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）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。この反射型マスクでは、低熱膨張基板上に露光光を反射する多層反射膜が形成され、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及び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。バイナリー型反射マスクは、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。位相シフト型反射マスクは、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] 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、反射マスク基板垂直面に対して６度とすることが主流である。投影光学系の開口数（ＮＡ）の向上と共に８度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] 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。

[0005] このようなＥＵＶリソグラフィー用の反射型マスク及びこれを作製するためのマスクブランクに関連する技術が特許文献１から特許文献３に開示されている。また、特許文献１には、シャドーイング効果についても、開示されている。ＥＵＶリソグラフィー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吸収体パターンの膜厚よりも位相シフトパターンの膜厚を比較的薄くすることにより、シャドーイング効果による転写精度の低下の抑制を図っている。

[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２００９－２０６２８７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及び性能が上がり、また、集積度向上及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、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。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乃至３に開示されているように、従来から反射型マスクブランクの吸収体膜（位相シフト膜）を形成する材料としてＴａが用いられてきた。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である。そのため、Ｔａの位相シフト効果を利用しても、Ｔａのみで形成される吸収体膜（位相シフト膜）の膜厚の下限は６０ｎｍが限界である。より膜厚を薄くするためには、例えば、屈折率ｎの小さい（位相シフト効果の大きい）金属材料を用いることができる。波長１３．５ｎｍにおける屈折率ｎが小さい金属材料としては、特許文献１の、例えば図７にも記載されているように、Ｍｏ（ｎ＝０．９２１）及びＲｕ（ｎ＝０．８８７）がある。しかし、Ｍｏは非常に酸化されやすく洗浄耐性が懸念され、Ｒｕはエッチングレートが低く、加工や修正が困難である。

[0009] 本発明は、上記の点に鑑み、反射型マスクのシャドーイング効果をより低減するとともに、微細で高精度な位相シフトパターンを形成できる反射型マスクブランク及びこれによって作製される反射型マスクの提供、並びに半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

[0010] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

[0011]（構成１）

本発明の構成１は、基板上に、多層反射膜及びＥＵＶ光の位相をシフトさせる位相シフト膜をこの順で有する反射型マスクブランクであって、前記位

相シフト膜は、ルテニウム（Ｒｕ）と、クロム（Ｃｒ）、ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、アルミニウム（Ａｌ）、ケイ素（Ｓｉ）、チタン（Ｔｉ）、バナジウム（Ｖ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、ニオブ（Ｎｂ）、モリブデン（Ｍｏ）、スズ（Ｓｎ）、テルル（Ｔｅ）、ハフニウム（Ｈｆ）、タングステン（Ｗ）及びレニウム（Ｒｅ）のうち少なくとも１以上の元素とを含む金属を含む材料からなる薄膜を有することを特徴とする反射型マスクブランクである。

[0012] 本発明の構成１によれば、反射型マスクパターンの開口部からの反射光と比べて、位相シフトパターンからの反射光が所定の位相差を得るために必要な膜厚が薄い位相シフト膜を得ることができる。そのため、反射型マスクにおいて、位相シフトパターン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、本発明の構成１によれば、高い相対反射率（位相シフトパターンのない部分で反射されるＥＵＶ光を反射率１００％としたときの相対的な反射率）の位相シフト膜を得ることができる。この結果、本発明の構成１の反射型マスクブランクから製造された反射型マスク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。

[0013]（構成２）

本発明の構成２は、前記位相シフト膜の結晶構造は、アモルファス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] 本発明の構成２によれば、位相シフト膜を構成する材料の結晶構造がアモルファスであることにより、金属などの結晶粒子による、位相シフトパターンを形成する際の悪影響を低減することができる。

[0015]（構成３）

本発明の構成３は、前記位相シフト膜は、ルテニウム（Ｒｕ）と、クロム（Ｃｒ）、ニッケル（Ｎｉ）及びコバルト（Ｃｏ）のうち少なくとも１以上の元素とを含む金属を含む材料からなる薄膜であることを特徴とする構成１又は２に記載の反射型マスクブランクである。

[0016] 本発明の構成３によれば、前記位相シフト膜をパターニングする際のドラ

イエッチングガスによるエッチングレートを速くすることができるので、レジスト膜の膜厚を薄くすることが可能となり、位相シフト膜の微細パターン形成に有利である。

[0017]（構成４）

本発明の構成４は、前記Ｒｕと前記Ｃｒの組成比（Ｒｕ：Ｃｒ）は、１５：１～１：２０であることを特徴とする構成３の反射型マスクブランクである。

[0018] 本発明の構成４によれば、Ｒｕと共に用いられる金属がＲｕと同じエッチングガスによりエッチングが可能なＣｒであり、ＲｕとＣｒの組成比が所定の範囲であることにより、加工特性が良好で、かつ薄い膜厚において、所定の位相差を得ることができる位相シフト膜を得ることができる。

[0019]（構成５）

本発明の構成５は、前記Ｒｕと前記Ｎｉの組成比（Ｒｕ：Ｎｉ）は、２０：１～１：４であることを特徴とする構成３の反射型マスクブランクである。

[0020] 本発明の構成５によれば、Ｒｕと共に用いられる金属が消衰係数の大きいＮｉであり、ＲｕとＮｉの組成比が所定の範囲であることにより、薄い膜厚において、高い反射率で所定の位相差を得ることができる位相シフト膜を得ることができる。

[0021]（構成６）

本発明の構成６は、前記Ｒｕと前記Ｃｏの組成比（Ｒｕ：Ｃｏ）は、２０：１～１：５であることを特徴とする構成３の反射型マスクブランクである。

[0022] 本発明の構成６によれば、Ｒｕと共に用いられる金属が消衰係数の大きいＣｏであり、ＲｕとＣｏの組成比が所定の範囲であることにより、薄い膜厚において、高い反射率で所定の位相差を得ることができる位相シフト膜を得ることができる。

[0023]（構成７）

本発明の構成７は、前記多層反射膜と前記位相シフト膜との間に保護膜を更に有し、前記保護膜は、ケイ素（Ｓｉ）及び酸素（Ｏ）を含む材料からな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。

[0024] 本発明の構成７によれば、多層反射膜上に保護膜が形成されていることにより、多層反射膜付き基板を用いて反射型マスク（ＥＵＶマスク）を製造する際の多層反射膜表面へのダメージを抑制することができるので、ＥＵＶ光に対する反射率特性が良好となる。保護膜が、ケイ素（Ｓｉ）及び酸素（Ｏ）を含む材料からなることにより、位相シフト膜をパターニングするためのドライエッチングガスに対して耐性を有するため、保護膜がエッチングされずに、保護膜へのダメージを抑制することができる。

[0025]（構成８）

本発明の構成８は、構成１乃至７の何れか一つの反射型マスクブランクにおける前記位相シフト膜がパターニングされた位相シフト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。

[0026] 本発明の構成８によれば、反射型マスクの位相シフトパターンが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ため、反射型マスクブランクの位相シフト膜をパターニングすることによって、本発明の反射型マスク（ＥＵＶマスク）を製造することができる。

[0027]（構成９）

本発明の構成９は、構成１乃至７の何れか一つの反射型マスクブランクの前記位相シフト膜を塩素系ガスと酸素ガスとを含むドライエッチングガスによってパターニングして位相シフト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。

[0028] 本発明の構成９によれば、位相シフト膜の膜厚を薄くすることができて、シャドーイング効果を低減でき、且つ微細で高精度な位相シフトパターンを、側壁ラフネスの少ない安定した断面形状で形成することができる反射型マ

スクを製造することができる。

[0029]（構成１０）

本発明の構成１０は、ＥＵＶ光を発する露光光源を有する露光装置に、構成８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。

[0030] 本発明の構成１０の半導体装置の製造方法によれば、位相シフト膜の膜厚を薄くすることができて、シャドーイング効果を低減でき、且つ微細で高精度な位相シフトパターンを、側壁ラフネスの少ない安定した断面形状で形成することができる反射型マスクを、半導体装置の製造のために用いることができる。そのため、微細で且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。

[0031] 本発明の反射型マスクブランク（これによって作製される反射型マスク）によれば、位相シフト膜の膜厚を薄くすることができて、シャドーイング効果を低減でき、且つ微細で高精度な位相シフトパターンを、側壁ラフネスの少ない安定した断面形状で形成できる。したがって、この構造の反射型マスクブランクを用いて製造された反射型マスクは、マスク上に形成される位相シフトパターン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、この反射型マスクを用いてＥＵＶリソグラフィーを行うことにより、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。

図面の簡単な説明

[0032] [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]位相シフト膜の膜厚と波長１３．５ｎｍの光に対する相対反射率及び位相差の関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0033] 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。

[0034] ＜反射型マスクブランク１００の構成及びその製造方法＞

図１は、本実施形態の反射型マスクブランク１００の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されるものである。多層反射膜２は、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。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及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（裏面）側には、静電チャック用の裏面導電膜５が形成される。

[0035] 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。

[0036] 本明細書において、位相シフト膜４が、例えば、「ルテニウム（Ｒｕ）と、クロム（Ｃｒ）とを含む金属を含む材料からなる薄膜」であるとは、位相シフト膜４が、少なくとも、実質的に、ルテニウム（Ｒｕ）と、クロム（Ｃ

ｒ）とを含む材料で構成された薄膜であることを意味する。一方、位相シフト膜４が、「ルテニウム（Ｒｕ）と、クロム（Ｃｒ）とからなる薄膜」とは、位相シフト膜４が、ルテニウム（Ｒｕ）及びクロム（Ｃｒ）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、不可避的に混入する不純物が、位相シフト膜４に含まれることを含む。

[0037] 以下、各層ごとに説明をする。

[0038] ＜＜基板１＞＞

基板１は、ＥＵＶ光による露光時の熱による位相シフトパターン４ａの歪みを防止するため、０±５ｐｐｂ／℃の範囲内の低熱膨張係数を有するものが好ましく用いられる。この範囲の低熱膨張係数を有する素材としては、例えば、SiO_2－TiO_2系ガラス、多成分系ガラスセラミックス等を用いることができる。

[0039] 基板１の転写パターン（後述の位相シフト膜４がこれを構成する）が形成される側の第１主面は、少なくともパターン転写精度、位置精度を得る観点から高平坦度となるように表面加工されている。ＥＵＶ露光の場合、基板１の転写パターンが形成される側の主表面の１３２ｍｍ×１３２ｍｍの領域において、平坦度が０．１μｍ以下であることが好ましく、更に好ましくは０．０５μｍ以下、特に好ましくは０．０３μｍ以下である。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。

[0040] また、基板１の表面平滑度の高さも極めて重要な項目である。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。

[0041] 更に、基板１は、その上に形成される膜（多層反射膜２など）の膜応力による変形を防止するために、高い剛性を有しているものが好ましい。特に、６５ＧＰａ以上の高いヤング率を有しているものが好ましい。

[0042] ＜＜多層反射膜２＞＞

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。

[0043] 一般的には、高屈折率材料である軽元素又はその化合物の薄膜（高屈折率層）と、低屈折率材料である重元素又はその化合物の薄膜（低屈折率層）とが交互に４０から６０周期程度積層された多層膜が、多層反射膜２として用いられる。多層膜は、基板１側から高屈折率層と低屈折率層をこの順に積層した高屈折率層／低屈折率層の積層構造を１周期として複数周期積層してもよい。また、多層膜は、基板１側から低屈折率層と高屈折率層をこの順に積層した低屈折率層／高屈折率層の積層構造を１周期として複数周期積層してもよい。なお、多層反射膜２の最表面の層、即ち多層反射膜２の基板１と反対側の表面層は、高屈折率層とすることが好ましい。上述の多層膜において、基板１から高屈折率層と低屈折率層をこの順に積層した高屈折率層／低屈折率層の積層構造を１周期として複数周期積層する場合は最上層が低屈折率層となる。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。

[0044] 本実施形態において、高屈折率層としては、ケイ素（Ｓｉ）を含む層が採用される。Ｓｉを含む材料としては、Ｓｉ単体の他に、Ｓｉに、ホウ素（Ｂ

）、炭素（Ｃ）、窒素（Ｎ）、及び酸素（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）、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）で形成してもよい。

[0045] このような多層反射膜２の単独での反射率は通常６５％以上であり、上限は通常７３％である。なお、多層反射膜２の各構成層の膜厚、周期は、露光波長により適宜選択すればよく、ブラッグ反射の法則を満たすように選択される。多層反射膜２において高屈折率層及び低屈折率層はそれぞれ複数存在するが、高屈折率層同士、そして低屈折率層同士の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（高屈折率層）の膜厚は、３ｎｍから１０ｎｍとすることができる。

[0046] 多層反射膜２の形成方法は当該技術分野において公知である。例えばイオンビームスパッタリング法により、多層反射膜２の各層を成膜することで形成できる。上述したＭｏ／Ｓｉ周期多層膜の場合、例えばイオンビームスパッタリング法により、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）。また、多層反射膜２の成膜の際に、イオン源からクリプトン（Ｋｒ）イオン粒子を供給して、イオンビームスパッタリングを行うことにより多層反射膜２を形成

することが好ましい。

[0047] ＜＜保護膜３＞＞

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、又は多層反射膜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、電子線（ＥＢ）を用いた位相シフトパターン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。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、及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上に保護膜３が形成されていることにより、多層反射膜付き基板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。

[0048] 以下では、保護膜３及び位相シフト膜４が、各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、位相シフト膜４が複数層含む場合には、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）の材料の性質が重要になる。

[0049] 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。

[0050] 例えば、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）と、クロム（Ｃｒ）、ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、アルミニウム（Ａｌ）、ケイ素（Ｓｉ）、チタン（Ｔｉ）、バナジウム（Ｖ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、ニオブ（Ｎｂ）、モリブデン（Ｍｏ）、スズ（Ｓｎ）、テルル（Ｔｅ）、ハフニウム（Ｈｆ）、タングステン（Ｗ）及びレニウム（

Ｒｅ）のうち少なくとも１以上の元素とを含む金属を含む材料（所定のＲｕ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）及び酸素（Ｏ）を含む材料、ケイ素（Ｓｉ）及び窒素（Ｎ）を含む材料などのケイ素系材料、並びに、クロム（Ｃｒ）、又はクロム（Ｃｒ）と、酸素（Ｏ）、窒素（Ｎ）、及び炭素（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。

[0051] 例えば、保護層３の表面に接する位相シフト膜４の層が、ルテニウム（Ｒｕ）と、アルミニウム（Ａｌ）、ケイ素（Ｓｉ）、チタン（Ｔｉ）、ニオブ（Ｎｂ）、モリブデン（Ｍｏ）、スズ（Ｓｎ）、テルル（Ｔｅ）、ハフニウム（Ｈｆ）、タングステン（Ｗ）及びレニウム（Ｒｅ）のうち少なくとも１以上の元素とを含む金属を含む材料（所定のＲｕ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、フッ素系ガスを使用することができ、保護膜３の材料としては、前記クロム系材料を選択することができる。

[0052] 例えば、保護層３の表面に接する位相シフト膜４の層が、ルテニウム（Ｒｕ）と、アルミニウム（Ａｌ）、ケイ素（Ｓｉ）、チタン（Ｔｉ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、スズ（Ｓｎ）及びハフニウム（Ｈｆ）のうち少なくとも１以上の元素とを含む金属を含む材料（所定のＲｕ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、フッ素系ガスや酸素を含まない塩素系ガスを使用することができる。その場合、保護層３の材料としては、前記ケイ素系材料と前記クロム系材料を選択することができる。

[0053] 例えば、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）と、クロム（Ｃｒ）、ニッケル（Ｎｉ）及びコバルト（Ｃｏ）のうち少なくとも１以上の元素とを含む金属を含む材料（所定のＲｕ系材料）、又は、ルテニウム（Ｒｕ）と、バナジウム（Ｖ）、ニオブ（Ｎｂ）、モリブデン（Ｍｏ）、タングステン（Ｗ）及びレニウム（Ｒｅ）のうち少なくとも１以

上の元素とを含む金属を含む材料（所定のＲｕ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）及び酸素（Ｏ）を含む材料、又はケイ素（Ｓｉ）及び窒素（Ｎ）を含む材料などのケイ素系材料を選択することができる。また、位相シフト膜４が複数の層からなる場合、保護膜３の表面に接する位相シフト膜４の層が、所定のＲｕ系材料以外の薄膜である場合には、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。

[0054] 本実施形態の反射型マスクブランク１００の保護膜３は、ケイ素（Ｓｉ）、又はケイ素（Ｓｉ）及び酸素（Ｏ）を含む材料（ケイ素系材料）からなることが好ましい。ルテニウム（Ｒｕ）と、クロム（Ｃｒ）、ニッケル（Ｎｉ）及びコバルト（Ｃｏ）のうち少なくとも１以上の元素とを含む金属を含む材料（所定のＲｕ系材料）、並びに、ルテニウム（Ｒｕ）と、バナジウム（Ｖ）、ニオブ（Ｎｂ）、モリブデン（Ｍｏ）、タングステン（Ｗ）及びレニウム（Ｒｅ）のうち少なくとも１以上の元素とを含む金属を含む材料（所定のルテニウム（Ｒｕ）系材料）の位相シフト膜４は、酸素を含む塩素系ガス、又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。ケイ素（Ｓｉ）、ケイ素（Ｓｉ）及び酸素（Ｏ）を含む材料、又はケイ素（Ｓｉ）及び窒素（Ｎ）を含む材料などのケイ素系材料は、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、$1 \leqq x \leqq 2$）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。

[0055] 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反射型マスク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。

[0056] 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。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] ＜＜位相シフト膜４＞＞

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。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、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、１６０度から２００度となるように形成される。１８０度近傍の反転した位相差の光同士がパターンエッジ部で干渉し合うことにより、投影光学像の像コントラストが向上する。その像コントラストの向上にともなって解像度が上がり、露光量裕度、及び焦点裕度等の露光に関する各種裕度が拡がる。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得るための位相シフト膜４の反射率の目安は、相対反射

率で２％以上である。十分な位相シフト効果を得るためには、位相シフト膜４の反射率は、相対反射率で６％以上であることが好ましい。また、相対反射率が１０％以上、より好ましくは１５％以上と高い場合には、コントラストをより向上させるために、位相差を１３０度から１６０度、又は２００度から２３０度とすることもできる。ここで、位相シフト膜４（位相シフトパターン４ａ）の相対反射率とは、位相シフトパターン４ａ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４ａ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。

[0059] また、十分な位相シフト効果を得るために、位相シフト膜４の絶対反射率は９％以上であることが好ましい。ここで、位相シフト膜４（位相シフトパターン４ａ）の絶対反射率とは、位相シフト膜４（又は位相シフトパターン４ａ）から反射されるＥＵＶ光の反射率（入射光強度と反射光強度の比）をいう。

[0060] 解像性の更なる向上及び半導体装置を製造する際のスループットを向上させるために、位相シフトパターン４ａの相対反射率は、６％～４０％が好ましい。より好ましくは６～３５％、更に好ましくは１５％～３５％、更に好ましくは１５％～２５％であることが求められている。

[0061] 解像性の更なる向上及び半導体装置を製造する際のスループットを向上させるために、位相シフト膜４（又は位相シフトパターン４ａ）の絶対反射率は、４％～２７％、より好ましくは１０％～１７％であることが望ましい。

[0062] 本実施形態の位相シフト膜４は、ルテニウム（Ｒｕ）と、クロム（Ｃｒ）、ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、アルミニウム（Ａｌ）、ケイ素（Ｓｉ）、チタン（Ｔｉ）、バナジウム（Ｖ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、ニオブ（Ｎｂ）、モリブデン（Ｍｏ）、スズ（Ｓｎ）、テルル（Ｔｅ）、ハフニウム（Ｈｆ）、タングステン（Ｗ）及びレニウム（Ｒｅ）のうち少なくとも１以上の元素とを含む金属を含む材料からなる薄膜を有する。

[0063] 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、所定の材料を用いることにより、相対反射率が６％～４０％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は、所定の材料を用いることにより、絶対反射率が４％～２７％とすることができる。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）を得るために必要な膜厚が薄い。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。

[0064] 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の材料（以下、単に「所定のＲｕ系材料」という場合がある。）について更に説明する。

[0065] 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の結晶構造は、アモルファスであることが好ましい。

[0066] Ｒｕの屈折率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。しかしながら、ＲｕＯ等の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に所定の元素（Ｘ）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。所定の元素（Ｘ）として、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｖ、Ｇｅ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｓｎ、Ｔｅ、Ｈｆ、Ｗ及びＲｅのうち少なくとも１以上を選択することができる。

[0067] なお、Ｎｉの屈折率ｎ及び消衰係数ｋは、ｎ＝０．９４８及びｋ＝０．０７３である。また、Ｃｏは、ｎ＝０．９３３及びｋ＝０．０６６であり、Ｃｒは、ｎ＝０．９３２及びｋ＝０．０３９である。Ｒｕに所定の元素（Ｘ）を添加した二元系の材料（ＲｕＣｒ、ＲｕＮｉ及びＲｕＣｏ）は、従来材料であるＲｕＴａよりも位相シフト膜４の膜厚を薄くすることが可能である。また、Ｎｉ及びＣｏの方が、Ｃｒよりも消衰係数ｋが大きいため、元素（Ｘ）としてＮｉ及び／又はＣｏを選択した方が、Ｃｒを選択するよりも位相シフト膜４の膜厚を薄くすることが可能である。

[0068] また、Ａｌの屈折率ｎ及び消衰係数ｋは、ｎ＝１．００３及びｋ＝０．００３、Ｓｉの屈折率ｎ及び消衰係数ｋは、ｎ＝０．９９９及びｋ＝０．００２、Ｔｉの屈折率ｎ及び消衰係数ｋは、ｎ＝０．９５２及びｋ＝０．０１４、Ｖの屈折率ｎ及び消衰係数ｋは、ｎ＝０．９４４及びｋ＝０．０２５、Ｇｅの屈折率ｎ及び消衰係数ｋは、ｎ＝０．９９５及びｋ＝０．０３２、Ｎｂの屈折率ｎ及び消衰係数ｋは、ｎ＝０．９３３及びｋ＝０．００５、Ｍｏの屈折率ｎ及び消衰係数ｋは、ｎ＝０．９２３及びｋ＝０．００７、Ｓｎの屈折率ｎ及び消衰係数ｋは、ｎ＝０．９４１及びｋ＝０．０７４、Ｔｅの屈折率ｎ及び消衰係数ｋは、ｎ＝０．９７３及びｋ＝０．０７５、Ｈｆの屈折率ｎ及び消衰係数ｋは、ｎ＝０．９６１及びｋ＝０．０３５、Ｗの屈折率ｎ及び消衰係数ｋは、ｎ＝０．９３３及びｋ＝０．０３３、Ｒｅの屈折率ｎ及び消衰係数ｋは、ｎ＝０．９１４及びｋ＝０．０４である。

[0069] また、Ｓｎ、Ｔｅ及びＲｅの方が、Ｃｒよりも消衰係数ｋが大きい。そのため、元素（Ｘ）としてＳｎ、Ｔｅ及びＲｅを選択した方が、Ｃｒを選択するよりも位相シフト膜４の膜厚を薄くすることが可能である。

[0070] また、位相シフト膜４の位相差が１６０度～２００度の場合の屈折率ｎ及び消衰係数ｋの範囲は、次の通りである。位相シフト膜４の相対反射率が６％～４０％又は絶対反射率が４％～２７％の場合、Ｒｕに所定の元素（Ｘ）を添加した材料のＥＵＶ光に対する屈折率ｎは、０．８６０～０．９５０であり、消衰係数ｋは０．００８～０．０９５であることが好ましい。相対反

射率が６％～３５％又は絶対反射率４％～２３％の場合、Ｒｕに所定の元素（Ｘ）を添加した材料のＥＵＶ光に対する屈折率ｎは、０．８８０～０．９５０であり、消衰係数ｋは、０．０１２～０．０９５であることが好ましい。相対反射率が１５％～３５％又は絶対反射率が１０％～２３％の場合、Ｒｕに所定の元素（Ｘ）を添加した材料のＥＵＶ光に対する屈折率ｎは、０．８８０～０．９５０であり、消衰係数ｋは、０．０１２～０．０５０であることが好ましい。相対反射率が１５％～２５％又は絶対反射率１０％～１７％の場合、Ｒｕに所定の元素（Ｘ）を添加した材料のＥＵＶ光に対する屈折率ｎは、０．８９０～０．９５０であり、消衰係数ｋは、０．０２０～０．０５０であることが好ましい。

[0071] また、位相シフト膜４の位相差が１３０度～１６０度の場合の屈折率ｎ及び消衰係数ｋの範囲は、次の通りである。位相シフト膜４の相対反射率が１０％～４０％又は絶対反射率が６．７％～２７％の場合、Ｒｕに所定の元素（Ｘ）を添加した材料のＥＵＶ光に対する屈折率ｎは、０．８６０～０．９５０であり、消衰係数ｋは０．００９～０．０９５であることが好ましい。相対反射率が１５％～３５％又は絶対反射率１０％～２３％の場合、Ｒｕに所定の元素（Ｘ）を添加した材料のＥＵＶ光に対する屈折率ｎは、０．８６０～０．９５０であり、消衰係数ｋは、０．０１～０．０７３であることが好ましい。

[0072] また、位相シフト膜４の位相差が２００度～２３０度の場合の屈折率ｎ及び消衰係数ｋの範囲は、次の通りである。位相シフト膜４の相対反射率が１０％～４０％又は絶対反射率が６．７％～２７％の場合、Ｒｕに所定の元素（Ｘ）を添加した材料のＥＵＶ光に対する屈折率ｎは、０．８６０～０．９４０であり、消衰係数ｋは０．００８～０．０５７であることが好ましい。相対反射率が１５％～３５％又は絶対反射率１０％～２３％の場合、Ｒｕに所定の元素（Ｘ）を添加した材料のＥＵＶ光に対する屈折率ｎは、０．８６０～０．９３９であり、消衰係数ｋは、０．００９～０．０４５であることが好ましい。

[0073] 位相シフト膜４の位相差及び反射率は、屈折率ｎ、消衰係数ｋ及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、４０ｎｍ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の位相差及び反射率は、保護膜３の屈折率ｎ、消衰係数ｋ及び膜厚を考慮して調整することもできる。

[0074] Ｒｕに所定の元素（Ｘ）を添加した二元系の材料（ＲｕＣｒ、ＲｕＮｉ及びＲｕＣｏ）は、従来材料であるＲｕＴａと比べて、加工特性がよい。Ｔａは酸化されると塩素系ガス及び酸素ガスでエッチングが困難である。特に、ＲｕＣｒは加工特性に優れている。

[0075] Ｒｕに所定の元素（Ｘ）を添加した二元系の材料（ＲｕＣｒ、ＲｕＮｉ及びＲｕＣｏ）は、アモルファス構造であり、また塩素系ガス及び酸素ガスの混合ガスにより、容易にエッチングをすることが可能である。また、これらの材料は、酸素ガスによるエッチングが可能である。三元系の材料（ＲｕＣｒＮｉ、ＲｕＣｒＣｏ及びＲｕＮｉＣｏ）及び四元系の材料（ＲｕＣｒＮｉＣｏ）についても同様であると考えられる。

[0076] また、上記の二元系の材料の他、ＲｕにＶ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｗ又はＲｅを添加した二元系の材料（ＲｕＶ、ＲｕＮｂ、ＲｕＭｏ、ＲｕＷ及びＲｕＲｅ）は、従来材料であるＲｕＴａと比べて加工性がよい。ＲｕＣｒと同様、ＲｕＷ、ＲｕＭｏは特に加工特性に優れている。

[0077] また、Ｒｕに所定の元素（Ｘ）を添加した二元系の材料（ＲｕＶ、ＲｕＮｂ、ＲｕＭｏ、ＲｕＷ及びＲｕＲｅ）は、アモルファス構造であり、また、塩素系ガス及び酸素ガスの混合ガスにより、容易にエッチングをすることが可能である。また、これらの材料は、酸素ガスによるエッチングが可能である。三元系の材料及び四元系の材料についても同様であると考えられる。

[0078] 次に、本実施形態の位相シフト膜４の材料である所定のＲｕ系材料について、Ｒｕと、所定の元素（Ｘ）との配合割合について説明する。

[0079] 所定のＲｕ系材料の相対反射率及び絶対反射率は、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表面からの表面反射光と、位相シフト膜４を透過して位相シフト膜４の裏面（位相シフト膜４と、保護膜３又は多層反射膜２との界面）での裏面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３に一例を示すように、位相シフト膜４の反射率及び位相差も、膜厚に依存した周期構造を示すことになる。なお、図３は、位相シフト膜４がＲｕＣｒ膜であり、ＲｕとＣｒの原子比率がＲｕ：Ｃｒ＝５６：４４の場合の、位相シフト膜４の膜厚と、ＥＵＶ光の相対反射率及び位相差との関係を示す図である。この周期構造には、位相シフト膜４の材料の屈折率ｎ及び消衰係数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（例えば１８０度の位相差）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Ｒｕ系材料の組成及び膜厚の関係を検討した結果、以下に述べるように、所定のＲｕ系材料の組成及び膜厚について、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。図３に示すように、位相シフト膜４をＲｕＣｒ膜（Ｒｕ：Ｃｒ＝５６：４４）で形成した場合、膜厚が３２．６ｎｍで、多層反射膜（保護膜付き）に対する相対反射率が２０％、位相差が約１８０度となる。なお、上述の説明において、位相シフト膜４の相対反射率は絶対反射率に読み替えることができ、図３においては、位相シフト膜４をＲｕＣｒ膜（Ｒｕ：Ｃｒ＝５６：４４）で形成した場合、膜厚が３２．６ｎｍで絶対反射率が１３．３％、位相差が約１８０度となる。

[0080] 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の材料が、Ｒｕ及びＣｒを含む場合、ＲｕとＣｒの組成比（Ｒｕ：Ｃｒ）は、１５：１～１：２０であることが好ましい。

[0081] 具体的には、位相シフト膜４の材料が、Ｒｕ及びＣｒを含む場合、位相シフト膜４の相対反射率、位相シフト膜４の絶対反射率、所定のＲｕ系材料の組成（原子比率）及び膜厚の関係は、次の通りである。すなわち、位相シフ

ト膜４の相対反射率が６％以上（絶対反射率は４％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を１としたときＣｒが２０以下であり、膜厚は５０ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が１５％以上（絶対反射率は１０％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を１としたときＣｒが４以下であり、膜厚は４５ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が２５％以下（絶対反射率は１７％以下）の場合、Ｃｒの原子比率を１としたときＲｕが５以下であり、膜厚は３０ｎｍ以上である。位相シフト膜４の相対反射率が４０％以下（絶対反射率は２７％以下）の場合、Ｃｒの原子比率を１としたときＲｕが１５以下であり、膜厚は２５ｎｍ以上である。

[0082] 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の材料が、Ｒｕ及びＮｉを含む場合、ＲｕとＮｉの組成比（Ｒｕ：Ｎｉ）は、２０：１～１：４であることが好ましい。

[0083] 具体的には、位相シフト膜４の材料が、Ｒｕ及びＮｉを含む場合、位相シフト膜４の相対反射率、位相シフト膜４の絶対反射率、所定のＲｕ系材料の組成（原子比率）及び膜厚の関係は、次の通りである。すなわち、位相シフト膜４の相対反射率が６％以上（絶対反射率は４％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を１としたときＮｉが４以下であり、膜厚は４５ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が１５％以上（絶対反射率は１０％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を１としたときＮｉが１以下であり、膜厚は４５ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が２５％以下（絶対反射率は１７％以下）の場合、Ｎｉの原子比率を１としたときＲｕが１０以下であり、膜厚は３０ｎｍ以上である。位相シフト膜４の相対反射率が４０％以下（絶対反射率は２７％以下）の場合、Ｎｉの原子比率を１としたときＲｕが２０以下であり、膜厚は２５ｎｍ以上である。

[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の材料が、Ｒｕ及びＣｏを含む場合、ＲｕとＣｏの組成比（Ｒｕ：Ｃｏ）は、２０：１～１：５であることが好ましい。

[0085] 具体的には、位相シフト膜４の材料が、Ｒｕ及びＣｏを含む場合、位相シ

フト膜４の相対反射率、位相シフト膜４の絶対反射率、所定のＲｕ系材料の組成（原子比率）及び膜厚の関係は、次の通りである。すなわち、位相シフト膜４の相対反射率が６％以上（絶対反射率は４％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を１としたときＣｏが５以下であり、膜厚は４０ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が１５％以上（絶対反射率は１０％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を１としたときＣｏが１．５以下であり、膜厚は４０ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が２５％以下（絶対反射率は１７％以下）の場合、Ｃｏの原子比率を１としたときＲｕが１０以下であり、膜厚は３０ｎｍ以上である。位相シフト膜４の相対反射率が４０％以下（絶対反射率は２７％以下）の場合、Ｃｏの原子比率を１としたときＲｕが２０以下であり、膜厚は２５ｎｍ以上である。

[0086] 上述のように、ＲｕとＣｒ、Ｎｉ及びＣｏの組成（原子比率）が所定の範囲であることにより、薄い膜厚において、高い反射率及び所定の位相差の位相シフト膜４を得ることができる。

[0087] また、位相シフト膜４が、ＲｕとＡｌを含む場合、ＲｕとＳｉを含む場合、ＲｕとＴｉを含む場合、ＲｕとＶを含む場合、ＲｕとＧｅを含む場合、ＲｕとＮｂを含む場合、ＲｕとＭｏを含む場合、ＲｕとＳｎを含む場合、ＲｕとＴｅを含む場合、ＲｕとＨｆを含む場合、ＲｕとWを含む場合、及びＲｕとＲｅを含む場合において、位相シフト膜４の相対反射率、位相シフト膜４の絶対反射率、所定のＲｕ系材料の組成（原子比率）及び膜厚の関係は、以下の通りである。

[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の材料が、Ｒｕ及びＡｌを含む場合、ＲｕとＡｌの組成比（Ｒｕ：Ａｌ）は、２０：１～４：５であることが好ましい。

[0089] 位相シフト膜４の相対反射率が６％以上（絶対反射率は４％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を４としたときＡｌが５以下であり、膜厚は６７ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が１５％以上（絶対反射率は１０％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を１３としたときＡｌが７以下であり、膜厚は５

０ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が２５％以下（絶対反射率は１７％以下）の場合、ＡｌのＲｕが４以下であり、膜厚は３６ｎｍ以上である。位相シフト膜４の相対反射率が４０％以下（絶対反射率は２７％以下）の場合、Ａｌの原子比を１としたときのＲｕが２０以下であり、膜厚は３０ｎｍ以上である。

[0090] 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の材料が、Ｒｕ及びＳｉを含む場合、ＲｕとＳｉの組成比（Ｒｕ：Ｓｉ）は、２０：１～１：１であることが好ましい。

[0091] 位相シフト膜４の相対反射率が１５％以上（絶対反射率は１０％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を１としたときＳｉが１以下であり、膜厚は７０ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が４０％以下（絶対反射率は２７％以下）の場合、Ｓｉの原子比を１としたときのＲｕが２０以下であり、膜厚は３０ｎｍ以上である。

[0092] 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の材料が、Ｒｕ及びＴｉを含む場合、ＲｕとＴｉの組成比（Ｒｕ：Ｔｉ）は、２０：１～１：２０であることが好ましい。

[0093] 位相シフト膜４の相対反射率が１５％以上（絶対反射率は１０％）の場合、Ｒｕの原子比率を１としたときＴｉが２０以下であり、膜厚は６６ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が２５％以下（絶対反射率は１７％以下）の場合、Ｔｉの原子比率を６としたときＲｕが４以下であり、膜厚は４５ｎｍ以上である。位相シフト膜４の相対反射率が４０％以下（絶対反射率は２７％以下）の場合、Ｔｉの原子比を１としたときのＲｕが２０以下であり、膜厚は３０ｎｍ以上である。

[0094] 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の材料が、Ｒｕ及びＶを含む場合、ＲｕとＶの組成比（Ｒｕ：Ｖ）は、２０：１～１：２０あることが好ましい。

[0095] 位相シフト膜４の相対反射率が６％以上の場合、Ｒｕの原子比率を１としたときＶが２０以下であり、膜厚は５５ｎｍ以下である。位相シフト膜４の

相対反射率が１５％以上の場合、Ｒｕの原子比率を２としたときＶが７以下であり、膜厚は４７ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が２５％以下の場合、Ｖの原子比率を９としたときＲｕが１１以下であり、膜厚は３７ｎｍ以上である。位相シフト膜４の相対反射率が４０％以下の場合、Ｖの原子比を１としたときのＲｕが２０以下であり、膜厚は３０ｎｍ以上である。

[0096] 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の材料が、ＲｕとＧｅを含む場合、ＲｕとＧｅの組成比（Ｒｕ：Ｇｅ）は、２０：１～１：１であることが好ましい。

[0097] 位相シフト膜４の相対反射率が６％以上（絶対反射率は４％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を１としたときＧｅが１以下であり、膜厚は６６ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が１５％以上（絶対反射率は１０％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を７としたときＧｅが３以下であり、膜厚は４６ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が２５％以下（絶対反射率は１７％以下）の場合、Ｇｅの原子比率を１としたときＲｕが５以下であり、膜厚は３８ｎｍ以上である。位相シフト膜４の相対反射率が４０％以下（絶対反射率は２７％以下）の場合、Ｇｅの原子比を１としたときのＲｕが２０以下であり、膜厚は３１ｎｍ以上である。

[0098] 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の材料が、Ｒｕ及びＮｂを含む場合、ＲｕとＮｂの組成比（Ｒｕ：Ｎｂ）は、２０：１～５：１であることが好ましい。

[0099] 位相シフト膜４の相対反射率が１５％以上（絶対反射率が１０％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を２０としたときＮｂが１以上であり、膜厚は３０ｎｍ以上である。位相シフト膜４の相対反射率が４０％以下（絶対反射率は２７％以下）の場合、Ｎｂの原子比を１としたときのＲｕが５以上であり、膜厚は３２ｎｍ以下である。

[0100] 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の材料が、Ｒｕ及びＭｏを含む場合、ＲｕとＭｏの組成比（Ｒｕ：Ｍｏ）は、２０：１～

４：１であることが好ましい。

[0101] 位相シフト膜４の相対反射率が１５％以上（絶対反射率は１０％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を２０としたときＭｏが１以上であり、膜厚は３０ｎｍ以上である。位相シフト膜４の相対反射率が４０％以下（絶対反射率は２７％以下）の場合、Ｍｏの原子比を１としたときのＲｕが４以上であり、膜厚は３３ｎｍ以下である。

[0102] 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の材料が、Ｒｕ及びＳｎを含む場合、ＲｕとＳｎの組成比（Ｒｕ：Ｓｎ）は、２０：１～３：２であることが好ましい。

[0103] 位相シフト膜４の相対反射率が６％以上（絶対反射率は４％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を３としたときＳｎが２以下であり、膜厚は３９ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が１５％以上（絶対反射率は１０％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を４としたときＳｎが１以下であり、膜厚は３３ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が２５％以下（絶対反射率は１７％以下）の場合、Ｓｎの原子比率を２としたときＲｕが２３以下であり、膜厚は３１ｎｍ以上である。位相シフト膜４の相対反射率が４０％以下（絶対反射率は２７％以下）の場合、Ｓｎの原子比を１としたときのＲｕが２０以下であり、膜厚は３０ｎｍ以上である。

[0104] 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の材料が、Ｒｕ及びＴｅを含む場合、ＲｕとＴｅの組成比（Ｒｕ：Ｔｅ）は、２０：１～３：１であることが好ましい。

[0105] 位相シフト膜４の相対反射率が６％以上（絶対反射率は４％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を３としたときＴｅが１以下であり、膜厚は４０ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が１５％以上（絶対反射率は１０％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を８としたときＴｅが１以下であり、膜厚は３３ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が２５％以下（絶対反射率は１７％以下）の場合、Ｔｅの原子比率を１としたときＲｕが１５以下であり、膜厚は３１ｎｍ以上である。位相シフト膜４の相対反射率が４０％以下

（絶対反射率は２７％以下）の場合、Ｔｅの原子比を１としたときのＲｕが２０以下であり、膜厚は３０ｎｍ以上である。

[0106] 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の材料が、Ｒｕ及びＨｆを含む場合、ＲｕとＨｆの組成比（Ｒｕ：Ｈｆ）は、２０：１～１：２であることが好ましい。

[0107] 位相シフト膜４の相対反射率が６％以上（絶対反射率は４％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を１としたときＨｆが２以下であり、膜厚は５８ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が１５％以上（絶対反射率は１０％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を１６としたときＨｆが９以下であり、膜厚は４０ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が２５％以下（絶対反射率は１７％以下）の場合、Ｈｆの原子比率を９としたときＲｕが４１以下であり、膜厚は３２ｎｍ以上である。位相シフト膜４の相対反射率が４０％以下（絶対反射率は２７％以下）の場合、Ｈｆの原子比を１としたときのＲｕが２０以下であり、膜厚は３０ｎｍ以上である。

[0108] 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の材料が、Ｒｕ及びＷを含む場合、ＲｕとＷの組成比（Ｒｕ：Ｗ）は、２０：１～１：２０であることが好ましい。

[0109] 位相シフト膜４の相対反射率が６％以上（絶対反射率が４％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を１としたときＷが２０以下であり、膜厚は４６ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が１５％以上（絶対反射率が１０％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を１７としたときＷが３３以下であり、膜厚は３９ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が２５％以下（絶対反射率は１７％以下）の場合、Ｗの原子比率を７としたときＲｕが１３以下であり、膜厚は３２ｎｍ以上である。位相シフト膜４の相対反射率が４０％以下（絶対反射率は２７％以下）の場合、Ｗの原子比を１としたときのＲｕが２０以下であり、膜厚は３０ｎｍ以上である。

[0110] 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の材料が、Ｒｕ及びＲｅを含む場合、ＲｕとＲｅの組成比（Ｒｕ：Ｒｅ）は、２０：１～

１：２０であることが好ましい。

[0111] 位相シフト膜４の相対反射率が６％以上（絶対反射率は４％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を１としたときＲｅが２０以下であり、膜厚は３８ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が１５％以上（絶対反射率は１０％以上）の場合、Ｒｕの原子比率を９としたときＲｅが１６以下であり、膜厚は３３ｎｍ以下である。位相シフト膜４の相対反射率が２５％以下（絶対反射率は１７％以下）の場合、Ｒｅの原子比率を９としたときＲｕが１６以下であり、膜厚は３２ｎｍ以上である。位相シフト膜４の相対反射率が４０％以下（絶対反射率は２７％以下）の場合、Ｒｅの原子比を１としたときのＲｕが２０以下であり、膜厚は２９ｎｍ以上である。

[0112] 上述のように、Ｒｕと、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｖ、Ｇｅ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｓｎ、Ｔｅ、Ｈｆ、W又はＲｅとの組成（原子比率）が所定の範囲であることにより、薄い膜厚において、高い反射率及び所定の位相差の位相シフト膜４を得ることができる。

[0113] 上記の説明では、主に、二元系の所定のＲｕ系材料について説明したが、三元系の材料（例えば、ＲｕＣｒＮｉ、ＲｕＣｒＣｏ、ＲｕＮｉＣｏ、及びＲｕＣｒW）及び四元系の材料（例えば、ＲｕＣｒＮｉＣｏ、及びＲｕＣｒＣｏW）についても、二元系の所定のＲｕ系材料を同様の性質を有する。そのため、所定のＲｕ系材料として、三元系又は四元系の材料を用いることができる。

[0114] 位相シフト膜４の材料である所定のＲｕ系材料は、屈折率及び消衰係数に大きく影響を与えない範囲で、Ｒｕと、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｖ、Ｇｅ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｓｎ、Ｔｅ、Ｈｆ、W及びＲｅのうち少なくとも１以上の元素と、更にそれ以外の元素を含むことができる。所定のＲｕ系材料は、例えば、窒素（Ｎ）、酸素（Ｏ）、炭素（Ｃ）又はホウ素（Ｂ）等の元素を含むことができる。例えば、所定のＲｕ系材料に、窒素（Ｎ）を添加すると、位相シフト膜４の酸化を抑制することができるので、位相シフト膜４の性質を安定化することができる。また、所定のＲｕ系材料に、窒素（

Ｎ）を添加した場合、スパッタリングの成膜条件によらず、容易に結晶状態をアモルファスにすることが可能である。この場合には、窒素の含有量は、１原子％以上が好ましく、３原子％以上がより好ましい。また、窒素の含有量は、１０原子％以下が好ましい。酸素（Ｏ）、炭素（Ｃ）及びホウ素（Ｂ）等についても、位相シフト膜４の安定化等のために、屈折率及び消衰係数に大きく影響を与えない範囲で、位相シフト膜４の材料に添加することができる。位相シフト膜４の材料が、Ｒｕと、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｖ、Ｇｅ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｓｎ、Ｔｅ、Ｈｆ、W及びＲｅのうち少なくとも１以上の元素と、それ以外の元素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。

[0115] 上述の所定のＲｕ系材料の位相シフト膜４は、ＤＣスパッタリング法及びＲＦスパッタリング法などのマグネトロンスパッタリング法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、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｖ、Ｇｅ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｓｎ、Ｔｅ、Ｈｆ、W及びＲｅのうち少なくとも１以上の元素との合金ターゲットを用いることができる。

[0116] また、ターゲットとして、Ｒｕターゲットと、Ｃｒターゲット、Ｎｉターゲット、Ｃｏターゲット、Ａｌターゲット、Ｓｉターゲット、Ｔｉターゲット、Ｖターゲット、Ｇｅターゲット、Ｎｂターゲット、Ｍｏターゲット、Ｓｎターゲット、Ｔｅターゲット、Ｈｆターゲット、Wターゲット及び／又はＲｅターゲットとを用いることにより、コースパッタリング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が、合金ターゲットと比較して、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、結晶状態をアモルファスにすることができる。

[0117] 位相シフト膜４は、所定のＲｕ系材料の膜のみを含む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。なお、位相シフト膜４が例えば所定のＲｕ系材料膜等の酸素を実質的に含まない単層膜の場合、成膜後の位相シフト膜４が大気中に曝されることによって表層に自然酸化膜が形成される。この場合には、フッ素系ガスで自然酸化膜を除去し、その後、塩素系ガスでエッチングを行うことが好ましい。

[0118] また、ＥＵＶ光は波長が短いため、位相差及び反射率の膜厚依存性が大きい傾向にある。したがって、位相シフト膜４の膜厚変動に対する位相差及び反射率の安定性が求められる。しかしながら、図３に示すように、位相シフト膜４の膜厚に対して、位相差及び反射率は各々振動構造を示している。位相差及び反射率の振動構造が異なるため、位相差及び反射率を同時に安定させる膜厚とすることは困難である。

[0119] そこで、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、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及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。

[0120] 位相シフト膜４を最上層と最上層以外の下層とで形成した場合に、最上層の表面からのＥＵＶ光の反射光を抑制することにより、振動構造をなだらかにして膜厚変動に対して安定な位相差及び反射率を得ることが可能となる。このような最上層の材料としては、位相シフト膜４の下層よりも大きい屈折率を有するケイ素化合物又はタンタル化合物が好ましい。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が挙げられ、好ましくはSiO_2、ＳｉＯＮ及びSi_3N_4が挙げられる

。タンタル化合物としては、Ｔａと、Ｎ、Ｏ、Ｃ、Ｈ及びＢ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、好ましくはＴａ及びＯを含有する材料が挙げられる。最上層の膜厚は、１０ｎｍ以下が好ましく、１～６ｎｍがより好ましく、３～５ｎｍが更に好ましい。下層がＲｕＣｒ膜の場合、例えば、最上層はSiO_2膜、又はTa_2O_5膜とすることができる。

[0121] Ｒｕと、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｖ、Ｎｂ、Ｍｏ、W及びＲｅのうち少なくとも１以上の元素とを含む金属を含む材料である所定のルテニウム（Ｒｕ）系材料の位相シフト膜４は、酸素を含む塩素系ガス、又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。また、Ｒｕと、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｇｅ、Ｓｎ及びＨｆのうち少なくとも１以上の元素とを含む材料である所定のルテニウム（Ｒｕ）系材料の位相シフト膜４は、酸素を含まない塩素系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。塩素系ガスとしては、Cl_2、$SiCl_4$、$CHCl_3$、CCl_4、及びBCl_3等を用いることができる。これらのエッチングガスは、必要に応じて、Ｈｅ及び／又はＡｒなどの不活性ガスを含むことができる。

[0122] 更に、Ｒｕと、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｓｎ、Ｔｅ、Ｈｆ、W及びＲｅのうち少なくとも１以上の元素とを含む金属である所定のルテニウム（Ｒｕ）系材料の位相シフト膜４は、フッ素系ガスによるドライエッチングが可能である。フッ素系ガスとしては、CF_4、CHF_3、C_2F_6、C_3F_6、C_4F_6、C_4F_8、CH_2F_2、C_3F_8、及び／又はSF_6等を用いることができる。これらのエッチングガスは、単独で用いても良いが、上記フッ素系ガスより選択される２種以上の混合ガスであっても良い。また、必要に応じて、Ｈｅ及び／又はＡｒなどの不活性ガスや、O_2ガスを含むことができる。

[0123] ＜＜エッチングマスク膜＞＞

位相シフト膜４の上に、又は位相シフト膜４の表面に接して、エッチングマスク膜を形成することができる。エッチングマスク膜の材料としては、エッチングマスク膜に対する位相シフト膜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。

[0124] Ｒｕと、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｖ、Ｎｂ、Ｍｏ、W及びＲｅのうち少なくとも１以上の元素とを含む金属を含む材料である所定のルテニウム（Ｒｕ）系材料の位相シフト膜４は、酸素を含む塩素系ガス、又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に対する所定のルテニウム（Ｒｕ）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、ケイ素若しくはケイ素化合物の材料、又はタンタル（Ｔａ）系材料を用いることができる。

[0125] エッチングマスク膜に用いることの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。金属ケイ素化合物としては、金属及び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が挙げられる。

[0126] エッチングマスク膜として用いることのできるタンタル（Ｔａ）系材料として、タンタル（Ｔａ）に、酸素（Ｏ）、窒素（Ｎ）、炭素（Ｃ）、ホウ素（Ｂ）及び水素（Ｈ）から選らばれる１以上の元素を含有する材料を挙げることができる。これらの中でも、エッチングマスク膜の材料として、タンタル（Ｔａ）及び酸素（Ｏ）を含有する材料を用いることが特に好ましい。このような材料の具体例としては、酸化タンタル（ＴａＯ）、酸化窒化タンタル（ＴａＯＮ）、ホウ化酸化タンタル（ＴａＢＯ）、及びホウ化酸化窒化タンタル（ＴａＢＯＮ）等が挙げられる。

[0127] また、Ｒｕと、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｇｅ、Ｓｎ及びＨｆのうち少なくとも１以上の元素とを含む材料である所定のルテニウム（Ｒｕ）系材料の位相シフト膜４は、酸素を含まない塩素系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に対する所定のルテニウム（Ｒｕ）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、ケイ素若しくはケイ素化合物の材料を用いることができる。ケイ素系化合物としては、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。金属ケイ素化合物としては、金属及び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が挙げられる。

[0128] 更に、Ｒｕと、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｓｎ、Ｔｅ、Ｈｆ、Ｗ及びＲｅのうち少なくとも１以上の元素とを含む金属である所定のルテニウム（Ｒｕ）系材料の位相シフト膜４は、フッ素系ガスによるドライエッチングが可能である。

[0129] また、位相シフト膜４が複数層からなる場合であって、位相シフト膜４の最上層をフッ素系ガスによりエッチングする場合には、エッチングマスク膜の材料として、クロム又は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。

[0130] エッチングマスク膜の膜厚は、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、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。

[0131] ＜＜裏面導電膜５＞＞

基板１の第２主面（裏面）側（多層反射膜２形成面の反対側）には、一般的に、静電チャック用の裏面導電膜５が形成される。静電チャック用の裏面導電膜５に求められる電気的特性（シート抵抗）は通常１００Ω／□（Ω／S

quare）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及び合金のターゲットを使用して形成することができる。

[0132] 裏面導電膜５のクロム（Ｃｒ）を含む材料は、Ｃｒを含有し、更にホウ素、窒素、酸素、及び炭素から選択した少なくとも一つを含有したＣｒ化合物であることが好ましい。Ｃｒ化合物としては、例えば、ＣｒＮ、ＣｒＯＮ、ＣｒＣＮ、ＣｒＣＯ、ＣｒＣＯＮ、ＣｒＢＮ、ＣｒＢＯＮ、ＣｒＢＣＮ及びＣｒＢＯＣＮなどを挙げることができる。

[0133] 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、又はこれらのいずれかにホウ素、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。

[0134] 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。

[0135] 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裏面導電膜５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。

[0136] 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て、第１主面側に形成された各種膜からの応力とバランスをとって、平坦な反射型マスクブランク１００が得られるように調整されている。

[0137] ＜反射型マスク２００及びその製造方法＞

本実施形態は、上述の反射型マスクブランク１００の位相シフト膜４がパターニングされた位相シフトパターン４ａを有する反射型マスク２００である。位相シフトパターン４ａは、上述の反射型マスクブランク１００の位相シフト膜４を、所定のドライエッチングガス（例えば、塩素系ガスと酸素ガスとを含むドライエッチングガス）によって、位相シフト膜４をパターニングすることにより、形成することができる。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が形成されていない部分）とは所定の位相差（例えば１８０度）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、塩素系ガス及び酸素ガス、塩素系ガス、並びにフッ素系ガス及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を設け、エッチングマスク膜パターンをマスクにして、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４ａを形成しても構わない。

[0138] 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。

[0139] 反射型マスクブランク１００を準備して、その第１主面の位相シフト膜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）。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。

[0140] 反射型マスクブランク１００の場合は、このレジストパターン１１ａをマスクとして位相シフト膜４をエッチングして位相シフトパターン４ａを形成し、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することにより、位相シフトパターン４ａ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。

[0141] 位相シフト膜４のエッチングガスは、所定のＲｕ系材料に応じて適宜選定される。例えば、位相シフト膜４の材料が、Ｒｕと、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｖ、Ｎｂ、Ｍｏ、W及びＲｅのうち少なくとも１以上の元素とを含む材料の場合、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、又は酸素ガスが用いられる。保護膜３がケイ素（Ｓｉ）、又はケイ素（Ｓｉ）及び酸素（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がない。

[0142] また、位相シフト膜４の材料が、Ｒｕと、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｇｅ、Ｓｎ及びＨｆのうち少なくとも１以上の元素とを含む材料の場合、位相シフト膜４のエッチングガスとしては、フッ素系ガスや、酸素ガスを含まない塩素系ガスが用いられる。この場合、保護膜３の材料を、ケイ素（Ｓｉ）、ケイ素（Ｓｉ）及び酸素（Ｏ）を含む材料、又はケイ素（Ｓｉ）及び窒素（Ｎ）を含む材料のケイ素系材料、並びにクロム（Ｃｒ）、又はＣｒ（Ｃｒ）と、酸素（Ｏ）、窒素（Ｎ）、炭素（Ｃ）のうち少なくとも１以上の元素を含むクロム系材料から適宜選択することにより、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がない。

[0143] 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２００が得られる。

[0144] ＜半導体装置の製造方法＞

本実施形態は、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。

[0145] 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、半導体基板上に反射型マスク２００上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、シャド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、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。このリソグラフィー工程に加え、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。

[0146] 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。

[0147] ＥＵＶ光源の光は、照明光学系を介して反射型マスク２００垂直面に対して６度から８度傾けた角度で反射型マスク２００に照射される。この入射光に対する反射型マスク２００からの反射光は、入射とは逆方向にかつ入射角度と同じ角度で反射（正反射）し、通常１／４の縮小比を持つ反射型投影光学系に導かれ、ウエハステージ上に載置されたウエハ（半導体基板）上のレジストへの露光が行われる。この間、少なくともＥＵＶ光が通る場所は真空排気される。また、この露光にあたっては、マスクステージとウエハステージを縮小投影光学系の縮小比に応じた速度で同期させてスキャンし、スリットを介して露光を行うスキャン露光が主流となっている。この露光済レジスト膜を現像することによって、半導体基板上にレジストパターンを形成する

ことができる。本実施形態では、シャドーイング効果の小さな薄膜で、しかも側壁ラフネスの少ない高精度な位相シフトパターン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。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。

[0148] 本実施形態の半導体装置の製造方法によれば、位相シフト膜４の膜厚を薄くすることができて、シャドーイング効果を低減でき、且つ微細で高精度な位相シフトパターン４ａを、側壁ラフネスの少ない安定した断面形状で形成することができる反射型マスク２００を、半導体装置の製造のために用いることができる。そのため、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

[0149] 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。

[0150] ［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。

[0151] 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、位相シフト膜４とを有する。実施例１の位相シフト膜４はＲｕＣｒを含む材料からなる。そして、図２（ａ）に示されるように、位相シフト膜４上にレジスト膜１１を形成する。

[0152] 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。

[0153] 第１主面及び第２主面の両主表面が研磨された６０２５サイズ（約１５２ｍｍ×１５２ｍｍ×６．３５ｍｍ）の低熱膨張ガラス基板であるSiO_2－Ｔ

ｉＯ$_2$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。

[0154] ＳｉＯ$_2$－ＴｉＯ$_2$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。

[0155] 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。先ず、Ｓｉ膜を４．２ｎｍの膜厚で成膜し、続いて、Ｍｏ膜を２．８ｎｍの膜厚で成膜した。これを１周期とし、同様にして４０周期積層し、最後にＳｉ膜を４．０ｎｍの膜厚で成膜し、多層反射膜２を形成した。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。

[0156] 引き続き、Ａｒガス雰囲気中で、ＳｉＯ$_2$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ＳｉＯ$_2$膜からなる保護膜３を２．５ｎｍの膜厚で成膜した。

[0157] 次に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＲｕＣｒ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＣｒ膜は、ＲｕＣｒターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気で、４５．０ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＣｒ膜の含有比率（原子比）は、Ｒｕ：Ｃｒ＝７：９３であった。ＲｕＣｒ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、ＲｕＣｒ膜はアモル

ファス構造であった。

[0158] 上記のように形成した実施例１のＲｕＣｒ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。

ＲｕＣｒ膜：ｎ＝０．９２９、ｋ＝０．０３７

[0159] 上記のＲｕＣｒ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は６％（絶対反射率は４％）であった。また、位相シフト膜４の膜厚は４５．０ｎｍ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１８０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約３１％薄くすることができた。

[0160] 次に、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を製造した。

[0161] 前述のように、反射型マスクブランク１００の位相シフト膜４の上に、レジスト膜１１を１００ｎｍ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、ＲｕＣｒ膜（位相シフト膜４）のドライエッチングを、Cl_2ガスとO_2ガスの混合ガス（ガス流量比Cl_2：O_2＝４：１）を用いて行うことで、位相シフトパターン４ａを形成した（図２（ｃ））。

[0162] 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。

[0163] 実施例１の反射型マスク２００では、位相シフト膜４がＲｕＣｒ材料であるため、Cl_2ガスとO_2ガスの混合ガスでの加工性が良く、高い精度で位相シフトパターン４ａを形成することができた。また、位相シフトパターン４ａの膜厚は４５．０ｎｍであり、従来のＴａ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、比較例１と比べて、シャドーイング効果を低減することができた。

[0164] また、実施例１で作成した反射型マスク２００は、位相シフトパターン４ａの側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していることから、転写形成されたレジストパターンのＬＥＲや寸法面内バラつきが少ない、高い転写精度を持つものであった。加えて、前述のように、位相シフト面の相対反射率（保護膜付き多層反射膜面の反射率に対する反射率）は６％（絶対反射率は４％）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。

[0165] 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。

[0166] ［実施例２］

実施例２は、位相シフト膜４の材料をＲｕＮｉ膜とし、１８０度の位相差となるように膜厚を調節した場合の実施例であって、それ以外は実施例１と同じである。

[0167] 即ち、実施例２では、SiO_2膜からなる保護膜３の上に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＲｕＮｉ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＮｉ膜は、ＲｕＮｉターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気で、３８．２ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＮｉ膜の含有比率（原子比）は、Ｒｕ：Ｎｉ＝４５：５５であった。ＲｕＮｉ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、ＲｕＮｉ膜はアモルファス構造であった。

[0168] 上記のように形成した実施例２のＲｕＮｉ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。

ＲｕＮｉ膜：ｎ＝０．９１７、ｋ＝０．０４５

[0169] 上記のＲｕＮｉ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は６％（絶対反射率は４％）であった。また、位相シフト膜４の膜厚は３８．２ｎｍ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１８０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約４１％薄くすることができた。

[0170] 次に、実施例１と同様に、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を製造した。

[0171] 実施例２の反射型マスク２００では、位相シフト膜４がＲｕＮｉ材料であるため、Cl_2ガスとO_2ガスの混合ガスでの加工性が良く、高い精度で位相シフトパターン４ａを形成することができた。また、位相シフトパターン４ａの膜厚は３８．２ｎｍであり、従来のＴａ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、比較例１と比べて、シャドーイング効果を低減することができた。

[0172] また、実施例２で作成した反射型マスク２００は、位相シフトパターン４ａの側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していることから、転写形成されたレジストパターンのＬＥＲや寸法面内バラつきが少ない、高い転写精度を持つものであった。加えて、前述のように、位相シフト面の相対反射率は６％（絶対反射率が４％）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。

[0173] 実施例１の場合と同様に、実施例２で作製した反射型マスク２００を用いて、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。

[0174] ［実施例３］

実施例３は、位相シフト膜４の材料をＲｕＣｏ膜とし、１８０度の位相差となるように膜厚を調節した場合の実施例であって、それ以外は実施例１と同じである。

[0175] 即ち、実施例３では、SiO_2膜からなる保護膜３の上に、ＤＣマグネトロ

ンスパッタリング法により、ＲｕＣｏ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＣｏ膜は、ＲｕＣｏターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気で、３７．９ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＣｏ膜の含有比率（原子比）は、Ｒｕ：Ｃｏ＝３６：６４であった。ＲｕＣｏ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、ＲｕＣｏ膜はアモルファス構造であった。

[0176] 上記のように形成した実施例３のＲｕＣｏ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。

ＲｕＣｏ膜：ｎ＝０．９１４、ｋ＝０．０４６

[0177] 上記のＲｕＣｏ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は６％（絶対反射率は４％）であった。また、位相シフト膜４の膜厚は３７．９ｎｍ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１８０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約４２％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。

[0178] 次に、実施例１と同様に、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を製造した。

[0179] 実施例３の反射型マスク２００では、位相シフト膜４がＲｕＣｏ材料であるため、Cl_2ガスとO_2ガスの混合ガスでの加工性が良く、高い精度で位相シフトパターン４ａを形成することができた。また、位相シフトパターン４ａの膜厚は３７．９ｎｍであり、従来のＴａ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、比較例１と比べて、シャドーイング効果を低減することができた。

[0180] また、実施例３で作成した反射型マスク２００は、位相シフトパターン４ａの側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していることから、転写形成されたレジストパターンのＬＥＲや寸法面内バラつきが少ない、高い転写精度を持つものであった。加えて、前述のように、位相シフト面の相対反射率は６％（絶対反射率が４％）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。

[0181] 実施例１の場合と同様に、実施例３で作製した反射型マスク２００を用いて、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。

[0182] ［実施例４］

実施例４は、位相シフト膜４の相対反射率を１５％（絶対反射率を１０％）になるようにし、１８０度の位相差となるように膜厚を調節した場合の実施例であって、それ以外は、材料（ＲｕＣｒ膜）も含め、実施例１と同様である。

[0183] 即ち、実施例４では、SiO_2膜からなる保護膜３の上に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＲｕＣｒ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＣｒ膜は、ＲｕＣｒターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気で、３７．９ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＣｒ膜の含有比率（原子比）は、Ｒｕ：Ｃｒ＝３９：６１であった。ＲｕＣｒ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、ＲｕＣｒ膜はアモルファス構造であった。

[0184] 上記のように形成した実施例４のＲｕＣｒ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。

ＲｕＣｒ膜：ｎ＝０．９１３、ｋ＝０．０３０

[0185] 上記のＲｕＣｒ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は１５％（絶対反射率は１０％）であった。また、位相シフト膜４の膜厚は３７．９ｎｍ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１８０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約４２％薄くすることができた。

[0186] 次に、実施例１と同様に、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を製造した。

[0187] 実施例４の反射型マスク２００では、位相シフト膜４がＲｕＣｒ材料であるため、Cl_2ガスとO_2ガスの混合ガスでの加工性が良く、高い精度で位相シフトパターン４ａを形成することができた。また、位相シフトパターン４ａの膜厚は３７．９ｎｍであり、従来のＴａ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、実施例１よりもシャドーイング効果を低減することができた。

[0188] また、実施例４で作成した反射型マスク２００は、位相シフトパターン４ａの側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していることから、転写形成されたレジストパターンのＬＥＲや寸法面内バラつきが少ない、高い転写精度を持つものであった。加えて、前述のように、位相シフト面の相対反射率は１５％（絶対反射率が１０％）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。

[0189] 実施例１の場合と同様に、実施例４で作製した反射型マスク２００を用いて、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。その際、位相シフト面の反射率が１５％であるため、実施例１よりもスループットを上げることができた。

[0190] ［実施例５］

実施例５は、位相シフト膜４の材料をＲｕＮｉ膜とし、位相シフト膜４の相対反射率を１５％（絶対反射率は１０％）になるようにし、１８０度の位相差となるように膜厚を調節した場合の実施例であって、それ以外は実施例１と同じである。

[0191] 即ち、実施例５では、SiO_2膜からなる保護膜３の上に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＲｕＮｉ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＮｉ膜は、ＲｕＮｉターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気で、３２．２ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＮｉ膜の含有比率（原子比）は、Ｒｕ：Ｎｉ＝６７：３３であった。ＲｕＮｉ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、ＲｕＮｉ膜はアモルファス構造であった。

[0192] 上記のように形成した実施例５のＲｕＮｉ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。

ＲｕＮｉ膜：ｎ＝０．９０４、ｋ＝０．０３３

[0193] 上記のＲｕＮｉ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は１５％（絶対反射率は１０％）であった。また、位相シフト膜４

の膜厚は３２．２ｎｍ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１８０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約５０％薄くすることができた。

[0194] 次に、実施例１と同様に、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を製造した。

[0195] 実施例５の反射型マスク２００では、位相シフト膜４がＲｕＮｉ材料であるため、Cl_2ガスとO_2ガスの混合ガスでの加工性が良く、高い精度で位相シフトパターン４ａを形成することができた。また、位相シフトパターン４ａの膜厚は３２．２ｎｍであり、従来のＴａ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、実施例２よりもシャドーイング効果を低減することができた。

[0196] また、実施例５で作成した反射型マスク２００は、位相シフトパターン４ａの側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していることから、転写形成されたレジストパターンのＬＥＲや寸法面内バラつきが少ない、高い転写精度を持つものであった。加えて、前述のように、位相シフト面の相対反射率は１５％（絶対反射率が１０％）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。

[0197] 実施例１の場合と同様に、実施例５で作製した反射型マスク２００を用いて、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。その際、位相シフト面の相対反射率が１５％（絶対反射率が１０％）であるため、実施例２よりもスループットを上げることができた。

[0198] ［実施例６］

実施例６は、位相シフト膜４の材料をＲｕＣｏ膜とし、位相シフト膜４の相対反射率を１５％（絶対反射率は１０％）になるようにし、１８０度の位相差となるように膜厚を調節した場合の実施例であって、それ以外は実施例１と同じである。

[0199] 即ち、実施例６では、SiO_2膜からなる保護膜３の上に、ＤＣマグネトロ

ンスパッタリング法により、ＲｕＣｏ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＣｏ膜は、ＲｕＣｏターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気で、３１．９ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＣｏ膜の含有比率（原子比）は、Ｒｕ：Ｃｏ＝６１：３９であった。ＲｕＣｏ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、ＲｕＣｏ膜はアモルファス構造であった。

[0200] 上記のように形成した実施例６のＲｕＣｏ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。

ＲｕＣｏ膜：ｎ＝０．９０２、ｋ＝０．０３４

[0201] 上記のＲｕＣｏ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は１５％（絶対反射率は１０％）であった。また、位相シフト膜４の膜厚は３１．９ｎｍ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１８０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約５１％薄くすることができた。

[0202] 次に、実施例１と同様に、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を製造した。

[0203] 実施例６の反射型マスク２００では、位相シフト膜４がＲｕＣｏ材料であるため、Cl_2ガスとO_2ガスの混合ガスでの加工性が良く、高い精度で位相シフトパターン４ａを形成することができた。また、位相シフトパターン４ａの膜厚は３１．９ｎｍであり、従来のＴａ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、実施例３よりもシャドーイング効果を低減することができた。

[0204] また、実施例６で作成した反射型マスク２００は、位相シフトパターン４ａの側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していることから、転写形成されたレジストパターンのＬＥＲや寸法面内バラつきが少ない、高い転写精度を持つものであった。加えて、前述のように、位相シフト面の相対反射率は１５％（絶対反射率が１０％）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。

[0205] 実施例１の場合と同様に、実施例６で作製した反射型マスク２００を用いて、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。その際、位相シフト面の相対反射率が１５％（絶対反射率は１０％）であるため、実施例３よりもスループットを上げることができた。

[0206] ［実施例７］

実施例７は、位相シフト膜４の相対反射率を２０％（絶対反射率は１３．３％）になるようにし、１８０度の位相差となるように膜厚を調節した場合の実施例であって、それ以外は、材料（ＲｕＣｒ膜）も含め、実施例１と同様である。

[0207] 即ち、実施例７では、SiO_2膜からなる保護膜３の上に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＲｕＣｒ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＣｒ膜は、ＲｕＣｒターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気で、３２．６ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＣｒ膜の含有比率（原子比）は、Ｒｕ：Ｃｒ＝５６：４４であった。ＲｕＣｒ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、ＲｕＣｒ膜はアモルファス構造であった。

[0208] 上記のように形成した実施例７のＲｕＣｒ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。

ＲｕＣｒ膜：ｎ＝０．９０５、ｋ＝０．０２６

[0209] 上記のＲｕＣｒ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は２０％（絶対反射率は１３．３％）であった。また、位相シフト膜４の膜厚は３２．６ｎｍ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１８０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約５０％薄くすることができた。

[0210] 次に、実施例１と同様に、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を製造した。

[0211] 実施例７の反射型マスク２００では、位相シフト膜４がＲｕＣｒ材料であるため、Cl_2ガスとO_2ガスの混合ガスでの加工性が良く、高い精度で位相

シフトパターン４ａを形成することができた。また、位相シフトパターン４ａの膜厚は３２．６ｎｍであり、従来のＴａ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、実施例４よりもシャドーイング効果を低減することができた。

[0212] また、実施例７で作成した反射型マスク２００は、位相シフトパターン４ａの側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していることから、転写形成されたレジストパターンのＬＥＲや寸法面内バラつきが少ない、高い転写精度を持つものであった。加えて、前述のように、位相シフト面の相対反射率は２０％（絶対反射率が１３．３％）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。

[0213] 実施例１の場合と同様に、実施例７で作製した反射型マスク２００を用いて、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。その際、位相シフト面の相対反射率が２０％（絶対反射率は１３．３％）であるため、実施例４よりもスループットを上げることができた。

[0214] ［実施例８］

実施例８は、位相シフト膜４の材料をＲｕＮｉ膜とし、位相シフト膜４の相対反射率を２０％（絶対反射率は１３．３％）になるようにし、１８０度の位相差となるように膜厚を調節した場合の実施例であって、それ以外は実施例１と同じである。

[0215] 即ち、実施例８では、SiO_2膜からなる保護膜３の上に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＲｕＮｉ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＮｉ膜は、ＲｕＮｉターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気で、３１．８ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＮｉ膜の含有比率（原子比）は、Ｒｕ：Ｎｉ＝７３：２７であった。ＲｕＮｉ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、ＲｕＮｉ膜はアモルファス構造であった。

[0216] 上記のように形成した実施例８のＲｕＮｉ膜の波長１３．５ｎｍにおける屈折率ｎ、消衰係数（複素屈折率の虚部）ｋは、それぞれ以下の通りであった。

ＲｕＮｉ膜：ｎ＝０．９００、ｋ＝０．０３０

[0217] 上記のＲｕＮｉ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は２０％（絶対反射率は１３．３％）であった。また、位相シフト膜４の膜厚は３１．８ｎｍ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１８０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約５１％薄くすることができた。

[0218] 次に、実施例１と同様に、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を製造した。

[0219] 実施例８の反射型マスク２００では、位相シフト膜４がＲｕＮｉ材料であるため、Cl_2ガスとO_2ガスの混合ガスでの加工性が良く、高い精度で位相シフトパターン４ａを形成することができた。また、位相シフトパターン４ａの膜厚は３１．８ｎｍであり、従来のＴａ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、実施例５と同程度にシャドーイング効果を低減することができた。

[0220] また、実施例８で作成した反射型マスク２００は、位相シフトパターン４ａの側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していることから、転写形成されたレジストパターンのＬＥＲや寸法面内バラつきが少ない、高い転写精度を持つものであった。加えて、前述のように、位相シフト面の相対反射率は２０％（絶対反射率は１３．３％）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。

[0221] 実施例１の場合と同様に、実施例８で作製した反射型マスク２００を用いて、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。その際、位相シフト面の相対反射率が２０％（絶対反射率は１３．３％）であるため、実施例５よりもスループットを上げることができた。

[0222] ［実施例９］

実施例９は、位相シフト膜４の材料をＲｕＣｏ膜とし、位相シフト膜４の相対反射率を２０％（絶対反射率は１３．３％）になるようにし、１８０度

の位相差となるように膜厚を調節した場合の実施例であって、それ以外は実施例１と同じである。

[0223] 即ち、実施例９では、ＳｉＯ$_2$膜からなる保護膜３の上に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＲｕＣｏ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＣｏ膜は、ＲｕＣｏターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気で、３１．６ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＣｏ膜の含有比率（原子比）は、Ｒｕ：Ｃｏ＝６９：３１であった。ＲｕＣｏ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、ＲｕＣｏ膜はアモルファス構造であった。

[0224] 上記のように形成した実施例９のＲｕＣｏ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。

ＲｕＣｏ膜：ｎ＝０．８９９、ｋ＝０．０３０

[0225] 上記のＲｕＣｏ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は２０％（絶対反射率は１３．３％）であった。また、位相シフト膜４の膜厚は３１．６ｎｍ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１８０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約５１％薄くすることができた。

[0226] 次に、実施例１と同様に、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を製造した。

[0227] 実施例９の反射型マスク２００では、位相シフト膜４がＲｕＣｏ材料であるため、Ｃｌ$_2$ガスとＯ$_2$ガスの混合ガスでの加工性が良く、高い精度で位相シフトパターン４ａを形成することができた。また、位相シフトパターン４ａの膜厚は３１．６ｎｍであり、従来のＴａ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、実施例６と同程度にシャドーイング効果を低減することができた。

[0228] また、実施例９で作成した反射型マスク２００は、位相シフトパターン４ａの側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していることから、転写形成されたレジストパターンのＬＥＲや寸法面内バラつきが少ない、高い転写精度

を持つものであった。加えて、前述のように、位相シフト面の相対反射率は２０％（絶対反射率は１３．３％）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。

[0229] 実施例１の場合と同様に、実施例９で作製した反射型マスク２００を用いて、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。その際、位相シフト面の相対反射率が２０％（絶対反射率は１３．３％）であるため、実施例６よりもスループットを上げることができた。

[0230] ［実施例１０］

実施例１０は、位相シフト膜４の材料をＲｕＮｂ膜とし、１８０度の位相差となるように膜厚を調節した場合の実施例であって、それ以外は実施例１と同じである。即ち、SiO_2膜からなる保護膜３が形成された多層反射膜付き基板上に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＲｕＮｂ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＮｂ膜は、ＲｕＮｂターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気で、３０．３ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＮｂ膜の含有比率（原子比）は、Ｒｕ：Ｎｂ＝２０：１であった。ＲｕＮｂ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、ＲｕＮｂ膜はアモルファス構造であった。

[0231] 上記のように形成した実施例１０のＲｕＮｂ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。

ＲｕＮｂ膜：ｎ＝０．８８８、ｋ＝０．０１７

[0232] 上記のＲｕＮｂ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は３９．７％（絶対反射率は２６．５％）であった。また、位相シフト膜４の膜厚は３０．３ｎｍ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１８０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約５３％薄くすることができた。

[0233] 次に、実施例１と同様の条件にて、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を製造した。実施例１０の反射型マスク２００で

は、位相シフト膜４がＲｕＮｂ材料であるため、Cl_2ガスとO_2ガスの混合ガスでの加工性が良く、高い精度で位相シフトパターン４ａを形成することができた。また、位相シフトパターン４ａの膜厚は３０．３ｎｍであり、従来のＴａ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、比較例１と比べて、シャドーイング効果を低減することができた。

[0234] また、実施例１０で作成した反射型マスク２００は、位相シフトパターン４ａの側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していることから、転写形成されたレジストパターンのＬＥＲや寸法面内バラつきが少ない、高い転写精度を持つものであった。加えて、前述のように、位相シフト面の相対反射率は３９．７％（絶対反射率は２６．５％）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。

[0235] 実施例１の場合と同様に、実施例１０で作製した反射型マスク２００を用いて、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。

[0236] ［実施例１１］

実施例１１は、位相シフト膜４の材料をＲｕＶ膜とし、１８０度の位相差となるように膜厚を調節した場合の実施例であって、それ以外は実施例１と同じである。即ち、SiO_2膜からなる保護膜３が形成された多層反射膜付き基板上に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＲｕＶ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＶ膜は、ＲｕＶターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気で、３９．７ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＶ膜の含有比率（原子比）は、Ｒｕ：Ｖ＝４０：６０であった。ＲｕＶ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、ＲｕＶ膜はアモルファス構造であった。

[0237] 上記のように形成した実施例１０のＲｕＶ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。

ＲｕＶ膜：ｎ＝０．９２１、ｋ＝０．０２２

[0238] 上記のＲｕＶ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は１８．８％（絶対反射率は１２．５％）であった。また、位相シフ

ト膜４の膜厚は３９．７ｎｍ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１８０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約３９％薄くすることができた。

[0239] 次に、実施例１と同様の条件にて、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を製造した。実施例１１の反射型マスク２００では、位相シフト膜４がＲｕＶ材料であるため、Cl_2ガスとO_2ガスの混合ガスでの加工性が良く、高い精度で位相シフトパターン４ａを形成することができた。また、位相シフトパターン４ａの膜厚は３９．７ｎｍであり、従来のＴａ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、比較例１と比べて、シャドーイング効果を低減することができた。

[0240] また、実施例１１で作成した反射型マスク２００は、位相シフトパターン４ａの側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していることから、転写形成されたレジストパターンのＬＥＲや寸法面内バラつきが少ない、高い転写精度を持つものであった。加えて、前述のように、位相シフト面の相対反射率は１８．８％（絶対反射率は１２．５％）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。

[0241] 実施例１の場合と同様に、実施例１１で作製した反射型マスク２００を用いて、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。

[0242] ［実施例１２］

実施例１２は、位相シフト膜４の材料をＲｕＨｆ膜とし、１８０度の位相差となるように膜厚を調節した場合の実施例であって、それ以外は実施例１と同じである。即ち、SiO_2膜からなる保護膜３が形成された多層反射膜付き基板上に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＲｕＨｆ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＨｆ膜は、ＲｕＨｆターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気で、４５．２ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＨｆ膜の含有比率（原子比）は、Ｒｕ：Ｈｆ＝５６：４４であった。ＲｕＨｆ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、ＲｕＨｆ膜は

アモルファス構造であった。

[0243] 上記のように形成した実施例１２のＲｕＨｆ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。

ＲｕＨｆ膜：ｎ＝０．９２８、ｋ＝０．０２７

[0244] 上記のＲｕＨｆ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は１２．３％（絶対反射率は８．２％）であった。また、位相シフト膜４の膜厚は４５．２ｎｍ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１８０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約３０％薄くすることができた。

[0245] 次に、実施例１とドライエッチングガスをCl_2ガスに変えた以外は実施例１と同様の条件にて、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を製造した。実施例１１の反射型マスク２００では、位相シフト膜４がＲｕＨｆ材料であるため、ＣｌＣｌ２ガスを使用したが、実施例１と比べてドライエッチング時間が多少長くなったが加工性は良く、高い精度で位相シフトパターン４ａを形成することができた。また、位相シフトパターン４ａの膜厚は４５．２ｎｍであり、従来のＴａ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、比較例１と比べて、シャドーイング効果を低減することができた。

[0246] また、実施例１２で作成した反射型マスク２００は、位相シフトパターン４ａの側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していることから、転写形成されたレジストパターンのＬＥＲや寸法面内バラつきが少ない、高い転写精度を持つものであった。加えて、前述のように、位相シフト面の相対反射率は１２．３％（絶対反射率が８．２％）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。

[0247] 実施例１の場合と同様に、実施例１２で作製した反射型マスク２００を用いて、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。

[0248] ［実施例１３］

実施例１３は、位相シフト膜４の材料をＲｕＳｎ膜とし、１８０度の位相差となるように膜厚を調節した場合の実施例であって、それ以外は実施例１と同じである。即ち、SiO_2膜からなる保護膜３が形成された多層反射膜付き基板上に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＲｕＳｎ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＳｎ膜は、ＲｕＳｎターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気で、３２．２ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＳｎ膜の含有比率（原子比）は、Ｒｕ：Ｓｎ＝８０：２０であった。ＲｕＳｎ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、ＲｕＳｎ膜はアモルファス構造であった。

[0249] 上記のように形成した実施例１３のＲｕＳｎ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。

ＲｕＳｎ膜：ｎ＝０．９０４、ｋ＝０．０３６

[0250] 上記のＲｕＳｎ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は１２．８％（絶対反射率は８．５％）であった。また、位相シフト膜４の膜厚は３２．２ｎｍ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１８０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約５０％薄くすることができた。

[0251] 次に、実施例１とドライエッチングガスをCl_2ガスに変えた以外は実施例１と同様の条件にて、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を製造した。実施例１３の反射型マスク２００では、位相シフト膜４がＲｕＳｎ材料であるため、Ｃｌ２ガスを使用したが、実施例１と比べてドライエッチング時間が多少長くなったが加工性は良く、高い精度で位相シフトパターン４ａを形成することができた。また、位相シフトパターン４ａの膜厚は３２．２ｎｍであり、従来のＴａ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、比較例１と比べて、シャドーイング効果を低減することができた。

[0252] また、実施例１３で作成した反射型マスク２００は、位相シフトパターン

４ａの側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していることから、転写形成されたレジストパターンのＬＥＲや寸法面内バラつきが少ない、高い転写精度を持つものであった。加えて、前述のように、位相シフト面の相対反射率は１２．８％（絶対反射率が８．５％）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。

[0253] 実施例１の場合と同様に、実施例１３で作製した反射型マスク２００を用いて、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。

[0254] ［実施例１４］

実施例１４は、位相シフト膜４の材料をＲｕＳｉ膜とし、１８０度の位相差となるように膜厚を調節した場合の実施例であって、それ以外は実施例１と同じである。即ち、SiO_2膜からなる保護膜３が形成された多層反射膜付き基板上に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＲｕＳｉ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＳｉ膜は、ＲｕＳｉターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気で、３４．１ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＳｉ膜の含有比率（原子比）は、Ｒｕ：Ｓｉ＝８６：１４であった。ＲｕＳｉ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、ＲｕＳｉ膜はアモルファス構造であった。

[0255] 上記のように形成した実施例１４のＲｕＳｉ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。

ＲｕＳｉ膜：ｎ＝０．９０７、ｋ＝０．０１４

[0256] 上記のＲｕＳｉ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は３４．１％（絶対反射率は２２．７％）であった。また、位相シフト膜４の膜厚は３４．１ｎｍ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１８０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約４８％薄くすることができた。

[0257] 次に、実施例１とドライエッチングガスをCl_2ガスに変えた以外は実施例１と同様の条件にて、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マ

スク２００を製造した。実施例１４の反射型マスク２００では、位相シフト膜４がＲｕＳｉ材料であるため、ＣＩ２ガスを使用したが、実施例１と比べてドライエッチング時間が多少長くなったが加工性は良く、高い精度で位相シフトパターン４ａを形成することができた。また、位相シフトパターン４ａの膜厚は３４．１ｎｍであり、従来のＴａ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、比較例１と比べて、シャドーイング効果を低減することができた。

[0258] また、実施例１４で作成した反射型マスク２００は、位相シフトパターン４ａの側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していることから、転写形成されたレジストパターンのＬＥＲや寸法面内バラつきが少ない、高い転写精度を持つものであった。加えて、前述のように、位相シフト面の相対反射率は３４．１％（絶対反射率は２２．７％）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。

[0259] 実施例１の場合と同様に、実施例１４で作製した反射型マスク２００を用いて、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。

[0260] ［実施例１５］

実施例１５は、位相シフト膜４の材料をＲｕＴｉ膜とし、１８０度の位相差となるように膜厚を調節した場合の実施例であって、それ以外は実施例１と同じである。即ち、SiO_2膜からなる保護膜３が形成された多層反射膜付き基板上に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＲｕＴｉ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＴｉ膜は、ＲｕＴｉターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気で、４５．７ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＴｉ膜の含有比率（原子比）は、Ｒｕ：Ｔｉ＝４０：６０であった。ＲｕＴｉ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、ＲｕＴｉ膜はアモルファス構造であった。

[0261] 上記のように形成した実施例１５のＲｕＴｉ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。

ＲｕＴｉ膜：ｎ＝０．９３０、ｋ＝０．０１５

[0262] 上記のＲｕＴｉ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は２９．０％（絶対反射率は１９．３％）であった。また、位相シフト膜４の膜厚は４５．７ｎｍ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１８０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約３０％薄くすることができた。

[0263] 次に、実施例１とドライエッチングガスをCl_2ガスに変えた以外は実施例１と同様の条件にて、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を製造した。実施例１５の反射型マスク２００では、位相シフト膜４がＲｕＴｉ材料であるため、ＣｌＣｌ２ガスを使用したが、実施例１と比べてドライエッチング時間が多少長くなったが加工性は良く、高い精度で位相シフトパターン４ａを形成することができた。また、位相シフトパターン４ａの膜厚は４５．７ｎｍであり、従来のＴａ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、比較例１と比べて、シャドーイング効果を低減することができた。

[0264] また、実施例１５で作成した反射型マスク２００は、位相シフトパターン４ａの側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していることから、転写形成されたレジストパターンのＬＥＲや寸法面内バラつきが少ない、高い転写精度を持つものであった。加えて、前述のように、位相シフト面の相対反射率は２９．０％（絶対反射率は１９．３％）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。

[0265] 実施例１の場合と同様に、実施例１５で作製した反射型マスク２００を用いて、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。

[0266] ［実施例１６］

実施例１６は、位相シフト膜４の材料をＲｕＶ膜とし、１８０度の位相差となるように膜厚を調節した場合の実施例である。実施例１６の反射型マスクブランク１００は、実施例１の反射型マスクブランク１００において、保護膜３をＣｒＯＣ膜とし、ＲｕＶ膜からなる位相シフト膜４を形成した以外

は、実施例１と同じである。

[0267] 即ち、実施例１６では、実施例１と同様に、SiO_2－TiO_2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を形成し、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、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＣｒＯＣ膜からなる保護膜３を形成した。ＣｒＯＣ膜は、Ｃｒターゲットを用いて、ＡｒガスとＣO_2ガスとＨｅガスの混合ガス雰囲気での反応性スパッタリングにより、２．５ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＣｒＯＣ膜の含有比率（原子比）は、Ｃｒ：Ｏ：Ｃ＝７１：１５：１４であった。

[0268] 次に、保護膜３上に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＲｕＶ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＶ膜は、ＲｕＶターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気で、３３．０ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＶ膜の含有医率（原子比）は、Ｒｕ：Ｖ＝６０：４０であった。ＲｕＶ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、ＲｕＶ膜はアモルファス構造であった。

[0269] 上記のように形成した実施例１６のＲｕＶ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。

ＲｕＶ膜：ｎ＝０．９０６、ｋ＝０．０２４

[0270] 上記のＲｕＶ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は２１．１％（絶対反射率は１４．１％）であった。また、位相シフト膜４の膜厚は３３．０ｎｍ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１８０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約４９％薄くすることができた。

[0271] 次に、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を製造した。

[0272] 先ず、反射型マスクブランク１００の位相シフト膜４の上に、レジスト膜１１を１００ｎｍの厚さで形成した。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。次に、レジストパターン１１ａをマスクにして、ＲｕＶ膜（位相シフト膜４）のドライエッチングを、CF_4ガスとO_2ガスの混合ガス（ガス流量比CF_4：O_2＝１：１）を用いて行うことで、位相シフトパターン４ａを形成した。

[0273] その後、レジストパターン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。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。

[0274] 実施例１６の反射型マスク２００では、位相シフト膜がＲｕＶ材料であるため、フッ素系ガスでの加工性が良く、高い精度で位相シフトパターンを形成することができた。また、位相シフトパターンの膜厚は３３．０ｎｍであり、従来のＴａ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。

[0275] また、実施例１６で作成した反射型マスク２００は、位相シフトパターン４ａの側壁ラフネスが少なく、断面形状も安定していることから、転写形成されたレジストパターンのＬＥＲや寸法面内バラつきが少ない、高い転写精度を持つものであった。加えて、前述のように、位相シフト面の相対反射率（保護膜付き多層反射膜面の反射率に対する反射率）は２１．１％（絶対反射率は１４．１％）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。

[0276] 実施例１６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。

[0277] ［実施例１７］

実施例１７は、位相シフト膜４の相対反射率を２７％（絶対反射率は１８％）になるようにし、２２０度の位相差となるように膜厚を調節した場合の実施例であって、それ以外は、材料（ＲｕＣｒ膜）も含め、実施例１と同様である。

[0278] 即ち、実施例１７では、SiO_2膜からなる保護膜３が形成された多層反射膜付き基板の上に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＲｕＣｒ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＣｒ膜は、ＲｕＣｒターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気で、３８．６ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＣｒ膜の含有比率（原子比）は、Ｒｕ：Ｃｒ＝８５：１５であった。ＲｕＣｒ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、ＲｕＣｒ膜はアモルファス構造であった。

[0279] 上記のように形成した実施例１７のＲｕＣｒ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。

ＲｕＣｒ膜：ｎ＝０．８９５、ｋ＝０．０２０

[0280] 上記のＲｕＣｒ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は２７％（絶対反射率は１８％）であった。また、位相シフト膜４の膜厚は３８．６ｎｍ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２２０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約４１％薄くすることができた。

[0281] 次に、実施例１と同様の条件にて、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を作製した。また、位相シフトパターン４ａの膜厚は３８．６ｎｍであり、従来のＴａ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、比較例１と比べて、シャドーイング効果を低減することができた。また、実施例１７と同じ材料で、相対反射率が２７％（絶対反射率は１８％）、位相差が１８０度となるように調整して作製した反射型マスクと比較して、コントラストが１．３倍向上した。

[0282] 実施例１の場合と同様に、実施例１７で作製した反射型マスク２００を用

いて、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。

[0283] ［実施例１８］

実施例１８は、位相シフト膜４の相対反射率を２０％（絶対反射率は１３．３％）になるようにし、１４０度の位相差となるように膜厚を調節した場合の実施例であって、それ以外は、材料（ＲｕＣｒ膜）も含め、実施例１と同様である。

[0284] 即ち、実施例１８では、SiO_2膜からなる保護膜３が形成された多層反射膜付き基板の上に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＲｕＣｒ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＣｒ膜は、ＲｕＣｒターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気で、３０．４ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＣｒ膜の含有比率（原子比）は、Ｒｕ：Ｃｒ＝６６：３４であった。ＲｕＣｒ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、ＲｕＣｒ膜はアモルファス構造であった。

[0285] 上記のように形成した実施例１８のＲｕＣｒ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。

ＲｕＣｒ膜：ｎ＝０．９１６、ｋ＝０．０３１

[0286] 上記のＲｕＣｒ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は２０％（絶対反射率は１３．３％）であった。また、位相シフト膜４の膜厚は３０．４ｎｍ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１４０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約５３％薄くすることができた。

[0287] 次に、実施例１と同様の条件にて、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を作製した。また、位相シフトパターン４ａの膜厚は３０．４ｎｍであり、従来のＴａ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、比較例１と比べて、シャドーイング効果を低減することができた。また、実施例１８と同じ材料で、相対反射率が２０％（絶対反射率は１３．３％）、位相差が１８０度となるように調整して作製した反射型

マスクと比較して、コントラストが１．５倍向上した。

[0288] 実施例１の場合と同様に、実施例１８で作製した反射型マスク２００を用いて、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。

[0289] ［実施例１９］

実施例１９は、保護膜の膜厚を変更し、位相シフト膜４の材料をＲｕＣｒＮ膜とし、１８０度の位相差となるように膜厚を調節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。

[0290] 即ち、実施例１８では、膜厚が３．２ｎｍのSiO_2膜からなる保護膜３が形成された多層反射膜付き基板の上に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＲｕＣｒＮ膜からなる位相シフト膜４を形成した。ＲｕＣｒＮ膜は、Ｒｕターゲット及びＣｒターゲットを用いて、Ａｒガス及びN_2ガス雰囲気で、３４．６ｎｍの膜厚になるように成膜した。ＲｕＣｒＮ膜の含有比率（原子比）は、Ｒｕ：Ｃｒ：Ｎ＝５５：３８：７であった。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。

[0291] 上記のように形成した実施例１９の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。

ＲｕＣｒ膜：ｎ＝０．９０５、ｋ＝０．０２５

[0292] 上記のＲｕＣｒＮ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける相対反射率は１６％（絶対反射率は１０．７％）であった。また、位相シフト膜４の膜厚は３４．６ｎｍ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１８０度に相当する膜厚である。後述する比較例１におけるＴａＮ膜の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約４７％薄くすることができた。

[0293] 次に、実施例１と同様の条件にて、上記反射型マスクブランク１００を用いて、反射型マスク２００を作製した。また、位相シフトパターン４ａの膜厚は３４．６ｎｍであり、従来のＴａ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、比較例１と比べて、シャドーイング効果を低減することができた。

[0294] 実施例１の場合と同様に、実施例１９で作製した反射型マスク２００を用いて、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。

[0295] ［比較例１］

比較例１では、保護膜３としてＲｕ膜と用い、位相シフト膜４として単層のＴａＮ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、又、実施例１と同様の方法で半導体装置を製造した。

[0296] Ｒｕ膜（保護膜３）は、実施例１のマスクブランク構造の多層反射膜２の上に形成した。このＲｕ膜は、Ｒｕをターゲットに用い、Ａｒガス雰囲気にてイオンビームスパッタリング法によって２．５ｎｍの膜厚で成膜した。単層のＴａＮ膜は、Ｒｕ膜の上に形成した。このＴａＮ膜の形成方法は、Ｔａをターゲットに用い、ＸｅガスとＮ$_2$ガスの混合ガス雰囲気にて反応性スパッタリングを行ってＴａＮ膜を成膜した。ＴａＮ膜の膜厚は６５ｎｍであり、この膜の元素比率は、Ｔａが８８原子％、Ｎが１２原子％である。

[0297] 上記のように形成したＴａＮ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、それぞれ以下であった。

ＴａＮ膜：ｎ＝０．９４９、ｋ＝０．０３２

[0298] 上記の単層のＴａＮ膜からなる位相シフト膜４の波長１３．５ｎｍにおける位相差は１８０度である。多層反射膜２面に対する相対反射率は１．７％であった。また、位相シフト膜４の絶対反射率は１．１％であった。

[0299] その後、実施例１と同様の方法で、レジスト膜１１を単層のＴａＮ膜からなる位相シフト膜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、ＴａＮ単層膜からなる位相シフト膜４を、塩素ガスを用いたドライエッチングして、位相シフトパターン４ａを形成した。レジストパターン１１ａの除去やマスク洗浄なども実施例１と同じ方法で

行い、反射型マスク２００を製造した。

[0300] 位相シフトパターン４ａの膜厚は６５ｎｍ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。加えて、前述のように、位相シフト面の相対反射率は１．７％（絶対反射率が１．１％）であったため、十分な位相シフト効果が得られず、露光裕度や焦点裕度の高いＥＵＶ露光を行うことができなかった。

[0301] 以上述べたように、実施例１～１９の位相シフト膜４の合計膜厚は、比較例１の位相シフト膜４の膜厚６５ｎｍよりも約３０％以上薄くできた。したがって、実施例１～１９の反射型マスク２００では、シャドーイング効果を低減できることが明らかとなった。

符号の説明

[0302] １ 基板

２ 多層反射膜

３ 保護膜

４ 位相シフト膜

４ａ 位相シフトパターン

５ 裏面導電膜

１１ レジスト膜

１１ａ レジストパターン

１００ 反射型マスクブランク

２００ 反射型マスク