O) であることが好ましい。
- [0087] 位相シフト膜 4 の最上層 4 2 は、反射型マスク 200 の最表層になるので、大気に接触することになる。反射型マスク 200 の位相シフト膜 4 の最上層 4 2 中の含有量が最も多い元素が酸素 (O) であることにより、最表層の酸化による光学特性の変化を抑制できる。そのため、反射型マスク 200 の位相シフト膜 4 の位相差および反射率の経時変化を抑制できる。
- [0088] 本実施形態の反射型マスクブランク 100 の位相シフト膜 4 の最表層のルテニウム (Ru) の含有量は、2 原子%以上 48 原子%以下であることが好ましく、4 原子%以上 46 原子%以下であることがより好ましい。また、最表層のクロム (Cr) の含有量は、2 原子%以上 48 原子%以下であることが好ましく、4 原子%以上 46 原子%以下であることがより好ましい。また、最表層の酸素 (O) の含有量は、40 原子%以上 75 原子%以下であることが好ましく、45 原子%以上 70 原子%以下であることがより好ましい。Ru、Cr および O が上記の組成範囲であることにより、EUV 光 (例えば波長 13.5 nm の EUV 光) および DUV 光 (例えば波長 193 nm の DUV 光) の両方に対して、反射防止膜としての機能を有することができる。
- [0089] 本実施形態の反射型マスクブランク 100 において、最上層 4 2 におけるクロム (Cr) の含有量 (原子%) をルテニウム (Ru) およびクロム (C

r) の合計含有量 (原子%) で除した比率 (以下、 $C_r / [R_u + C_r]$ 比率という。) は、下層 4 1 におけるクロム (C_r) の含有量 (原子%) をルテニウム (R_u) およびクロム (C_r) の合計含有量 (原子%) で除した比率よりも大きいことが好ましい。最上層 4 2 の $C_r / [R_u + C_r]$ 比率は、0.40 以上であることが好ましく、0.42 以上であるとより好ましい。また、最上層 4 2 の $C_r / [R_u + C_r]$ 比率は、0.9 以下であることが好ましく、0.8 以下であるとより好ましい。一方、下層 4 1 の $C_r / [R_u + C_r]$ 比率は、0.05 以上であることが好ましく、0.1 であるとより好ましい。また、下層 4 1 の $C_r / [R_u + C_r]$ 比率は、0.49 以下であることが好ましく、0.48 以下であるとより好ましい。

[0090] 下層 4 1 と比べて、最上層 4 2 におけるクロム (C_r) の含有量 (原子%) が比較的多いことにより、最上層 4 2 の結晶性をより微結晶にすることができ、エッチングマスク膜 6 を除去するときのドライエッチング等の処理に対する耐性も高くすることができる。

[0091] 本実施形態の反射型マスクブランク 100 において、波長 13.5 nm の光に対する最上層 4 2 の屈折率 n は、波長 13.5 nm の光に対する下層 4 1 の屈折率 n よりも大きいことが好ましい。

[0092] 本実施形態の反射型マスクブランク 100 において、波長 13.5 nm の光に対する最上層 4 2 の屈折率 n が、波長 13.5 nm の光に対する下層 4 1 の屈折率 n よりも大きいことにより、最上層 4 2 が、波長 13.5 nm の EUV 光に対する反射防止膜としての機能を有することができる。

[0093] 本実施形態の反射型マスクブランク 100 において、波長 13.5 nm の光に対する最上層 4 2 の屈折率 n は、0.94 以下であることが好ましい。

[0094] 本実施形態の反射型マスクブランク 100 において、波長 13.5 nm の光に対する最上層 4 2 の屈折率 n が所定の範囲であることにより、波長 13.5 nm の EUV 光に対する反射防止膜として、より適切な機能を有することができる。

[0095] 本実施形態の反射型マスクブランク 100 において、波長 193 nm の光

に対する最上層42の屈折率 n は、波長193nmの光に対する下層41の屈折率 n よりも大きいことが好ましい。

[0096] 本実施形態の反射型マスクブランク100において、波長193nmの光に対する最上層42の屈折率 n が、波長193nmの光に対する下層41の屈折率 n よりも大きいことにより、最上層42が、波長193nmのDUV光に対する反射防止膜としての機能を有することができる。この結果、位相シフト膜4のDUV光に対する反射率が十分に低くなるので、DUV光を用いて位相シフトパターン4aを高精度に検査することができる。

[0097] 本実施形態の反射型マスクブランク100において、波長193nmの光に対する最上層42の屈折率 n は、5.0以下であることが好ましい。また、波長193nmの光に対する最上層42の屈折率 n は、1.7以上であることが好ましく、1.9以上であるとより好ましい。

[0098] 本実施形態の反射型マスクブランク100において、波長193nmの光に対する最上層42の屈折率 n が所定の範囲であることにより、最上層42が、波長193nmのDUV光に対する反射防止膜として、より適切な機能を有することができる。この結果、位相シフト膜4のDUV光に対する反射率が十分に低くなるので、DUV光を用いて位相シフトパターン4aを高精度に検査することができる。

[0099] 本実施形態の反射型マスクブランク100において、波長193nmの光に対する最上層42の消衰係数 k は、3.2以下であることが好ましい。一方、波長193nmの光に対する最上層42の消衰係数 k は、0.3以上であることが好ましく、0.5以上であるとより好ましい。

[0100] 一方、本実施形態の反射型マスクブランク100において、波長193nmの光に対する下層41の屈折率 n は、2.5以下であることが好ましく、1.9未満であることがより好ましい。一方、波長193nmの光に対する下層41の消衰係数 k は、3.5以下であることが好ましい。また、波長193nmの光に対する下層41の消衰係数 k は、0.5よりも大きいことが好ましく、1.0以上であることがより好ましい。

- [0101] 本実施形態の反射型マスクブランク100において、波長193nmの光に対する最上層42の消衰係数 k が所定の値以下であることにより、DUV光を用いたマスク検査で高精度の検査を行うことができる。
- [0102] 本実施形態の反射型マスクブランク100は、所定の下層41および最上層42を含む位相シフト膜4を有することにより、多層構造の位相シフト膜4の膜厚が変化した場合でも、露光光（波長13.5nmのEUV光）に対する位相シフト膜4の位相差および／または反射率を変化が小さくすることができる。また、本実施形態の反射型マスクブランク100は、最上層42がDUV光に対する反射防止膜としても機能するので、DUV光を用いたマスク検査で高精度の検査を行うことが可能である。
- [0103] 本実施形態の反射型マスクブランク100では、以下に説明するように、反射型マスク200の製造の際に、位相シフト膜4をドライエッチングでパターンニングするときに、パターン側壁形状の垂直性を高くすることができる。
- [0104] RuCr系材料の位相シフト膜4は、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガス（酸素含有塩素系ガス）をエッチングガスとして用いることにより、ドライエッチングでパターンニングすることができる。本実施形態において最上層42に用いるRuCrO系材料は、RuCr金属材料およびRuCrN系材料と比較して、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングに対するエッチングレートが遅い。一般に、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングの場合、フッ素系ガスによるドライエッチングに比べると、エッチングが等方性である傾向が強い。このため、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングでは、位相シフト膜4のパターンの垂直性を高めるために、オーバーエッチングを長く行う必要が生じる。もし、位相シフト膜4の最上層42の酸素含有塩素系ガスのドライエッチングのエッチングレートが速いと、位相シフト膜4の表面と側壁面との間の稜線部（エッジ）がエッチングされてしまい、パターンエッジが丸まってしまう。パターンエッジが丸まってしまうと、位相シフトパターン4aのラインエッジラフネス（LER）の低下、およ

び／またはC D面内均一性の低下が生じやすくなる。

- [0105] 本実施形態のように、位相シフト膜4の最上層42をRuCrO系材料で形成することで、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングに対する最上層42のエッチングレートを遅くすることができる。そのため、RuCrO系材料の最上層42よりも多層反射膜側2の層（例えば下層41）に対してオーバーエッチングを行った場合であっても、最上層42のエッジが丸まることを抑制することができる。
- [0106] 一方、オーバーエッチングを速やかに行うために、位相シフト膜4の下層41は、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングに対するエッチングレートが速いことが好ましい。このため、下層41の酸素含有量は、10原子%未満であることが好ましく、5原子%以下であることがより好ましく、組成分析（例えば、X線光分光分析、ラザフォード後方散乱分析等）による酸素含有量の分析結果が検出下限値以下であることが更に好ましい。
- [0107] なお、クロムを含有する材料からなる薄膜に対して、酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングを行う場合、薄膜の酸素含有量が多くなるほどエッチングレートが速くなることが知られている。上述のように、RuCr系材料の薄膜の場合は、これとは逆の傾向を有する。RuCr系材料の薄膜の、このようなエッチング特性は、本発明者の鋭意研究の結果、新たな知見として得られたものである。
- [0108] 一方、位相シフト膜4の下層41を、窒素を含有するRuCrN系材料で形成することにより、下層41の結晶性を低減させる（より微結晶化またはアモルファス化させる）ことができる。下層41を微結晶化またはアモルファス化させることにより、ドライエッチングでパターンを形成したときの側壁のラインエッジラフネスを低減することができる。また、下層41の結晶性が高くなると、下層41の表面粗さが大きくなる。下層41の表面粗さは最表層に反映されてしまうため、下層41の表面粗さが大きくなると、位相シフト膜4の表面粗さが大きくなる。位相シフト膜4の表面粗さが大きいと、マスクブランクの欠陥検査装置で欠陥検査を行ったときに、いわゆる疑似

欠陥が増加してしまう。疑似欠陥とは、欠陥が存在しない部分が欠陥として誤って検出されることを意味する。位相シフト膜4の下層41に窒素を含有させることで、この疑似欠陥の発生を抑制することができる。

[0109] 位相シフト膜4の位相差および反射率は、屈折率 n 、消衰係数 k および膜厚を変えることによって調整することが可能である。位相シフト膜4の膜厚は、60nm以下が好ましく、50nm以下がより好ましく、45nm以下が更に好ましい。位相シフト膜4の膜厚は、25nm以上が好ましい。なお、保護膜3を有する場合には、位相シフト膜4の位相差および反射率は、保護膜3の屈折率 n 、消衰係数 k および膜厚を考慮して調整することもできる。

[0110] 位相シフト膜4の最上層42の材料（所定のRuCrO系材料）は、屈折率および消衰係数に大きく影響を与えない範囲で、ルテニウム（Ru）、クロム（Cr）および酸素（O）以外の元素を含むことができる。最上層42の材料は、例えば、RuおよびCr以外に、窒素（N）、炭素（C）またはホウ素（B）等の元素を含むことができる。位相シフト膜4の最上層42の材料が、Ru、CrおよびOと、それ以外の元素とを含む場合において、上記それ以外の元素の含有量は、10原子%以下が好ましく、5原子%以下であることがより好ましい。

[0111] 上述の所定の材料の位相シフト膜4を構成する薄膜（例えば、下層41および最上層42）は、DCスパッタリング法およびRFスパッタリング法などのマグネトロンスパッタリング法、並びに酸素ガス等を用いた反応性スパッタリング法といった公知の方法で形成することができる。また、ターゲットは、Ruと、Crとの合金ターゲットを用いることができる。

[0112] また、ターゲットとして、Ruターゲットと、Crターゲットとを用いることにより、コースパッタリング（co-sputtering）として成膜することができる。コースパッタリングは、金属元素の組成比を調整しやすい利点がある。ただし、コースパッタリングは、合金ターゲットを用いた場合と比較して、薄膜の結晶状態が柱状構造となりやすい場合がある。スパッタリングの際

に、膜中に窒素（N）を含むように成膜することにより、薄膜の結晶状態をアモルファスにすることができる。

[0113] 位相シフト膜4は、下層4 1および最上層4 2以外の層を更に含む多層膜であることができる。例えば、位相シフト膜4は、下層4 1と、保護膜3との間に、保護膜3とのエッチング選択性を高めるための層を更に含むことができる。また、位相シフト膜4は、最上層4 2と、下層4 1との間に、光学特性を高めるための層を更に含むことができる。なお、生産性の点から、位相シフト膜4の層の数はあまり多くないことが好ましい。そのため、本実施形態の位相シフト膜4は、下層4 1および最上層4 2の2層からなることが好ましい。

[0114] 位相シフト膜4の膜厚が設計値に対して多少変動（例えば設計膜厚に対して±0.5%の範囲）した場合でも、波長13.5nmのEUV光に対する位相差については、面間の位相差ばらつきが所定の位相差±2度の範囲（例えば位相差が180度の場合には、180度±2度の範囲）、反射率については、面間の反射率ばらつきが所定の反射率±0.2%の範囲（例えば相対反射率が6%の場合には、6%±0.2%の範囲）であることが望まれる。位相シフト膜4を多層膜にした場合には、面間の位相差ばらつきおよび反射率ばらつきを所定の範囲にするための制御が容易になる。このように、位相シフト膜4を多層膜にすることによって、各層に様々な機能を付加させることが可能となる。

[0115] <<エッチングマスク膜6>>

位相シフト膜4の上に、または位相シフト膜4の表面に接して、エッチングマスク膜6を形成することができる。エッチングマスク膜6の材料としては、エッチングマスク膜6に対する位相シフト膜4のエッチング選択比が高くなるような材料を用いる。ここで、「Aに対するBのエッチング選択比」とは、エッチングを行いたくない層（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に対する位相シフト膜4のエッチング選択比は、1.5以上が好ましく、3以上が更に好ましい。

[0116] RuおよびCrを含む材料(RuCr系材料)で形成された位相シフト膜4は、酸素を含む塩素系ガス、または酸素ガスによるドライエッチングによりエッチングが可能である。エッチングマスク膜6に対する所定のRuCr系材料の位相シフト膜4のエッチング選択比が高い材料としては、ケイ素(Si)若しくはケイ素化合物の材料を用いることができる。

[0117] エッチングマスク膜6に用いることのできるケイ素化合物としては、ケイ素(Si)と窒素(N)、酸素(O)、炭素(C)および水素(H)から選ばれる少なくとも一つの元素とを含む材料、並びに、ケイ素もしくはケイ素化合物に金属を含む金属ケイ素(金属シリサイド)または金属ケイ素化合物(金属シリサイド化合物)などの材料が挙げられる。金属ケイ素化合物としては、金属およびSiと、N、O、CおよびHから選ばれる少なくとも一つの元素とを含む材料が挙げられる。

[0118] エッチングマスク膜6の膜厚は、転写パターンを精度よく位相シフト膜4に形成するエッチングマスクとしての機能を得る観点から、2nm以上であることが望ましい。また、エッチングマスク膜6の膜厚は、レジスト膜8の膜厚を薄くする観点から、15nm以下であることが望ましい。

[0119] <<導電膜5>>

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

- [0120] 導電膜5のクロム（Cr）を含む材料は、Crを含有し、更にホウ素（B）、窒素（N）、酸素（O）、および炭素（C）から選択した少なくとも一つを含有したCr化合物であることが好ましい。
- [0121] 導電膜5のタンタル（Ta）を含む材料としては、Ta（タンタル）、Taを含有する合金、またはこれらのいずれかにホウ素、窒素、酸素および炭素の少なくとも一つを含有したTa化合物を用いることが好ましい。
- [0122] 導電膜5の厚さは、静電チャック用としての機能を満足する限り特に限定されない。導電膜5の厚さは、通常10nmから200nmである。また、この導電膜5はマスクブランク100の第2主面側の応力調整も兼ね備えている。すなわち、導電膜5は、第1主面側に形成された各種膜からの応力とバランスをとって、平坦な反射型マスクブランク100が得られるように調整されている。
- [0123] <反射型マスク200およびその製造方法>

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

して位相シフトパターン4 aを形成することができる。

[0124] 本実施形態の反射型マスクブランク100を使用して、反射型マスク200を製造する方法について説明する。ここでは概要説明のみを行い、後に実施例において図面を参照しながら詳細に説明する。また、図2に示すような、エッチングマスク膜6を有する反射型マスクブランク100を使用する例について説明する。

[0125] 反射型マスクブランク100を準備して、その第1主面のエッチングマスク膜6の上に、レジスト膜8を形成する（反射型マスクブランク100としてレジスト膜8を備えている場合は不要）。このレジスト膜8に所望のパターンを描画（露光）し、更に現像、リンスすることによって所定のレジストパターン8 aを形成する。

[0126] 次に、このレジストパターン8 aをマスクとしてエッチングマスク膜6をエッチングして、エッチングマスクパターン6 aを形成する。次に、レジストパターン8 aをアッシングやレジスト剥離液などで除去する。このエッチングマスクパターン6 aをマスクとして、位相シフト膜4をエッチングして位相シフトパターン4 aを形成する。次に、エッチングマスクパターン6 aを除去することにより、位相シフトパターン4 aが形成される。最後に、酸性やアルカリ性の水溶液を用いたウェット洗浄を行う。

[0127] 位相シフト膜4の材料が、ルテニウム（Ru）およびクロム（Cr）を含む材料なので、位相シフト膜4のエッチングガスとしては、酸素を含む塩素系ガス、または酸素ガスが用いられる。このエッチングガスを用いる場合、保護膜3がケイ素（Si）、またはケイ素（Si）および酸素（O）を含む材料からなることにより、位相シフト膜4のエッチングの際に、保護膜3の表面に荒れが生じることを防止することができる。

[0128] 以上の工程により、シャドーイング効果が少なく、且つ側壁ラフネスの少ない高精度で微細な位相シフトパターン4 aを有する反射型マスク200を得ることができる。

[0129] <半導体装置の製造方法>

本実施形態は、上述の反射型マスク200を用いることを含む、半導体装置の製造方法である。本実施形態の反射型マスク200を、EUV光の露光光源を有する露光装置にセットし、被転写基板上に形成されているレジスト膜に転写パターンを転写することにより、半導体装置を製造することができる。

[0130] 具体的には、上記本実施形態の反射型マスク200を使用してEUV露光を行うことにより、半導体基板1上に反射型マスク200の位相シフトパターン4aに基づく所望の転写パターンを形成することができる。また、反射型マスク200が、位相シフト膜の膜厚が変化した場合でも、露光光（波長13.5nmのEUV光）に対する位相シフト膜の位相差および／または反射率の変化が小さい位相シフト膜を有する反射型マスク200なので、高い寸法精度で所望のパターンを半導体基板1上に形成できる。また、位相シフトパターン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ことも、高い寸法精度で所望のパターンを半導体基板1上に形成するために有利である。このリソグラフィー工程に加え、被加工膜のエッチング、絶縁膜および導電膜の形成、ドーパントの導入、並びにアニールなど種々の工程を経ることで、所望の電子回路が形成された半導体装置を製造することができる。

[0131] 本実施形態の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4が所定の下層41および最上層42の2層であることにより、反射型マスクブランク100の位相シフト膜の膜厚が変化した場合でも、露光光に対する位相シフト膜の位相差および／または反射率の変化が小さい。また、本実施形態の反射型マスクブランク100では、位相シフトパターン4aを形成する際の、最上層42のエッチング速度が、下層41のエッチング速度より遅い。その結果、本実施形態の反射型マスク200は、位相シフトパターン4aの側壁ラフネスが少なく、断面形状が安定している。そのため、本実施形態の反射型マスクブランク100を用いることにより、微細でかつ高精度の転写パターンを有する半導体装置を製造することができる。

実施例

[0132] 以下、実施例について図面を参照しつつ説明する。本実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例において同様の構成要素については同一の符号を使用し、説明を簡略化若しくは省略する。

[0133] 表 1 に、実施例および比較例のエッチングマスク膜 6、位相シフト膜 4 の最上層 4 2 および下層 4 1、並びに保護膜 3 の材料および膜厚を示す。

[0134] [実施例 1]

実施例 1 として、図 2 に示す構造の反射型マスクブランク 100 を製造した。反射型マスクブランク 100 は、導電膜 5 と、基板 1 と、多層反射膜 2 と、保護膜 3 と、位相シフト膜 4 と、エッチングマスク膜 6 とを有する。実施例 1 の位相シフト膜 4 は、最上層 4 2 および下層 4 1 を有する。表 1 に、実施例 1 の最上層 4 2 および下層 4 1 の材料および膜厚を示す。

[0135] 先ず、実施例 1 の反射型マスクブランク 100 の製造方法について説明する。

[0136] 第 1 主面および第 2 主面の両主表面が研磨された 6025 サイズ（約 152 mm×152 mm×6.35 mm）の低熱膨張ガラス基板である 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、およびタッチ研磨加工工程よりなる研磨を行った。

[0137] 次に、SiO₂-TiO₂ 系ガラス基板 1 の第 2 主面（裏側表面）に、CrN 膜からなる導電膜 5 をマグネトロンスパッタリング（反応性スパッタリング）法により下記の条件にて形成した。

導電膜 5 の形成条件：Cr ターゲット、アルゴン（Ar）ガスと窒素（N₂）ガスの混合ガス雰囲気、膜厚 20 nm。

[0138] 次に、導電膜 5 が形成された側と反対側の基板 1 の主表面（第 1 主面）上に、多層反射膜 2 を形成した。基板 1 上に形成される多層反射膜 2 は、波長 13.5 nm の EUV 光に適した多層反射膜 2 とするために、モリブデン（Mo）とケイ素（Si）からなる周期多層反射膜とした。多層反射膜 2 は、

MoターゲットとSiターゲットを使用し、クリプトン（Kr）ガス雰囲気中でイオンビームスパッタリング法により基板1上にMo層およびSi層を交互に積層して形成した。まず、Si膜を4.2nmの膜厚で成膜し、続いて、Mo膜を2.8nmの膜厚で成膜した。これを1周期とし、同様にして40周期積層し、最後にSi膜を4.0nmの膜厚で成膜し、多層反射膜2を形成した。

[0139] 引き続き、Arガス雰囲気中で、SiO₂ターゲットを使用したRFスパッタリング法により、多層反射膜2の表面にSiO₂膜からなる保護膜3を、2.6nmの膜厚となるように成膜した。

[0140] 次に、DCマグネトロンスパッタリング法により、位相シフト膜4の下層41として、ルテニウム（Ru）、クロム（Cr）および窒素（N）からなる薄膜（RuCrN膜）を形成した。表1に、実施例1の下層41の組成および膜厚を示す。下層41は、RuターゲットとCrターゲットを用いて、クリプトン（Kr）ガスと窒素（N₂）ガスの混合ガス雰囲気中で、26.5nmの膜厚になるように成膜した。別の基板上に同様の手順で形成したRuCrN膜に対し、X線光電子分光法による分析を行ったところ、RuCrN膜の組成（原子比）は、Ru:Cr:N=79.4:13.6:7.0であった。RuCrN膜のCr/[Ru+Cr]比率は、0.146であった。さらに、RuCrN膜の結晶構造をX線回折装置（XRD）により測定したところ、RuCrN膜はアモルファス構造であった。

[0141] 上記のように形成した実施例1の下層41（RuCrN膜）の波長13.5nmにおける屈折率n、消衰係数（屈折率虚部）kは、それぞれ以下の通りであった。

RuCrN膜：n=0.900、k=0.023

[0142] また、この実施例1の下層41（RuCrN膜）の波長193nmにおける屈折率n、消衰係数（屈折率虚部）kは、それぞれ以下の通りであった。

RuCrN膜：n=1.71、k=2.35

[0143] 次に、DCマグネトロンスパッタリング法（反応性スパッタリング法）に

より、位相シフト膜4の最上層42としてルテニウム(Ru)、クロム(Cr)および酸素(O)からなる薄膜(RuCrO膜)を形成した。表1に、実施例1の最上層42の組成および膜厚を示す。最上層42は、RuターゲットとCrターゲットを用いて、クリプトン(Kr)ガスと酸素(O₂)ガスの混合ガス雰囲気中で、8.5nmの膜厚になるように、反応性スパッタリングにより成膜した。別の基板上に同様の手順で形成したRuCrO膜に対し、X線光電子分光法による分析を行ったところ、RuCrO膜の組成(原子比)は、Ru:Cr:O=18.1:29.5:52.4であった。RuCrO膜のCr/[Ru+Cr]比率は、0.619であった。さらに、RuCrO膜の結晶構造をX線回折装置(XRD)により測定したところ、RuCrO膜はアモルファス構造であった。

[0144] 上記のように形成した実施例1の最上層42(RuCrO膜)の波長13.5nmにおける屈折率n、消衰係数(屈折率虚部)kは、それぞれ以下の通りであった。

RuCrO膜: $n=0.931$ 、 $k=0.027$

[0145] また、この実施例1の最上層42(RuCrO膜)の波長193nmにおける屈折率n、消衰係数(屈折率虚部)kは、それぞれ以下の通りであった。

RuCrO膜: $n=1.97$ 、 $k=1.39$

[0146] 次に、位相シフト膜4の上に、Si₃N₄膜からなるエッチングマスク膜6を形成した。Si₃N₄膜は、Siターゲットを用いて、窒素ガス雰囲気中で、反応性スパッタリング法により、20nmの膜厚となるように成膜した。

[0147] 次に、上記反射型マスクブランク100を用いて、実施例1の反射型マスク200を製造した。

[0148] 図3Aから図3Fは、反射型マスクブランク100から反射型マスク200を作製する工程を示す要部断面模式図である。まず、上述の実施例1の反射型マスクブランク100を用意した(図3A)。

[0149] 次に、反射型マスクブランク100のエッチングマスク膜6の上に、レジ

スト膜8を100nmの厚さで形成した(図3B)。そして、このレジスト膜8に所望のパターンを描画(露光)し、更に現像、リンスすることによって所定のレジストパターン8aを形成した(図3C)。次に、レジストパターン8aをマスクにして、エッチングマスク膜6(Si_3N_4 膜)のドライエッチングを、 CF_4 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3D)。その後、レジストパターン8aを酸素アッシングで剥離した。次に、エッチングマスクパターン6aをマスクにして、位相シフト膜4の RuCrO 膜(最上層42)を、 Cl_2 ガスと O_2 ガスの混合ガスを用いてドライエッチングし、引き続き、 RuCrN 膜(下層41)を、同じ Cl_2 ガスと O_2 ガスの混合ガスを用いてドライエッチングすることで、位相シフトパターン4a(下層パターン41aおよび最上層パターン42a)を形成した(図3E)。

[0150] その後、エッチングマスクパターン6aを除去した。最後に純水(DIW)を用いたウェット洗浄を行って、実施例1の反射型マスク200を製造した(図3F)。なお、必要に応じてウェット洗浄後にマスク欠陥検査を行い、マスク欠陥修正を適宜行うことができる。

[0151] 上記の最上層42および下層41を有する実施例1の位相シフト膜4(位相シフトパターン4a)の波長13.5nmにおける相対反射率は17.6%(絶対反射率は11.6%)であった。また、位相シフト膜4の膜厚は35.0nmである。この膜厚は、位相シフト膜4をパターンニングしたときの位相差が約180度に相当する膜厚である。

[0152] 上記の最上層42および下層41を有する実施例1の位相シフト膜4(位相シフトパターン4a)の、DUV光(波長193nm)における反射率(%) (絶対反射率)を、測定した。実施例1の位相シフト膜4のDUV光(波長193nm)における絶対反射率(%)は31.3%であった。この絶対反射率(%)は、後述する比較例と比べて低い。また、この実施例1の反射型マスク200の保護膜3が露出した領域(位相シフトパターン4aがない領域)でのDUV光(波長193nm)における絶対反射率(%)は57

． 3 %である。この実施例 1 の反射型マスク 2 0 0 は、位相シフトパターン 4 a が存在する領域と存在しない領域との間での D U V 光に対する絶対反射率の差は十分に確保されており、波長 1 9 3 n m の D U V 光を検査光に用いたマスク検査で高精度の検査を行うことが可能であるといえる。

[0153] 実施例 1 の反射型マスク 2 0 0 では、位相シフト膜 4 が所定の下層 4 1 および最上層 4 2 の 2 層であるため、位相シフト膜 4 の膜厚が変化した場合でも、位相シフト膜 4 の位相差および／または反射率の変化が小さかった。すなわち、図 4 に、実施例 1 に対応する位相シフト膜 4 の膜厚と波長 1 3 . 5 n m の E U V 光に対する相対反射率および位相差との関係を示す。実施例 1 の位相シフト膜 4 の膜厚は 3 5 n m であるので、図 4 に示すように、仮に、実施例 1 の位相シフト膜 4 の膜厚が多少変化した場合でも、位相シフト膜 4 の位相差および／または反射率の変化が小さいことは明らかである。なお、後述する比較例 2 (R u C r 膜単層の位相シフト膜 4) の場合には、膜厚が変化したときに、位相シフト膜 4 の位相差および／または反射率の変化が比較的大きい。この点は、図 4 に示す比較例 2 に対応する R u C r 膜単層の位相シフト膜 4 の膜厚と波長 1 3 . 5 n m の E U V 光に対する相対反射率および位相差との関係との比較から、明らかである。

[0154] また、実施例 1 の位相シフトパターン 4 a の膜厚は 3 5 n m であり、従来の T a 系材料で形成された吸収体膜よりも薄くすることができた。

[0155] また、実施例 1 の反射型マスク 2 0 0 の製造に用いた反射型マスクブランク 1 0 0 は、位相シフト膜 4 が所定の下層 4 1 および最上層 4 2 の 2 層である。そのため、位相シフトパターン 4 a を形成する際の、最上層 4 2 のエッチング速度が、下層 4 1 のエッチング速度より遅い。そのため、位相シフトパターン 4 a の側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していた。そのため、この位相シフトパターン 4 a を有する反射型マスク 2 0 0 を用いて転写形成したレジストパターン 8 a は、L E R および寸法の面内ばらつきが少ない、高い転写精度を持つものであった。加えて、位相シフト面の相対反射率 (保護膜 3 付き多層反射膜 2 の表面の反射率に対する反射率) は 1 7 . 6 % (

絶対反射率は11.6%)であるため、十分な位相シフト効果が得られ、露光裕度や焦点裕度の高いEUV露光を行うことができた。

[0156] 実施例1で作製した反射型マスク200をEUVスキャナにセットし、半導体基板上に被加工膜とレジスト膜が形成されたウエハに対してEUV露光を行った。そして、この露光済レジスト膜を現像することによって、被加工膜が形成された半導体基板上にレジストパターンを形成した。このレジストパターンをエッチングにより被加工膜に転写し、また、絶縁膜および導電膜の形成、ドーパントの導入、並びにアニールなど種々の工程を経ることで、所望の特性を有する半導体装置を製造することができた。

[0157] [比較例1]

比較例1では、位相シフト膜4の最上層42としてSiO₂膜を用いた以外、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。表1に、比較例1のエッチングマスク膜6、位相シフト膜4の最上層42および下層41、並びに保護膜3の材料および膜厚を示す。

[0158] 比較例1の下層41のRuCrN膜は、実施例1と同じ成膜条件で、33nmの膜厚になるように成膜した。

[0159] また、比較例1の最上層42のSiO₂膜は、Arガス雰囲気中で、SiO₂ターゲットを使用したRFスパッタリング法によって、下層41の表面に、3.0nmの膜厚となるように成膜した。

[0160] この比較例1の最上層42(SiO₂膜)の波長13.5nmにおける屈折率n、消衰係数(屈折率虚部)kは、それぞれ以下の通りであった。

SiO₂膜: n=0.974、k=0.012

[0161] また、この比較例1の最上層42(SiO₂膜)の波長193nmにおける屈折率n、消衰係数(屈折率虚部)kは、それぞれ以下の通りであった。

SiO₂膜: n=1.56、k=0.00

[0162] また、比較例1の反射型マスク200を製造する際に、CHF₃+Heガスをを用いたドライエッチングにより、SiO₂膜の最上層パターン42aを形成

した。

[0163] 上記の最上層4 2および下層4 1を有する比較例1の位相シフト膜4（位相シフトパターン4 a）の波長1 3．5 nmにおける相対反射率は1 6．8 %（絶対反射率は1 1．1 %）であった。また、位相シフト膜4の膜厚は3 6 nmである。この膜厚は、位相シフト膜4をパターニングしたときの位相差が約1 8 0度に相当する膜厚である。

[0164] 上記の最上層4 2および下層4 1を有する比較例1の位相シフト膜4（位相シフトパターン4 a）の、D U V光（波長1 9 3 nm）における反射率（%）（絶対反射率）を測定した。比較例1の位相シフト膜4（位相シフトパターン4 a）のD U V光（波長1 9 3 nm）における絶対反射率（%）は4 4．4 %であった。この比較例1の位相シフト膜4のD U V光に対する絶対反射率は非常に高い。また、この比較例1の反射型マスク2 0 0の保護膜3が露出した領域（位相シフトパターン4 aがない領域）でのD U V光（波長1 9 3 nm）における絶対反射率（%）は5 7．3 %である。この比較例1の反射型マスク2 0 0は、位相シフトパターン4 aが存在する領域と存在しない領域との間でのD U V光に対する絶対反射率の差は小さく、波長1 9 3 nmのD U V光を検査光に用いたマスク検査装置でマスク検査を行った場合、高精度の検査を行うことは困難である。

[0165] 比較例1の反射型マスク2 0 0では、位相シフト膜4の最上層4 2がS i O₂膜であるため、実施例1と比較して、位相シフト膜4の膜厚が変化した場合の、位相シフト膜4の位相差および／または反射率の変化が大きかった。

[0166] また、比較例1の反射型マスク2 0 0の製造に用いた反射型マスクブランク1 0 0は、位相シフト膜4の最上層4 2がS i O₂膜である。そのため、実施例1と比較して、比較例1では、製造して得られた反射型マスク2 0 0の位相シフトパターン4 aの側壁に最上層4 2と下層4 1との間で段差が発生していた。そのため、この位相シフトパターン4 aを有する反射型マスク2 0 0を用いて転写形成したレジストパターン8 aは、L E Rおよび寸法の面内ばらつきが大きく、転写精度はあまり高くなかった。

[0167] 実施例1の場合とは異なり、比較例1で作製した反射型マスク200を用いた場合には、所望の特性を有する半導体装置を製造することができなかった。

[0168] [比較例2]

比較例2では、位相シフト膜4として単層のRuCrN膜を用いた以外、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。表1に、比較例2のエッチングマスク膜6、位相シフト膜4、並びに保護膜3の材料および膜厚を示す。

[0169] 比較例2の位相シフト膜4のRuCrN膜は、実施例1のRuCrN膜と同じ成膜条件で、31.5nmの膜厚になるように成膜した。

[0170] 上記の単層の位相シフト膜4を有する比較例2の位相シフト膜4（位相シフトパターン4a）の波長13.5nmにおける相対反射率は30.5%（絶対反射率は20.1%）であった。また、位相シフト膜4の膜厚は31.5nmである。この膜厚は、位相シフト膜4をパターニングしたときの位相差が約180度に相当する膜厚である。

[0171] 上記の単層の位相シフト膜4を有する比較例2の位相シフト膜4（位相シフトパターン4a）の、DUV光（波長193nm）における絶対反射率（%）を測定した。比較例2の位相シフト膜4（位相シフトパターン4a）のDUV光（波長193nm）における絶対反射率（%）は47.6%であった。この比較例2の位相シフト膜4のDUV光に対する絶対反射率は非常に高い。また、この比較例2の反射型マスク200の保護膜3が露出した領域（位相シフトパターン4aがない領域）でのDUV光（波長193nm）における絶対反射率（%）は57.3%である。この比較例2の反射型マスク200は、位相シフトパターン4aが存在する領域と存在しない領域との間でのDUV光に対する絶対反射率の差は小さく、波長193nmのDUV光を検査光に用いたマスク検査装置でマスク検査を行った場合、高精度の検査を行うことは困難である。

- [0172] 比較例2の反射型マスク200では、位相シフト膜4が単層であるため、実施例1と比較して、位相シフト膜4の膜厚が変化した場合の、位相シフト膜4の位相差および／または反射率の変化が大きかった。すなわち、図4に、比較例2に対応する位相シフト膜4の膜厚と波長13.5nmのEUV光に対する相対反射率および位相差との関係を示す。比較例2の位相シフト膜4の膜厚は31.5nmであるので、図4に示すように、仮に、比較例2の位相シフト膜4の膜厚が多少変化した場合には、実施例1に対応する位相シフト膜4と比較して、位相シフト膜4の位相差および／または反射率の変化が大きいことは明らかである。
- [0173] また、比較例2の反射型マスク200の製造に用いた反射型マスクブランク100では、位相シフト膜4が単層である。そのため、実施例1と比較して、比較例2では、製造して得られた反射型マスク200の位相シフトパターン4aの側壁ラフネスが大きく、断面形状も不安定だった。そのため、この位相シフトパターン4aを有する反射型マスク200を用いて転写形成したレジストパターン8aは、LERおよび寸法の面内ばらつきが大きく、転写精度はあまり高くなかった。また、この比較例2の位相シフト膜4は、膜厚の変化に対する反射率の変化量が大きいため、反射型マスク200に加工する途上での位相シフト膜4の膜厚の微小な変化に対しても反射率が変わりやすい。このため、出来上がった反射型マスク200の位相シフトパターン4aのEUV光に対する反射率の面内分布は均一性が低い。このため、この比較例2の反射型マスク200で露光転写したときの転写像の面内均一性も高くすることは困難であるといえる。
- [0174] 一方、比較例2の反射型マスクブランク100の位相シフト膜4は単層であるため、反射型マスクブランク100から反射型マスク200を製造する途上で位相シフト膜4の表層が酸化しやすい。単層の位相シフト膜4の場合、表層が酸化することによって生じる位相シフト膜4の全体での光学特性が変化は比較的大きい。このため、この比較例2の反射型マスク200で露光転写したときの転写像の安定性も低くなる。

[0175] これらのことから、実施例 1 の場合とは異なり、比較例 2 で作製した反射型マスク 200 を用いた場合には、所望の特性を有する半導体装置を製造することができなかった。

[0176] [表1]

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
エッチングマスク膜	材料	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄
	膜厚(nm)	20nm	20nm	20nm
最上層	材料	RuCrO	SiO ₂	–
	膜厚(nm)	8.5	3.0	–
下層	材料	RuCrN	RuCrN	RuCrN
	膜厚(nm)	26.5	33	31.5
保護膜	材料	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
	膜厚(nm)	2.6	2.6	2.6
EUV 光(波長 13.5nm)の位相シフト膜の相対反射率(%)		17.6	16.8	30.5
DUV 光(波長 193nm)の位相シフト膜の絶対反射率(%)		31.3	44.4	47.6

符号の説明

- [0177]
- 1 基板
 - 2 多層反射膜
 - 3 保護膜
 - 4 位相シフト膜
 - 4 a 位相シフトパターン
 - 5 導電膜
 - 6 エッチングマスク膜
 - 6 a エッチングマスクパターン
 - 8 レジスト膜
 - 8 a レジストパターン
 - 4 1 下層
 - 4 1 a 下層パターン

4 2 最上層

4 2 a 最上層パターン

1 0 0 反射型マスクブランク

2 0 0 反射型マスク