(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月7日(07.09.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/159785 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 1/24 (2012.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/007897

(22) 国際出願日： 2018年3月1日(01.03.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2017-039100 2017年3月2日(02.03.2017) JP

(71) 出願人: ＨＯＹＡ株式会社 (**HOYA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目１０番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 池邊 洋平(**IKEBE Yohei**); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目１０番１号 ＨＯＹＡ株式会社内 Tokyo (JP). 堀川 順一(**HORIKAWA Junichi**); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目１０番１号 ＨＯＹＡ株式会社内 Tokyo (JP). 尾上 貴弘(**ONOUE Takahiro**); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目１０番１号 ＨＯＹＡ株式会社内 Tokyo (JP). 片岡 瑞生(**KATAOKA Mizuki**); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目１０番１号 ＨＯＹＡ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 津国，外 (**TSUKUNI & ASSOCIATES** et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町５－３－１ 麹町ビジネスセンター Tokyo (JP).

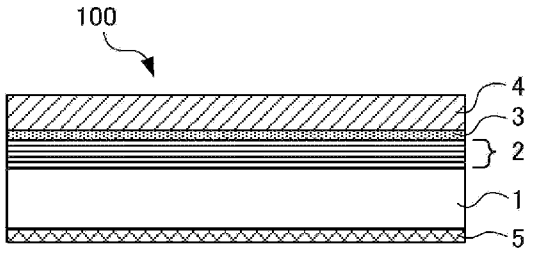
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) **Title:** REFLECTIVE MASK BLANK, REFLECTIVE MASK AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND SEMICONDUCTOR DEVICE PRODUCTION METHOD

(54) 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

[図1]



(57) **Abstract:** Provided are: a reflective mask blank which is capable of reducing a shadowing effect of extreme ultraviolet (EUV) lithography, and which is capable of forming fine patterns; and a reflective mask. As a result, a semiconductor device can be produced with a stable, high transfer accuracy. The reflective mask blank has a multilayer reflective film and an absorbent film which are provided in that order on a substrate. The absorbent film comprises a material including an amorphous metal which includes at least one element from among cobalt (Co) and nickel (Ni).

(57) 要約：ＥＵＶリソグラフィのシャドーイング効果を低減し、微細なパターンを形成することが可能な反射型マスクブランク及び反射型マスクを提供する。このことにより安定して高い転写精度で半導体装置を製造する。 基板上に、多層反射膜及び吸収体膜をこの順で有する反射型マスクブランクであって、前記吸収体膜は、コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）のうち少なくとも１以上の元素を含有するアモルファス金属を含む材料からなる。

WO 2018/159785 A1

［続葉有］

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

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おり、より微細なパターン転写を実現するため、波長が１３．５ｎｍ近傍の極端紫外線（ＥＵＶ：Ｅｘｔｒｅｍｅ　Ｕｌｔｒａ　Ｖｉｏｌｅｔ）を用いたＥＵＶリソグラフィが開発されている。ＥＵＶリソグラフィでは、ＥＵＶ光に対して透明な材料が少ないことから、反射型のマスクが用いられる。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、ＥＵＶ光を十分吸収する比較的厚い吸収体パターンからなるバイナリー型反射マスクと、ＥＵＶ光を光吸収により減光させ、且つ多層反射膜からの反射光に対してほぼ位相が反転（約１８０°の位相反転）した反射光を発生させる比較的薄い吸収体パターンからなる位相シフト型反射マスク（ハーフトーン位相シフト型反射マスク）がある。この位相シフト型反射マスク（ハーフトーン位相シフト型反射マスク）は、透過型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°とすることが主流である。投影光学系の開口数（ＮＡ）の向上とともに８°程度のより斜入射となる角度にする方向で検討が進められている。

[0004] ＥＵＶリソグラフィでは、露光光が斜めから入射されるため、シャドーイング効果と呼ばれる固有の問題がある。シャドーイング効果とは、立体構造を持つ吸収体パターンへ露光光が斜めから入射されることにより影ができ、転写形成されるパターンの寸法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リソグラフィ用の反射型マスク及びこれを作製するためのマスクブランクに関連する技術が特許文献１から特許文献３に開示されている。また、特許文献１には、シャドーイング効果についても、開示されている。従来、ＥＵＶリソグラフィ用の反射型マスクとして位相シフト型反射マスクを用いることで、バイナリー型反射マスクの場合よりも位相シフトパターンの膜厚を比較的薄くして、シャドーイング効果による転写精度の低下の抑制を図っている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１０－０８０６５９号公報

特許文献2：特開２００４－２０７５９３号公報

特許文献3：特開２００４－３９８８４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[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特性性能が上がり、また、集積度向上やチップサイズを低減できる。そのため、ＥＵＶリソグラフィには従来よりも一段高い高精度微細寸法パターン転写性能が求められている。現在では、ｈｐ１６ｎｍ（ｈａｌｆ　ｐｉｔｃｈ　１６ｎｍ）世代対応の超微細高精度パターン形成が要求されている。このような要求に対し、シャドーイング効果を小さくするために、更なる薄膜化が求められている。特に、ＥＵＶ露光の場合において、吸収体膜（位相シフト膜）の膜厚を６０ｎｍ未満、好ましくは５０ｎｍ以下とすることが要求されている。

[0008] 特許文献１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あり、その位相シフト効果を利用しても、Ｔａのみで形成される吸収体膜（位相シフト膜）の薄膜化は６０ｎｍが限界である。より薄膜化を行うためには、例えば、バイナリー型反射型マスクブランクの吸収体膜としては、消衰係数ｋが高い（吸収効果が高い）金属材料を用いることができる。波長１３．５ｎｍにおける消衰係数ｋが大きい金属材料としては、コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）がある。しかし、ＣｏやＮｉは磁性を有するため、これらの材料を用いて成膜された吸収体膜上のレジスト膜に対して電子線描画を行うと、設計値通りのパターンが描画できない可能性が懸念される。

[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。

課題を解決するための手段

[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）

基板上に、多層反射膜及び吸収体膜をこの順で有する反射型マスクブランクであって、

前記吸収体膜は、コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）のうち少なくとも１以上の元素を含有するアモルファス金属を含む材料からなることを特徴とする反射型マスクブランク。

[0012] （構成２）

前記アモルファス金属は、前記コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）のうち少なくとも１以上の元素に、タングステン（Ｗ）、ニオブ（Ｎｂ）、タンタル（Ｔａ）、チタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ハフニウム（Ｈｆ）、イットリウム（Ｙ）及びリン（Ｐ）のうち少なくとも１以上の元素を添加したものであることを特徴とする構成１に記載の反射型マスクブランク。

[0013] （構成３）

前記アモルファス金属は、前記コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）のうち少なくとも１以上の元素に、タンタル（Ｔａ）を添加したものであり、前記タンタル（Ｔａ）の含有量は、１０原子％以上９０原子％以下であることを特徴とする構成１又は２に記載の反射型マスクブランク。

[0014] （構成４）

前記多層反射膜と前記吸収体膜との間に、保護膜を有することを特徴とする構成１乃至３の何れか一つに記載の反射型マスクブランク。

[0015] （構成５）

前記吸収体膜の上に、エッチングマスク膜を有し、前記エッチングマスク膜は、クロム（Ｃｒ）を含む材料又はケイ素（Ｓｉ）を含む材料を含む材料からなることを特徴とする構成１乃至４の何れか一つに記載の反射型マスクブランク。

[0016] （構成６）

前記保護膜と前記吸収体膜との間に、エッチングストッパー膜を有し、前記エッチングストッパー膜は、クロム（Ｃｒ）を含む材料又はケイ素（Ｓｉ）を含む材料からなることを特徴とする構成４又は５に記載の反射型マスクブランク。

[0017]（構成７）

構成１乃至６の何れか一つに記載の反射型マスクブランクにおける前記吸収体膜がパターニングされた吸収体パターンを有することを特徴とする反射型マスク。

[0018]（構成８）

構成１乃至６の何れか一つに記載の反射型マスクブランクの前記吸収体膜を、塩素系ガスを用いたドライエッチングでパターニングして吸収体パターンを形成することを特徴とする反射型マスクの製造方法。

[0019]（構成９）

構成１乃至６の何れか一つに記載の反射型マスクブランクの前記吸収体膜を、第１の塩素系ガスと、該第１の塩素系ガスとは異なる第２の塩素系ガスとを用いたドライエッチングでパターニングして吸収体パターンを形成することを特徴とする反射型マスクの製造方法。

[0020]（構成１０）

ＥＵＶ光を発する露光光源を有する露光装置に、構成７に記載の反射型マスクをセットし、被転写基板上に形成されているレジスト膜に転写パターンを転写する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

発明の効果

[0021] 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、吸収体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吸収体パターンを、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吸収体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

[0022] [図1]本発明に係る反射型マスクブランクの概略構成を説明するための要部断面模式図である。

[図2]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]実施例１の吸収体膜の厚さと波長１３．５ｎｍの光に対する反射率との関係を示す図である。

[図4]実施例２の吸収体膜の厚さと波長１３．５ｎｍの光に対する反射率との関係を示す図である。

[図5]実施例３の吸収体膜の厚さと波長１３．５ｎｍの光に対する反射率との関係を示す図である。

[図6]実施例４の吸収体膜の厚さと波長１３．５ｎｍの光に対する反射率との関係を示す図である。

[図7]実施例５の吸収体膜の厚さと波長１３．５ｎｍの光に対する反射率との関係を示す図である。

[図8]Ｐｔ膜からなる裏面導電膜の各膜厚の透過率スペクトルを示す図である。

[図9]裏面導電膜をＰｔ膜として中間層をSi_3N_4膜とした場合の、中間層の膜厚変化に対する透過率変化を示す図である。

[図10]裏面導電膜をＰｔ膜として中間層をSiO_2膜とした場合の、中間層の膜厚変化に対する透過率変化を示す図である。

[図11]裏面導電膜をＰｔ膜として中間層をＴａＢＯ膜とした場合の、中間層の膜厚変化に対する透過率変化を示す図である。

[図12]裏面導電膜をＰｔ膜として中間層をＣｒＯＣＮ膜とした場合の、中間層の膜厚変化に対する透過率変化を示す図である。

[図13]本発明に係る反射型マスクブランクの別の一例を示す要部断面模式図である。

[図14]図１３に示す反射型マスクブランクから反射型マスクを作製する工程を要部断面模式図にて示した工程図である。

[図15]本発明に係る反射型マスクブランクの更に別の一例を示す要部断面模式図である。

[図16]図１５に示す反射型マスクブランクから反射型マスクを作製する工程を要部断面模式図にて示した工程図である。

発明を実施するための形態

[0023] 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。

[0024] ＜反射型マスクブランクの構成及びその製造方法＞

図１は、本発明に係る反射型マスクブランクの構成を説明するための要部断面模式図である。同図に示されるように、反射型マスクブランク１００は、基板１と、第１主面（表面）側に形成された露光光であるＥＵＶ光を反射する多層反射膜２と、当該多層反射膜２を保護するために設けられ、後述する吸収体膜４をパターニングする際に使用するエッチャントや、洗浄液に対して耐性を有する材料で形成される保護膜３と、ＥＵＶ光を吸収する吸収体膜４とを有し、これらがこの順で積層されるものである。また、基板１の第２主面（裏面）側には、静電チャック用の裏面導電膜５が形成される。

[0025] 図１３は、本発明に係る反射型マスクブランクの別の例を示す要部断面模式図である。反射型マスクブランク３００は、図１に示す反射型マスクブランク１００と同様に、基板１と、多層反射膜２と、保護膜３と、吸収体膜４と、裏面導電膜５とを備える。図１３に示す反射型マスクブランク３００は、吸収体膜４の上に、吸収体膜４をエッチングするときに吸収体膜４のエッチングマスクとなるエッチングマスク膜６を更に有している。なお、エッチ

ングマスク膜６を有する反射型マスクブランク３００を用いる場合、後述のように、吸収体膜４に転写パターンを形成した後、エッチングマスク膜６を剥離してもよい。

[0026] 図１５は、本発明に係る反射型マスクブランクの更に別の例を示す要部断面模式図である。反射型マスクブランク５００は、図１３に示す反射型マスクブランク３００と同様に、基板１と、多層反射膜２と、保護膜３と、吸収体膜４と、エッチングマスク膜６と、裏面導電膜５とを備える。図１５に示す反射型マスクブランク５００は、保護膜３と吸収体膜４との間に、吸収体膜４をエッチングするときにエッチングストッパーとなるエッチングストッパー膜７を更に有している。なお、エッチングマスク膜６及びエッチングストッパー膜７を有する反射型マスクブランク５００を用いる場合、後述のように、吸収体膜４に転写パターンを形成した後、エッチングマスク膜６及びエッチングストッパー膜７を剥離してもよい。

[0027] また、上記反射型マスクブランク１００、３００及び５００は、裏面導電膜５が形成されていない構成を含む。更に、上記反射型マスクブランク１００、３００及び５００は、吸収体膜４又はエッチングマスク膜６の上にレジスト膜を形成したレジスト膜付きマスクブランクの構成を含む。

[0028] 本明細書において、例えば、「基板１の主表面の上に形成された多層反射膜２」との記載は、多層反射膜２が、基板１の表面に接して配置されることを意味する場合の他、基板１と、多層反射膜２との間に他の膜を有することを意味する場合も含む。他の膜についても同様である。また、本明細書において、例えば「膜Ａが膜Ｂの上に接して配置される」とは、膜Ａと膜Ｂとの間に他の膜を介さずに、膜Ａと膜Ｂとが直接、接するように配置されていることを意味する。

[0029] 以下、反射型マスクブランク１００、３００及び５００の各構成について具体的に説明をする。

＜＜基板＞＞

基板１は、ＥＵＶ光による露光時の熱による吸収体パターンの歪みを防止

するため、０±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。

[0030] 基板１の転写パターン（後述の吸収体膜がこれを構成する）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、吸収体膜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。

[0031] また、基板１の表面平滑度の高さも極めて重要な項目である。転写用吸収体パターンが形成される基板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。

[0032] 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。

[0033] ＜＜多層反射膜＞＞

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

[0034] 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し、基板１側から低屈折率層と高屈折率層をこの順に積層した低屈折率層／高屈折率層の積層構造を１周期として複数周期積層してもよい。なお、多層反射膜２の最表面の層、即ち多層反射膜２の基板１と反対側の表面層は、高屈折率層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が、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。

[0035] 本実施形態において、高屈折率層としては、ケイ素（Ｓｉ）を含む層が採用される。Ｓｉを含む材料としては、Ｓｉ単体の他に、Ｓｉに、ボロン（Ｂ）、炭素（Ｃ）、窒素（Ｎ）、及び酸素（Ｏ）を含むＳｉ化合物でもよい。Ｓｉを含む層を高屈折率層として使用することによって、ＥＵＶ光の反射率に優れたＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクが得られる。また、本実施形態において基板１としてはガラス基板が好ましく用いられる。Ｓｉはガラス基板との密着性においても優れている。また、低屈折率層としては、モリブデン（Ｍｏ）、ルテニウム（Ｒｕ）、ロジウム（Ｒｈ）、及び白金（Ｐｔ）から選ばれる金属単体、又はこれらの合金が用いられる。例えば波長１３ｎｍから１４ｎｍのＥＵＶ光に対する多層反射膜２としては、好ましくはＭｏ膜とＳｉ膜を交互に４０から６０周期程度積層したＭｏ／Ｓｉ周期積層膜が用

いられる。なお、多層反射膜２の最上層である高屈折率層をケイ素（Ｓｉ）で形成し、当該最上層（Ｓｉ）とＲｕ系保護膜３との間に、ケイ素と酸素とを含むケイ素酸化物層を形成するようにしてもよい。これにより、マスク洗浄耐性を向上させることができる。

[0036] このような多層反射膜２の単独での反射率は通常６５％以上であり、上限は通常７３％である。なお、多層反射膜２の各構成層の厚み、周期は、露光波長により適宜選択すればよく、ブラッグ反射の法則を満たすように選択される。多層反射膜２において高屈折率層及び低屈折率層はそれぞれ複数存在するが、高屈折率層同士、そして低屈折率層同士の厚みが同じでなくてもよい。また、多層反射膜２の最表面のＳｉ層の膜厚は、反射率を低下させない範囲で調整することができる。最表面のＳｉ（高屈折率層）の膜厚は、３ｎｍから１０ｎｍとすることができる。

[0037] 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が、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上に成膜し、その後Ｍｏターゲットを用いて厚さ３ｎｍ程度のＭｏ膜を成膜し、これを１周期として、４０から６０周期積層して、多層反射膜２を形成する（最表面の層はＳｉ層とする）。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。

[0038] ＜＜保護膜＞＞

保護膜３は、後述する反射型マスクの製造工程におけるドライエッチング及び洗浄から多層反射膜２を保護するために、多層反射膜２の上に形成される。また、電子線（ＥＢ）を用いた吸収体パターンの黒欠陥修正の際の多層反射膜２の保護も兼ね備える。ここで、図１では保護膜３が１層の場合を示しているが、３層以上の積層構造とすることもできる。例えば、最下層と最

上層を、上記Ｒｕを含有する物質からなる層とし、最下層と最上層との間に、Ｒｕ以外の金属、若しくは合金を介在させた保護膜３としても構わない。例えば、保護膜３は、ルテニウムを主成分として含む材料により構成されることもできる。すなわち、保護膜３の材料は、Ｒｕ金属単体でもよいし、Ｒｕにチタン（Ｔｉ）、ニオブ（Ｎｂ）、モリブデン（Ｍｏ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、イットリウム（Ｙ）、ホウ素（Ｂ）、ランタン（Ｌａ）、コバルト（Ｃｏ）、及びレニウム（Ｒｅ）などから選択される少なくとも１種の金属を含有したＲｕ合金であってよく、窒素を含んでいても構わない。このような保護膜３は、特に、吸収体膜４をＣｏ－Ｘアモルファス金属材料、Ｎｉ－Ｘアモルファス金属材料又はＣｏＮｉ－Ｘアモルファス金属材料とし、塩素系ガス（Ｃｌ系ガス）のドライエッチングで当該吸収体膜４をパターニングする場合に有効である。保護膜３は、塩素系ガスを用いたドライエッチングにおける保護膜３に対する吸収体膜４のエッチング選択比（吸収体膜４のエッチング速度／保護膜３のエッチング速度）が１．５以上、好ましくは３以上となる材料で形成されることが好ましい。

[0039] このＲｕ合金のＲｕ含有量は５０原子％以上１００原子％未満、好ましくは８０原子％以上１００原子％未満、更に好ましくは９５原子％以上１００原子％未満である。特に、Ｒｕ合金のＲｕ含有量が９５原子％以上１００原子％未満の場合は、保護膜３への多層反射膜構成元素（ケイ素）の拡散を抑えつつ、ＥＵＶ光の反射率を十分確保しながら、マスク洗浄耐性、吸収体膜をエッチング加工したときのエッチングストッパー機能、及び多層反射膜経時変化防止の保護膜機能を兼ね備えることが可能となる。

[0040] ＥＵＶリソグラフィでは、露光光に対して透明な物質が少ないので、マスクパターン面への異物付着を防止するＥＵＶペリクルが技術的に簡単ではない。このことから、ペリクルを用いないペリクルレス運用が主流となっている。また、ＥＵＶリソグラフィでは、ＥＵＶ露光によってマスクにカーボン膜が堆積したり、酸化膜が成長したりするといった露光コンタミネーションが起こる。そのため、ＥＵＶ反射型マスク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、光リソグラフィ用の透過型マスクに比べて桁違いのマスク洗浄耐性が要求されている。Ｔｉを含有したＲｕ系保護膜を用いると、硫酸、硫酸過水（ＳＰＭ）、アンモニア、アンモニア過水（ＡＰＭ）、ＯＨラジカル洗浄水、又は濃度が１０ｐｐｍ以下のオゾン水などの洗浄液に対する洗浄耐性が特に高く、マスク洗浄耐性の要求を満たすことが可能となる。

[0041] このようなＲｕ又はその合金などにより構成される保護膜３の厚みは、その保護膜としての機能を果たすことができる限り特に制限されないが、ＥＵＶ光の反射率の観点から、保護膜３の厚みは、好ましくは、１．０ｎｍから８．０ｎｍ、より好ましくは、１．５ｎｍから６．０ｎｍである。

[0042] 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。

[0043] ＜＜吸収体膜＞＞

保護膜３の上に、ＥＵＶ光を吸収する吸収体膜４が形成される。吸収体膜４は、ＥＵＶ光を吸収する機能を有し、ドライエッチングにより加工が可能な材料として、コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）のうち少なくとも１以上の元素を含有するアモルファス金属を含む材料からなる。吸収体膜４をコバルト（Ｃｏ）及び／又はニッケル（Ｎｉ）を含む構成とすることにより、消衰係数ｋを０．０３５以上とすることができ、吸収体膜の薄膜化が可能となる。また、吸収体膜４をアモルファス金属とすることにより、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可能となる。

[0044] アモルファス金属としては、コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）のうち少なくとも１以上の元素に、タングステン（Ｗ）、ニオブ（Ｎｂ）、タンタル（Ｔａ）、チタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ハフニウム（Ｈｆ）、イットリウム（Ｙ）及びリン（Ｐ）のうち少なくとも１以上の元素（Ｘ

）を添加したものが挙げられる。

[0045] これらの添加元素（Ｘ）のうち、Ｗ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ及びＹは、非磁性金属材料である。そのため、Ｃｏ及び／又はＮｉに添加してＣｏ－Ｘ合金、Ｎｉ－Ｘ合金又はＣｏＮｉ－Ｘ合金とすることによって、軟磁性のアモルファス金属とすることができ、吸収体膜を構成する材料の磁性を抑制することが可能となる。これにより、電子線描画の際に影響を及ぼすことなく、良好なパターン描画を行うことができる。

[0046] 添加元素（Ｘ）がＺｒ、Ｈｆ及びＹの場合、Ｃｏ－Ｘ合金、Ｎｉ－Ｘ合金又はＣｏＮｉ－Ｘ合金における添加元素（Ｘ）の含有量は３原子％以上が好ましく、１０原子％以上がより好ましい。Ｚｒ、Ｈｆ及びＹの含有量が３原子％未満の場合には、Ｃｏ－Ｘ合金、Ｎｉ－Ｘ合金又はＣｏＮｉ－Ｘ合金がアモルファス化しにくい。

[0047] また、添加元素（Ｘ）がＷ、Ｎｂ、Ｔａ及びＴｉの場合には、Ｃｏ－Ｘ合金、Ｎｉ－Ｘ合金又はＣｏＮｉ－Ｘ合金における添加元素（Ｘ）の含有量は１０原子％以上が好ましく、１５原子％以上がより好ましい。Ｗ、Ｎｂ、Ｔａ及びＴｉの含有量が１０原子％未満の場合には、Ｃｏ－Ｘ合金、Ｎｉ－Ｘ合金又はＣｏＮｉ－Ｘ合金がアモルファス化しにくい。

[0048] 添加元素（Ｘ）がＰの場合、ＮｉＰにおけるＰの含有量は９原子％以上、より好ましくは１９原子％以上とすることにより、非磁性のアモルファス金属とすることができ、吸収体膜を構成する材料の磁性をなくすことが可能となる。Ｐの含有量が９原子％未満の場合には、ＮｉＰは磁性を有し、アモルファス化しにくい。

[0049] また、Ｃｏ－Ｘ合金、Ｎｉ－Ｘ合金又はＣｏＮｉ－Ｘ合金における添加元素（Ｘ）の含有量は、波長１３．５ｎｍにおける消衰係数ｋが０．０３５未満とならないように調整される。したがって、添加元素（Ｘ）の含有量は、９７原子％以下が好ましく、５０原子％以下がより好ましく、２４原子％以下が更に好ましい。特に、単体での消衰係数ｋが約０．０３５未満であるＮｂ、Ｔｉ、Ｚｒ及びＹは、２４原子％以下が好ましい。また、単体での消衰

係数ｋが０．０３５以上であるW、Ｔａ、Ｈｆ及びＰは、Ｃｏ－Ｘ合金、Ｎｉ－Ｘ合金又はＣｏＮｉ－Ｘ合金とした場合に消衰係数ｋが０．０３５以上になるように調整しやすく、消衰係数ｋが０．０４５以上に調整することも可能である。このため、加工特性を考慮して添加元素（Ｘ）の含有量を多くすることができる。

[0050] 特に、Ｔａは、加工特性が良好なため、添加元素（Ｘ）として好ましく用いることができる。合金のＴａ含有量は、吸収体膜４の薄膜化の観点から、９０原子％以下が好ましく、８０原子％以下がより好ましい。Ｃｏ－Ｘ合金の添加元素（Ｘ）がＴａの場合には、ＣｏとＴａとの組成比（Ｃｏ：Ｔａ）は、９：１～１：９が好ましく、４：１～１：４がより好ましい。ＣｏとＴａとの組成比が３：１、１：１及び１：３としたときの各試料に対してＸ線回折装置（ＸＲＤ）による分析及び断面ＴＥＭ観察を行ったところ、すべての試料において、Ｃｏ及びＴａ由来のピークがブロードに変化し、アモルファス構造となっていた。また、Ｎｉ－Ｘ合金の添加元素（Ｘ）がＴａの場合には、ＮｉとＴａとの組成比（Ｎｉ：Ｔａ）は、９：１～１：９が好ましく、４：１～１：４がより好ましい。ＮｉとＴａとの組成比が３：１、１：１及び１：３としたときの各試料に対してＸ線回折装置（ＸＲＤ）による分析及び断面ＴＥＭ観察を行ったところ、すべての試料において、Ｎｉ及びＴａ由来のピークがブロードに変化し、アモルファス構造となっていた。また、ＣｏＮｉ－Ｘ合金の添加元素（Ｘ）がＴａの場合には、ＣｏＮｉとＴａとの組成比（ＣｏＮｉ：Ｔａ）は、９：１～１：９が好ましく、４：１～１：４がより好ましい。

[0051] また、Ｃｏ－Ｘ合金、Ｎｉ－Ｘ合金又はＣｏＮｉ－Ｘ合金は、上記添加元素（Ｘ）の他に、屈折率及び消衰係数に大きく影響を与えない範囲で、窒素（Ｎ）、酸素（Ｏ）、炭素（Ｃ）又はホウ素（Ｂ）等の他の元素を含んでもよい。エッチング速度を速めることができるので、吸収体膜として、窒素（Ｎ）を含んだＣｏＴａ合金、ＮｉＴａ合金又はＣｏＮｉ－Ｘ合金を用いることが好ましい。ＣｏＴａ合金、ＮｉＴａ合金又はＣｏＮｉ－Ｘ合金中の窒素

（Ｎ）の含有量は、５原子％以上５５原子％以下であることが好ましい。

[0052] このようなアモルファス金属からなる吸収体膜４は、ＤＣスパッタリング法やＲＦスパッタリング法などのマグネトロンスパッタリング法といった公知の方法で形成することができる。また、ターゲットは、Ｃｏ－Ｘ金属ターゲット、Ｎｉ－Ｘ金属ターゲット又はＣｏＮｉ－Ｘ金属ターゲットを用いてもよいし、Ｃｏターゲット、Ｎｉターゲット又はＣｏＮｉターゲットと、添加元素（Ｘ）のターゲットとを用いたコースパッタリングとすることもできる。

[0053] 吸収体膜４は、バイナリー型の反射型マスクブランクとしてＥＵＶ光の吸収を目的とした吸収体膜４であっても良いし、位相シフト型の反射型マスクブランクとしてＥＵＶ光の位相差も考慮した位相シフト機能を有する吸収体膜４であっても良い。

[0054] ＥＵＶ光の吸収を目的とした吸収体膜４の場合、吸収体膜４に対するＥＵＶ光の反射率が２％以下、好ましくは１％以下となるように、膜厚が設定される。また、シャドーイング効果を抑制するために、吸収体膜の膜厚は、６０ｎｍ未満、好ましくは５０ｎｍ以下とすることが求められる。例えば、図３に点線で示すように、吸収体膜４をＮｉＴａ合金膜で形成した場合、膜厚を３９．８ｎｍとすることで、１３．５ｎｍでの反射率を０．１１％とすることができる。

[0055] 位相シフト機能を有する吸収体膜４の場合、吸収体膜４が形成されている部分では、ＥＵＶ光を吸収して減光しつつパターン転写に悪影響がないレベルで一部の光を反射させて、保護膜３を介して多層反射膜２から反射してくるフィールド部からの反射光と所望の位相差を形成するものである。吸収体膜４は、吸収体膜４からの反射光と多層反射膜２からの反射光との位相差が１６０°から２００°となるように形成される。１８０°近傍の反転した位相差の光同士がパターンエッジ部で干渉し合うことにより、投影光学像の像コントラストが向上する。その像コントラストの向上にともなって解像度が上がり、露光量裕度、焦点裕度等の露光に関する各種裕度が拡がる。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十分得るための反射率の目安は、絶対反射率で１％以上、多層反射膜（保護膜付き）に対する反射比で２％以上である。

[0056] 吸収体膜４は単層の膜であっても良いし、２層以上の複数の膜からなる多層膜であっても良い。単層膜の場合は、マスクブランク製造時の工程数を削減できて生産効率が上がるという特徴がある。

[0057] 吸収体膜４が多層膜の場合には、例えば、基板側から下層膜と上層膜からなる２層構造とすることができる。下層膜は、ＥＵＶ光の消衰係数が大きい、Ｃｏ－Ｘアモルファス金属、Ｎｉ－Ｘアモルファス金属又はＣｏＮｉ－Ｘアモルファス金属で形成することができる。上層膜は、Ｃｏ－Ｘアモルファス金属、Ｎｉ－Ｘアモルファス金属又はＣｏＮｉ－Ｘアモルファス金属に酸素（Ｏ）を加えた材料で形成することができる。上層膜は、例えばＤＵＶ光を用いたマスクパターン検査時の反射防止膜になるように、その光学定数と膜厚を適当に設定することが好ましい。上層膜が反射防止膜の機能を有することにより、光を用いたマスクパターン検査時の検査感度が向上する。このように、多層膜にすることによって様々な機能を付加させることが可能となる。吸収体膜４が位相シフト機能を有する吸収体膜４の場合には、多層膜にすることによって光学面での調整の範囲が拡がり、所望の反射率が得やすくなる。吸収体膜４が２層以上の多層膜の場合、多層膜のうちの１層をＣｏ－Ｘアモルファス金属、Ｎｉ－Ｘアモルファス金属又はＣｏＮｉ－Ｘアモルファス金属としてもよい。

[0058] また、吸収体膜４の表面には、酸化層を形成してもよい。Ｃｏ－Ｘアモルファス金属、Ｎｉ－Ｘアモルファス金属又はＣｏＮｉ－Ｘアモルファス金属の酸化層を形成することにより、得られる反射型マスク２００の吸収体パターン４ａの洗浄耐性を向上させることができる。酸化層の厚さは、１．０ｎｍ以上が好ましく、１．５ｎｍ以上がより好ましい。また、酸化層の厚さは、５ｎｍ以下が好ましく、３ｎｍ以下がより好ましい。酸化層の厚さが１．０ｎｍ未満の場合には薄すぎて効果が期待できず、５ｎｍを超えるとマスク

検査光に対する表面反射率に与える影響が大きくなり、所定の表面反射率を得るための制御が難しくなる。

[0059] 酸化層の形成方法は、吸収体膜が成膜された後のマスクブランクに対して、温水処理、オゾン水処理、酸素を含有する気体中での加熱処理、酸素を含有する気体中での紫外線照射処理及びO_2プラズマ処理等を行うことなどが挙げられる。また、吸収体膜４を成膜後に吸収体膜４の表面が大気に晒される場合、表層に自然酸化による酸化層が形成されることがある。特に、酸化しやすいＴａを含むＣｏＴａ合金、ＮｉＴａ合金又はＣｏＮｉＴａ合金の場合、膜厚が１～２ｎｍの酸化層が形成される。

[0060] また、吸収体膜４のエッチングガスは、Cl_2、$SiCl_4$、$CHCl_3$、CCl_4、及びBCl_3等の塩素系ガス、これらの塩素系ガスから選択された２種類以上の混合ガス、塩素系ガスとＨｅとを所定の割合で含む混合ガス、塩素系ガスとＡｒとを所定の割合で含む混合ガス、フッ素ガス、塩素ガス、臭素ガス並びに沃素ガスから選択される少なくとも一つを含むハロゲンガス、並びにハロゲン化水素ガスからなる群から選択される少なくとも一種類又はそれ以上から選択したものを用いることができる。他のエッチングガスとしては、CF_4、CHF_3、C_2F_6、C_3F_6、C_4F_6、C_4F_8、CH_2F_2、CH_3F、C_3F_8、SF_6及びF_2等のフッ素系のガス、並びにフッ素系ガスとO_2とを所定の割合で含む混合ガス等から選択したものを用いることができる。更に、エッチングガスとしては、これらのガスと、酸素ガスとを含む混合ガス等を用いることができる。

[0061] また、２層構造の吸収体膜４の場合、上層膜と下層膜とのエッチングガスを異なるものとしてもよい。例えば、上層膜のエッチングガスは、CF_4、CHF_3、C_2F_6、C_3F_6、C_4F_6、C_4F_8、CH_2F_2、CH_3F、C_3F_8、SF_6及びF_2等のフッ素系のガス、並びにフッ素系ガスとO_2とを所定の割合で含む混合ガス等から選択したものを用いることができる。また、下層膜のエッチングガスは、Cl_2、$SiCl_4$、$CHCl_3$、CCl_4、及びBCl_3等の塩素系のガス、これらの塩素系ガスから選択された２種類以上の混合ガス

、塩素系ガスとＨｅとを所定の割合で含む混合ガス、並びに塩素系ガスとＡｒとを所定の割合で含む混合ガスから選択したものを用いることができる。ここで、エッチングの最終段階でエッチングガスに酸素が含まれていると、Ｒｕ系保護膜３に表面荒れが生じる。このため、Ｒｕ系保護膜３がエッチングに曝されるオーバーエッチング段階では、酸素が含まれていないエッチングガスを用いることが好ましい。また、表面に酸化層が形成された吸収体膜４の場合、第１のエッチングガスを用いて酸化層を除去し、第２のエッチングガスを用いて残りの吸収体膜４をドライエッチングすることが好ましい。第１のエッチングガスは、BCl_3ガスを含む塩素系ガスとし、第２のエッチングガスは、第１のエッチングガスとは異なるCl_2ガス等を含む塩素系ガスとすることができる。これにより、酸化層を容易に除去することができ、吸収体膜４のエッチング時間を短くすることが可能となる。

[0062] ＜＜エッチングマスク膜＞＞

吸収体膜４の上には、図１３に示すように、エッチングマスク膜６を形成してもよい。エッチングマスク膜６の材料としては、エッチングマスク膜６に対する吸収体膜４のエッチング選択比が高い材料を用いる。ここで、「Ａに対するＢのエッチング選択比」とは、エッチングを行いたくない層（マスクとなる層）であるＡとエッチングを行いたい層であるＢとのエッチングレートの比をいう。具体的には「Ａに対するＢのエッチング選択比＝Ｂのエッチング速度／Ａのエッチング速度」の式によって特定される。また、「選択比が高い」とは、比較対象に対して、上記定義の選択比の値が大きいことをいう。エッチングマスク膜６に対する吸収体膜４のエッチング選択比は、１．５以上が好ましく、３以上が更に好ましい。

[0063] エッチングマスク膜６に対する吸収体膜４のエッチング選択比が高い材料としては、クロムやクロム化合物の材料が挙げられる。この場合、吸収体膜４はフッ素系ガス又は塩素系ガスでエッチングすることができる。クロム化合物としては、Ｃｒと、Ｎ、Ｏ、Ｃ、Ｈから選ばれる少なくとも一つの元素とを含む材料が挙げられる。クロム化合物としては、例えば、ＣｒＮ、Ｃｒ

ＯＮ、ＣｒＣＮ、ＣｒＣＯＮ、ＣｒＢＮ、ＣｒＢＯＮ、ＣｒＢＣＮ及びＣｒＢＯＣＮ等が挙げられる。塩素系ガスでのエッチング選択比を上げるためには、実質的に酸素を含まない材料とすることが好ましい。実質的に酸素を含まないクロム化合物として、例えばＣｒＮ、ＣｒＣＮ、ＣｒＢＮ及びＣｒＢＣＮ等が挙げられる。クロム化合物のＣｒ含有量は、５０原子％以上１００原子％未満であることが好ましく、８０原子％以上１００原子％未満であることがより好ましい。また、「実質的に酸素を含まない」とは、クロム化合物における酸素の含有量が１０原子％以下、好ましくは５原子％以下であるものが該当する。なお、前記材料は、本発明の効果が得られる範囲で、クロム以外の金属を含有することができる。

[0064] また、吸収体膜４を、実質的に酸素を含まない塩素系ガスでエッチングする場合には、ケイ素又はケイ素化合物の材料を使用することができる。ケイ素化合物としては、ＳｉとＮ、Ｏ、Ｃ及びＨから選ばれる少なくとも一つの元素を含む材料や、ケイ素やケイ素化合物に金属を含む金属ケイ素（金属シリサイド）や金属ケイ素化合物（金属シリサイド化合物）などの材料が挙げられる。ケイ素を含む材料として、具体的には、ＳｉＯ、ＳｉＮ、ＳｉＯＮ、ＳｉＣ、ＳｉＣＯ、ＳｉＣＮ、ＳｉＣＯＮ、ＭｏＳｉ、ＭｏＳｉＯ、ＭｏＳｉＮ、及びＭｏＳｉＯＮ等を挙げることができる。なお、前記材料は、本発明の効果が得られる範囲で、ケイ素以外の半金属又は金属を含有することができる。

[0065] 塩素系ガスを用いたドライエッチングにおけるエッチングマスク膜６に対する吸収体膜４のエッチング選択比を１．５以上とするためには、吸収体膜４の添加元素（Ｘ）は、２０原子％以上が好ましい。

[0066] エッチングマスク膜６の膜厚は、転写パターンを精度よく吸収体膜４に形成するエッチングマスクとしての機能を得る観点から、３ｎｍ以上であることが望ましい。また、エッチングマスク膜６の膜厚は、レジスト膜の膜厚を薄くする観点から、１５ｎｍ以下であることが望ましく、１０ｎｍ以下がより好ましい。

[0067] ＜＜エッチングストッパー膜＞＞

また、図１５に示すように、保護膜３と吸収体膜４との間に、エッチングストッパー膜７を形成してもよい。エッチングストッパー膜７の材料として、塩素系ガスを用いたドライエッチングにおけるエッチングストッパー膜７に対する吸収体膜４のエッチング選択比（吸収体膜４のエッチング速度／エッチングストッパー膜７のエッチング速度）が高い材料を用いることが好ましい。このような材料としては、クロム及びクロム化合物の材料が挙げられる。クロム化合物としては、Ｃｒと、Ｎ、Ｏ、Ｃ及びＨから選ばれる少なくとも一つの元素とを含む材料が挙げられる。クロム化合物としては、例えば、ＣｒＮ、ＣｒＯＮ、ＣｒＣＮ、ＣｒＣＯＮ、ＣｒＢＮ、ＣｒＢＯＮ、ＣｒＢＣＮ及びＣｒＢＯＣＮ等が挙げられる。塩素系ガスでのエッチング選択比を上げるためには、実質的に酸素を含まない材料とすることが好ましい。実質的に酸素を含まないクロム化合物として、例えばＣｒＮ、ＣｒＣＮ、ＣｒＢＮ及びＣｒＢＣＮ等が挙げられる。クロム化合物のＣｒ含有量は、５０原子％以上１００原子％未満であることが好ましく、８０原子％以上１００原子％未満であることがより好ましい。なお、エッチングストッパー膜の材料は、本発明の効果が得られる範囲で、クロム以外の金属を含有することができる。

[0068] また、吸収体膜４を、塩素系ガスでエッチングする場合には、エッチングストッパー膜７は、ケイ素又はケイ素化合物の材料を使用することができる。ケイ素化合物としては、Ｓｉと、Ｎ、Ｏ、Ｃ及びＨから選ばれる少なくとも一つの元素とを含む材料、並びにケイ素又はケイ素化合物に金属を含む金属ケイ素（金属シリサイド）又は金属ケイ素化合物（金属シリサイド化合物）などの材料が挙げられる。ケイ素を含む材料として、具体的には、ＳｉＯ、ＳｉＮ、ＳｉＯＮ、ＳｉＣ、ＳｉＣＯ、ＳｉＣＮ、ＳｉＣＯＮ、ＭｏＳｉ、ＭｏＳｉＯ、ＭｏＳｉＮ、及びＭｏＳｉＯＮ等を挙げることができる。なお、前記材料は、本発明の効果が得られる範囲で、ケイ素以外の半金属又は金属を含有することができる。

[0069] また、エッチングストッパー膜７は、上記エッチングマスク膜６と同じ材料で形成することが好ましい。この結果、エッチングストッパー膜７をパターニングしたときに上記エッチングマスク膜６を同時に除去できる。また、エッチングストッパー膜７とエッチングマスク膜６とをクロム化合物又はケイ素化合物で形成し、エッチングストッパー膜７とエッチングマスク膜６との組成比を互いに異ならせてもよい。

[0070] エッチングストッパー膜７の膜厚は、吸収体膜４のエッチングの際に保護膜３にダメージを与えて光学特性が変わることを抑制する観点から、２ｎｍ以上であることが望ましい。また、エッチングストッパー膜７の膜厚は、吸収体膜４とエッチングストッパー膜７の合計膜厚を薄くする、即ち吸収体パターン４ａ及びエッチングストッパーパターン７ａからなるパターンの高さを低くする観点から、７ｎｍ以下であることが望ましく、５ｎｍ以下がより好ましい。

[0071] また、エッチングストッパー膜７及びエッチングマスク膜６を同時にエッチングする場合には、エッチングストッパー膜７の膜厚は、エッチングマスク膜の膜厚と同じか薄い方が好ましい。更に、（エッチングストッパー膜７の膜厚）≦（エッチングマスク膜６の膜厚）の場合には、（エッチングストッパー膜７のエッチング速度）≦（エッチングマスク膜６のエッチング速度）の関係を満たすことが好ましい。

[0072] ＜＜裏面導電膜＞＞

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

[0073] 裏面導電膜５のクロム（Ｃｒ）を含む材料は、Ｃｒにホウ素、窒素、酸素、及び炭素から選択した少なくとも一つを含有したＣｒ化合物であることが

好ましい。Ｃｒ化合物としては、例えば、ＣｒＮ、ＣｒＯＮ、ＣｒＣＮ、ＣｒＣＯＮ、ＣｒＢＮ、ＣｒＢＯＮ、ＣｒＢＣＮ及びＣｒＢＯＣＮなどを挙げることができる。

[0074] 裏面導電膜５のタンタル（Ｔａ）を含む材料としては、Ｔａ（タンタル）、Ｔａを含有する合金、又はこれらの何れかにホウ素、窒素、酸素及び炭素の少なくとも一つを含有したＴａ化合物を用いることが好ましい。Ｔａ化合物としては、例えば、ＴａＢ、ＴａＮ、ＴａＯ、ＴａＯＮ、ＴａＣＯＮ、ＴａＢＮ、ＴａＢＯ、ＴａＢＯＮ、ＴａＢＣＯＮ、ＴａＨｆ、ＴａＨｆＯ、ＴａＨｆＮ、ＴａＨｆＯＮ、ＴａＨｆＣＯＮ、ＴａＳｉ、ＴａＳｉＯ、ＴａＳｉＮ、ＴａＳｉＯＮ、及びＴａＳｉＣＯＮなどを挙げることができる。

[0075] 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。

[0076] 裏面導電膜５は、タンタル及びホウ素を含む材料からなることが好ましい。裏面導電膜５が、タンタル及びホウ素を含む材料からなることにより、耐摩耗性及び薬液耐性を有する導電膜２３を得ることができる。裏面導電膜５が、タンタル（Ｔａ）及びホウ素（Ｂ）を含む場合、Ｂ含有量は５～３０原子％であることが好ましい。裏面導電膜５の成膜に用いるスパッタリングターゲット中のＴａ及びＢの比率（Ｔａ：Ｂ）は９５：５～７０：３０であることが好ましい。

[0077] 裏面導電膜５の厚さは、静電チャック用としての機能を満足する限り特に限定されないが、通常１０ｎｍから２００ｎｍである。また、この裏面導電膜５はマスクブランク１００の第２主面側の応力調整も兼ね備えていて、第１主面側に形成された各種膜からの応力とバランスをとって、平坦な反射型

マスクブランクが得られるように調整されている。

[0078] また、近年、特許第５８８３２４９号公報に記載されているように、反射型マスク等の転写用マスクの位置合わせ等の誤差を補正するために、転写用マスクの基板に対してフェムト秒レーザパルスを局所的に照射することにより、基板表面又は基板内部を改質させ、転写用マスクの誤差を補正する技術がある。上記パルスを発生させるレーザービームとしては、例えば、サファイアレーザ（波長８００ｎｍ）又はＮｄ－ＹＡＧレーザ（５３２ｎｍ）等がある。

[0079] 上記技術を反射型マスク２００に適用する際には、基板１の第２主面（裏面）側からレーザービームを照射することが考えられる。しかしながら、上述のタンタル（Ｔａ）又はクロム（Ｃｒ）を含む材料からなる裏面導電膜５の場合、レーザービームを透過しにくいという問題が生じる。この問題を解消するために、裏面導電膜５は、少なくとも５３２ｎｍの波長に対する透過率が２０％以上である材料を用いて形成することが好ましい。

[0080] このような透過率の高い裏面導電膜（透明導電膜）５の材料としては、錫ドープ酸化インジウム（ＩＴＯ）、フッ素ドープ酸化錫（ＦＴＯ）、アルミニウムドープ酸化亜鉛（ＡＺＯ）又はアンチモンドープ酸化錫（ＡＴＯ）を用いることが好ましい。透明導電膜の膜厚を５０ｎｍ以上とすることにより、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）を１００Ω／□以下とすることができる。例えば、膜厚１００ｎｍのＩＴＯ膜は、５３２ｎｍの波長に対する透過率は約７９．１％であり、シート抵抗は５０Ω／□である。

[0081] また、透過率の高い裏面導電膜（透明導電膜）５の材料としては、白金（Ｐｔ）、金（Ａｕ）、アルミニウム（Ａｌ）又は銅（Ｃｕ）の金属単体を用いることが好ましい。また、所望の透過率及び電気的特性を満たす範囲内で、該金属にホウ素、窒素、酸素及び炭素の少なくとも一つを含有した金属化合物を用いることができる。これらの金属膜は、上記ＩＴＯ等と比較して電気伝導率が高いため薄膜化が可能となる。金属膜の膜厚は、透過率の観点か

らは５０ｎｍ以下が好ましく、２０ｎｍ以下がより好ましい。また、膜厚が薄すぎるとシート抵抗が急激に増加する傾向にあること、及び成膜の際の安定性の観点から、金属膜の膜厚は２ｎｍ以上が好ましい。例えば、膜厚１０．１ｎｍのＰｔ膜は、５３２ｎｍの波長に対する透過率は２０．３％であり、シート抵抗は２５．３Ω／□である。

[0082] 裏面導電膜５をＰｔ膜とした場合の試料を作製して評価を行った。即ち、SiO_2－TiO_2系ガラス基板１の第２主面（裏面）に、Ａｒガス雰囲気中でＰｔターゲットを使用したＤＣマグネトロンスパッタリング法によりＰｔ膜からなる裏面導電膜５を５．２ｎｍ、１０．１ｎｍ、１５．２ｎｍ、及び２０．０ｎｍの膜厚で各々成膜し、４枚の導電膜付き基板を作製した。

[0083] 作製された４枚の導電膜付き基板の第２主面（裏面）から波長５３２ｎｍの光を照射して透過率を測定したところ、図８に示すように、透過率は各々３９．８％、２０．３％、１０．９％、及び６．５％であり、膜厚が５．２ｎｍ及び１０．１ｎｍの導電膜付き基板が透過率２０％以上を満たすものであった。また、シート抵抗は、４端子測定法により測定したところ、各々５７．８Ω／□、２５．３Ω／□、１５．５Ω／□、及び１１．２Ω／□であり、何れも１００Ω／□以下を満たすものであった。

[0084] 膜厚が１０．１ｎｍの導電膜付き基板について、後述の実施例１と同様の方法で反射型マスクブランク１００を作製し、その後反射型マスク２００を作製した。作製された反射型マスク２００の基板１の第２主面（裏面）側から波長５３２ｎｍのＮｄ－ＹＡＧレーザのレーザービームを照射したところ、裏面導電膜５が透過率の高いＰｔ膜で形成されているため、反射型マスク２００の位置合わせ誤差を修正することができた。

[0085] 更に、裏面導電膜５は、単層膜又は２層以上の積層構造としてもよい。静電チャックを行う際の機械的耐久性を向上させたり、洗浄耐性を向上させたりするためには、最上層をＣｒＯ、ＴａＯ又はSiO_2とすることが好ましい。また、最上層を、上記金属膜の酸化膜、即ちＰｔＯ、ＡｕＯ、ＡｉＯ又はＣｕＯとしてもよい。最上層の厚さは、１ｎｍ以上であることが好ましく、

５ｎｍ以上、更には１０ｎｍ以上であるとより好ましい。裏面導電膜を透明導電膜とする場合には、透過率が２０％以上を満たす材料及び膜厚とする。

[0086] また、裏面導電膜５の基板側に、中間層を設けてもよい。中間層は、基板１と裏面導電膜５との密着性を向上させたり、基板１からの裏面導電膜５への水素の侵入を抑制したりする機能を持たせることができる。また、中間層は、露光源としてＥＵＶ光を用いた場合のアウトオブバンド光と呼ばれる真空紫外光及び紫外光（波長：１３０～４００ｎｍ）が基板１を透過して裏面導電膜５によって反射されるのを抑制する機能を持たせることができる。中間層の材料としては、例えば、Ｓｉ、SiO_2、ＳｉＯＮ、ＳｉＣＯ、ＳｉＣＯＮ、ＳｉＢＯ、ＳｉＢＯＮ、Ｃｒ、ＣｒＮ、ＣｒＯＮ、ＣｒＣ、ＣｒＣＮ、ＣｒＣＯ、ＣｒＣＯＮ、Ｍｏ、ＭｏＳｉ、ＭｏＳｉＮ、ＭｏＳｉＯ、ＭｏＳｉＣＯ、ＭｏＳｉＯＮ、ＭｏＳｉＣＯＮ、ＴａＯ及びＴａＯＮ等を挙げることができる。中間層の厚さは、１ｎｍ以上であることが好ましく、５ｎｍ以上、更には１０ｎｍ以上であるとより好ましい。裏面導電膜を透明導電膜とする場合には、中間層と透明導電膜とを積層したものの透過率が２０％以上を満たす材料及び膜厚とする。

[0087] 上述した通り、裏面導電膜５には、電気的特性（シート抵抗）及び裏面からレーザービームを照射する場合には透過率を所望の値にすることが求められるが、これらの要求を満たすために裏面導電膜５の膜厚を薄くすると、別の問題が生じる場合がある。通常、多層反射膜２は高い圧縮応力を有しているため、基板１の第１主面側が凸形状となり、第２主面（裏面）側が凹形状となる。一方、多層反射膜２のアニール（加熱処理）、及び裏面導電膜５の成膜によって応力調整がなされ、全体として平坦又は第２主面側が若干凹形状の反射型マスクブランクが得られるように調整されている。しかし、裏面導電膜５の膜厚が薄いとこのバランスがくずれ、第２主面（裏面）側の凹形状が大きくなり過ぎてしまう。この場合、静電チャックを行った際に、基板周縁部（特にコーナー部）にスクラッチが生じ、膜剥がれやパーティクル発生の問題が生じることがある。

[0088] この問題を解決するためには、裏面導電膜５が形成された導電膜付き基板の第２主面（裏面）側を凸形状にすることが好ましい。導電膜付き基板の第２主面（裏面）側を凸形状にする第１の方法としては、裏面導電膜５を成膜する前の基板１の第２主面側の形状を凸形状にするとよい。予め基板１の第２主面を凸形状とすることにより、膜厚が１０ｎｍ程度のＰｔ膜等からなる膜応力の小さい裏面導電膜５を成膜し、高い圧縮応力を有する多層反射膜２を成膜しても、第２主面側の形状を凸形状とすることができる。

[0089] また、導電膜付き基板の第２主面（裏面）側を凸形状にする第２の方法としては、多層反射膜２成膜後に１５０℃～３００℃でアニール（加熱処理）する方法が挙げられる。特に２１０℃以上の高温でアニールすることが好ましい。多層反射膜２はアニールすることにより、多層反射膜２の膜応力を小さくすることができるが、アニール温度と多層反射膜２の反射率とはトレードオフの関係にある。多層反射膜２の成膜の際に、イオン源からアルゴン（Ａｒ）イオン粒子を供給する従来のＡｒスパッタリングの場合には、高温でアニールすると所望の反射率が得られない。一方、イオン源からクリプトン（Ｋｒ）イオン粒子を供給するＫｒスパッタリングを行うことにより、多層反射膜２のアニール耐性を向上させることが可能となり、高温でアニールしても高い反射率を維持できる。したがって、Ｋｒスパッタリングで多層反射膜２を成膜後に１５０℃～３００℃でアニールすることにより、多層反射膜２の膜応力を小さくできる。この場合、膜厚が１０ｎｍ程度のＰｔ膜等からなる膜応力の小さい裏面導電膜５を成膜しても、第２主面側の形状を凸形状とすることができる。

[0090] 更に、上記第１の方法と第２の方法とを組み合わせてもよい。なお、裏面導電膜５をＩＴＯ膜等の透明導電膜とする場合には、膜厚を厚くすることが可能である。そのため、電気的特性を満たす範囲で厚膜化することにより、導電膜付き基板の第２主面（裏面）側を凸形状とすることができる。

[0091] このように導電膜付き基板の第２主面（裏面）側を凸形状とすることにより、静電チャックを行った際に、基板周縁部（特にコーナー部）にスクラッ

チが生じるのを防止することが可能となる。

[0092] また、裏面導電膜（透明導電膜）５の膜厚が薄い場合に生じる上記問題を解決するために、上述したように、裏面導電膜５の基板側に中間層を設けてもよい。中間層は、応力調整機能を有し、かつ透明導電膜と合わせたときに所望の透過率（例えば、波長５３２ｎｍで２０％以上）が得られるものとすることができる。

[0093] 中間層の材料は、Si_3N_4及びSiO_2を挙げることができる。Si_3N_4は、波長５３２ｎｍに対する透過率が高いため、他の材料と比べて膜厚の制限が少なく、例えば、膜厚１～２００ｎｍの範囲で応力調整を行うことが可能である。図９は、基板１の裏面上の裏面導電膜５を膜厚１０ｎｍのＰｔ膜とし、中間層をSi_3N_4膜とした場合であって、裏面導電膜５側から波長５３２ｎｍの光を照射したときの、中間層の膜厚変化に対する透過率変化を調べたものである。図１０から図１２においても同様である。これによると、中間層は少なくとも１００ｎｍまでの範囲で透過率２０％以上となるので、この範囲において応力調整を行うことが可能である。図１０は、裏面導電膜５を膜厚１０ｎｍのＰｔ膜とし、中間層をSiO_2膜とした場合の、中間層の膜厚変化に対する透過率変化を調べたものである。これによると、中間層は少なくとも１００ｎｍまでの範囲で透過率２０％以上となるので、この範囲において応力調整を行うことが可能である。

[0094] 中間層の材料をSi_3N_4及びSiO_2とした場合には、導電性の確保及び透過率の観点から、金属膜からなる裏面導電膜５の膜厚は２ｎｍ以上１０ｎｍ以下とすることが好ましい。

[0095] また、中間層の材料として、消衰係数の小さいＴａ系酸化膜及びＣｒ系酸化膜を用いることができる。Ｔａ系酸化膜は、ＴａＯ、ＴａＯＮ、ＴａＣＯＮ、ＴａＢＯ、ＴａＢＯＮ、及びＴａＢＣＯＮ等を挙げることができる。Ｃｒ系酸化膜は、ＣｒＯ、ＣｒＯＮ、ＣｒＣＯＮ、ＣｒＢＯ、ＣｒＢＯＮ、及びＣｒＢＯＣＮ等を挙げることができる。更に、中間層の材料は、上記裏面導電膜５の金属膜の酸化膜、即ちＰｔＯ、ＡｕＯ、ＡｉＯ又はＣｕＯとして

もよい。

[0096] 図１１は、裏面導電膜５を膜厚５ｎｍのＰｔ膜とし、中間層をＴａＢＯ膜とした場合の、中間層の膜厚変化に対する透過率変化を調べたものである。これによると、中間層は５８ｎｍまでの範囲で透過率２０％以上となるので、この範囲において応力調整を行うことが可能である。図１２は、裏面導電膜５を膜厚５ｎｍのＰｔ膜とし、中間層をＣｒＯＣＮ膜とした場合の、中間層の膜厚変化に対する透過率変化を調べたものである。これによると、中間層は少なくとも１００ｎｍまでの範囲で透過率２０％以上となるので、この範囲において応力調整を行うことが可能である。

[0097] 中間層の材料をＴａ系酸化膜やＣｒ系酸化膜等の金属酸化膜とした場合には、導電性の確保及び透過率の観点から、金属膜からなる裏面導電膜５の膜厚は２ｎｍ以上５ｎｍ以下とすることが好ましい。

[0098] 裏面導電膜５を膜厚１０ｎｍのＰｔ膜とし、基板１とＰｔ膜の間にSi_3N_4膜からなる中間層を設けた場合の試料を作製して評価を行った。

[0099] 即ち、SiO_2－TiO_2系ガラス基板１の第２主面（裏面）に、Ｓｉターゲットを用いて、Ａｒ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（ＲＦスパッタリング）で、Si_3N_4膜からなる中間層を９０ｎｍの膜厚で成膜した。次に、Ａｒガス雰囲気中でＰｔターゲットを使用したＤＣマグネトロンスパッタリング法によりＰｔ膜からなる裏面導電膜５を１０ｎｍの膜厚で成膜し、導電膜付き基板を作製した。

[0100] 作製された導電膜付き基板の第２主面（裏面）から波長５３２ｎｍの光を照射して透過率を測定したところ、２１％であった。また、シート抵抗は、４端子測定法により測定したところ、２５Ω／□であった。

[0101] Si_3N_4膜とＰｔ膜が積層された導電膜付き基板について、後述の実施例１と同様の方法で反射型マスクブランク１００を作製した。光干渉を利用した平坦度測定装置により反射型マスクブランク１００の裏面の平坦度を測定した結果、凸形状で９５ｎｍの平坦度を有していることを確認した。

[0102] なお、Si_3N_4膜からなる中間層を設けずに、膜厚１０ｎｍのＰｔ膜の裏

面導電膜とした場合の反射型マスクブランクの裏面の平坦度を測定したところ、凹形状で４０１ｎｍの平坦度であり、Si_3N_4膜が応力調整機能を有していることが確認できた。

[0103] その後、後述の実施例１と同様の方法で、反射型マスク２００を作製した。作製された反射型マスク２００の基板１の第２主面（裏面）側から波長５３２ｎｍのＮｄ－ＹＡＧレーザのレーザービームを照射したところ、中間層及び裏面導電膜５が透過率の高いSi_3N_4膜及びＰｔ膜で形成されているため、反射型マスク２００の位置合わせ誤差を修正することができた。

[0104] ＜反射型マスク及びその製造方法＞

本実施形態の反射型マスクブランク１００を使用して、反射型マスクを製造する。ここでは概要説明のみを行い、後に実施例において図面を参照しながら詳細に説明する。

[0105] 反射型マスクブランク１００を準備して、その第１主面の吸収体膜４に、レジスト膜を形成し（反射型マスクブランク１００としてレジスト膜を備えている場合は不要）、このレジスト膜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を形成する。

[0106] 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をマスクとして吸収体膜４をエッチングして吸収体パターンを形成し、レジストパターンをアッシング又はレジスト剥離液などで除去することにより、吸収体パターンが形成される。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。

[0107] ここで、吸収体膜４のエッチングガスとしては、Cl_2、$SiCl_4$、$CHCl_3$、CCl_4、及びBCl_3等の塩素系のガス、塩素系ガス及びＨｅを所定の割合で含む混合ガス、塩素系ガス及びＡｒを所定の割合で含む混合ガス等が用いられる。吸収体膜４のエッチングにおいて、エッチングガスに実質的に酸素が含まれていないので、Ｒｕ系保護膜に表面荒れが生じることがない。この酸素を実質的に含まれていないガスとしては、ガス中の酸素の含有量が５原子％以下であるものが該当する。

[0108] 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が得られる。

[0109] ＜半導体装置の製造方法＞

上記本実施形態の反射型マスク２００を使用してＥＵＶ露光を行うことにより、半導体基板上に反射型マスク２００上の吸収体パターン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、吸収体パターンが、側壁ラフネスの少ない微細で高精度なパターンであるため、高い寸法精度で所望のパターンを半導体基板上に形成できる。このリソグラフィ工程に加え、被加工膜のエッチング、絶縁膜及び導電膜の形成、ドーパントの導入、並びにアニールなど種々の工程を経ることで、所望の電子回路が形成された半導体装置を製造することができる。

[0110] より詳しく説明すると、ＥＵＶ露光装置は、ＥＵＶ光を発生するレーザープラズマ光源、照明光学系、マスクステージ系、縮小投影光学系、ウエハステージ系、及び真空設備等から構成される。光源にはデブリトラップ機能と露光光以外の長波長の光をカットするカットフィルタ及び真空差動排気用の設備等が備えられている。照明光学系と縮小投影光学系は反射型ミラーから構成される。ＥＵＶ露光用反射型マスク２００は、その第２主面に形成された導電膜により静電吸着されてマスクステージに載置される。

[0111] ＥＵＶ光源の光は、照明光学系を介して反射型マスク垂直面に対して６°から８°傾けた角度で反射型マスクに照射される。この入射光に対する反射型マスク２００からの反射光は、入射とは逆方向にかつ入射角度と同じ角度で反射（正反射）し、通常１／４の縮小比を持つ反射型投影光学系に導かれ、ウエハステージ上に載置されたウエハ（半導体基板）上のレジストへの露光が行われる。この間、少なくともＥＵＶ光が通る場所は真空排気される。また、この露光にあたっては、マスクステージとウエハステージを縮小投影光学系の縮小比に応じた速度で同期させてスキャンし、スリットを介して露光を行うスキャン露光が主流となっている。そして、この露光済レジスト膜

を現像することによって、半導体基板上にレジストパターンを形成することができる。本発明では、シャドーイング効果の小さな薄膜で、しかも側壁ラフネスの少ない高精度な吸収体パターンを持つマスクが用いられている。このため、半導体基板上に形成されたレジストパターンは高い寸法精度を持つ所望のものとなる。そして、このレジストパターンをマスクとして使用してエッチング等を実施することにより、例えば半導体基板上に所定の配線パターンを形成することができる。このような露光工程や被加工膜加工工程、絶縁膜や導電膜の形成工程、ドーパント導入工程、あるいはアニール工程等その他の必要な工程を経ることで、半導体装置が製造される。

実施例

[0112] 以下、実施例について図面を参照しつつ説明する。なお、実施例において同様の構成要素については同一の符号を使用し、説明を簡略化若しくは省略する。

[0113] [実施例１]

実施例１の反射型マスクブランク１００は、図１に示すように、裏面導電膜５と、基板１と、多層反射膜２と、保護膜３と、吸収体膜４とを有する。吸収体膜４はＮｉＴａのアモルファス合金を含む材料からなる。そして、図２（ａ）に示されるように、吸収体膜４上にレジスト膜１１を形成する。図２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。

[0114] 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。

[0115] 第１主面及び第２主面の両主表面が研磨された６０２５サイズ（約１５２ｍｍ×１５２ｍｍ×６．３５ｍｍ）の低熱膨張ガラス基板であるSiO_2－TiO_2系ガラス基板を準備し基板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。

[0116] 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。

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

[0117] 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の厚みで成膜し、続いて、Ｍｏ膜を２．８ｎｍの厚みで成膜した。これを１周期とし、同様にして４０周期積層し、最後にＳｉ膜を４．０ｎｍの厚みで成膜し、多層反射膜２を形成した。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。

[0118] 引き続き、Ａｒガス雰囲気中で、Ｒｕターゲットを使用したイオンビームスパッタリング法によりＲｕ膜からなる保護膜３を２．５ｎｍの厚みで成膜した。

[0119] 次に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＮｉＴａ膜からなる吸収体膜４を形成した。ＮｉＴａ膜は、ＮｉＴａターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、３９．８ｎｍの膜厚で成膜した。

[0120] ＮｉＴａ膜の元素比率はＮｉが８０原子％、Ｔａが２０原子％であった。また、ＮｉＴａ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、アモルファス構造であった。また、ＮｉＴａ膜の波長１３．５ｎｍにおける屈折率ｎは約０．９４７、消衰係数ｋは約０．０６３であった。

[0121] 上記のＮｉＴａ膜からなる吸収体膜４の波長１３．５ｎｍにおける反射率は、膜厚を３９．８ｎｍにしたため、０．１１％であった（図３）。

[0122] 次に、上記実施例１の反射型マスクブランク１００を用いて、実施例１の

反射型マスク２００を製造した。

[0123] 前述のように、反射型マスクブランク１００の吸収体膜４の上に、レジスト膜１１を１５０ｎｍの厚さで形成した（図２（ａ））。そして、このレジスト膜１１に所望のパターンを描画（露光）し、更に現像、リンスすることによって所定のレジストパターン１１ａを形成した（図２（ｂ））。次に、レジストパターン１１ａをマスクにして、ＮｉＴａ膜（吸収体膜４）のドライエッチングを、Cl_2ガスを用いて行うことで、吸収体パターン４ａを形成した（図２（ｃ））。

[0124] 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。

[0125] 実施例１の反射型マスク２００では、ＮｉＴａ膜上のレジスト膜１１に対して電子線描画を行っても、設計値通りのパターンが描画できることが確認できた。また、ＮｉＴａ膜がアモルファス合金であるため、塩素系ガスでの加工性が良く、高い精度で吸収体パターン４ａを形成することができた。また、吸収体パターン４ａの膜厚は３９．８ｎｍ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、シャドーイング効果を低減することができた。

[0126] 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。

[0127] 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。

[0128] [実施例２]

実施例２は、吸収体膜４をＮｉＺｒのアモルファス合金とした場合の実施

例であって、それ以外は実施例１と同様である。

[0129] 即ち、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＮｉＺｒ膜からなる吸収体膜４を形成した。ＮｉＺｒ膜は、ＮｉＺｒターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、５３．９ｎｍの膜厚で成膜した。

[0130] ＮｉＺｒ膜の元素比率はＮｉが８０原子％、Ｚｒが２０原子％であった。また、ＮｉＺｒ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、アモルファス構造であった。また、ＮｉＺｒ膜の波長１３．５ｎｍにおける屈折率ｎは約０．９５２、消衰係数ｋは約０．０４９であった。

[0131] 上記のＮｉＺｒ膜からなる吸収体膜４の波長１３．５ｎｍにおける反射率は、膜厚を５３．９ｎｍにしたため、０．１２％であった（図４）。

[0132] また、実施例１と同様に実施例２の反射型マスク２００及び半導体装置を製造したところ、実施例１と同様に良好な結果が得られた。

[0133] [実施例３]

実施例３は、吸収体膜４をＮｉＰのアモルファス金属とした場合の実施例であって、それ以外は実施例１と同様である。

[0134] 即ち、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＮｉＰ膜からなる吸収体膜４を形成した。ＮｉＰ膜は、ＮｉＰターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、４６．４ｎｍの膜厚で成膜した。

[0135] ＮｉＰ膜の元素比率はＮｉが７９．５原子％、Ｐが２０．５原子％であった。また、ＮｉＰ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、アモルファス構造であった。また、ＮｉＰ膜の波長１３．５ｎｍにおける屈折率ｎは約０．９５６、消衰係数ｋは約０．０５６であった。

[0136] 上記のＮｉＰ膜からなる吸収体膜４の波長１３．５ｎｍにおける反射率は、膜厚を４６．４ｎｍにしたため、０．１３％であった（図５）。

[0137] また、実施例１と同様に実施例３の反射型マスク２００及び半導体装置を製造したところ、実施例１と同様に良好な結果が得られた。

[0138] [実施例４]

実施例４は、図１３に示すように、エッチングマスク膜６を備えた反射型

マスクブランク３００とした。実施例４は、吸収体膜４をＣｏＴａのアモルファス合金とし、吸収体膜４上にＣｒＮ膜からなるエッチングマスク膜６を設けた場合の実施例であって、それ以外は実施例１と同様である。

[0139] 即ち、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＣｏＴａ膜からなる吸収体膜４を形成した。ＣｏＴａ膜は、ＣｏＴａターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、４０．４ｎｍの膜厚で成膜した。

[0140] ＣｏＴａ膜の元素比率はＣｏが８０原子％、Ｔａが２０原子％であった。また、ＣｏＴａ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、アモルファス構造であった。また、ＣｏＴａ膜の波長１３．５ｎｍにおける屈折率ｎは約０．９３６、消衰係数ｋは約０．０５９であった。

[0141] 上記のＣｏＴａ膜からなる吸収体膜４の波長１３．５ｎｍにおける反射率は、膜厚を４０．４ｎｍにしたため、０．１８％であった（図６）。

[0142] 作製した吸収体膜付き基板に対して、エッチングマスク膜６としてＣｒＮ膜をマグネトロンスパッタリング（反応性スパッタリング）法により下記の条件にて形成し、実施例４の反射型マスクブランク３００を得た。

エッチングマスク膜形成条件：Ｃｒターゲット、ＡｒとＮ$_2$の混合ガス雰囲気（Ａｒ：９０％、Ｎ：１０％）、膜厚１０ｎｍ。

[0143] ラザフォード後方散乱分析法によりエッチングマスク膜６の元素組成を測定したところ、Ｃｒ：９０原子％、Ｎ：１０原子％であった。

[0144] 次に、上記実施例４の反射型マスクブランク３００を用いて、実施例４の反射型マスク４００を製造した。

[0145] 反射型マスクブランク３００のエッチングマスク膜６の上に、レジスト膜１１を１００ｎｍの厚さで形成した（図１４（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１４（ｂ））。次に、レジストパターン１１ａをマスクにして、ＣｒＮ膜（エッチングマスク膜６）のドライエッチングを、Ｃｌ$_2$ガスとＯ$_2$の混合ガス（Ｃｌ$_2$＋Ｏ$_2$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１４（ｃ

））。引き続き、ＣｏＴａ膜（吸収体膜４）のドライエッチングを、Cl_2ガスを用いて行うことで、吸収体パターン４ａを形成した。レジストパターン１１ａをアッシングやレジスト剥離液などで除去した（図１４（ｄ））。

[0146] その後、エッチングマスクパターン６ａを、Cl_2ガスとO_2の混合ガスを用いたドライエッチングによって除去した（図１４（ｅ））。最後に純水（ＤＩＷ）を用いたウェット洗浄を行って、実施例４の反射型マスク４００を製造した。

[0147] 吸収体膜４の上にエッチングマスク膜６が形成されていることにより、吸収体膜４を容易にエッチングすることができた。また、転写パターンを形成するためのレジスト膜１１を薄膜化することでき、微細パターンを有する反射型マスク４００が得られた。

[0148] 実施例４の反射型マスク４００では、ＣｏＴａ膜上のレジスト膜１１に対して電子線描画を行っても、設計値通りのパターンが描画できることが確認できた。また、ＣｏＴａ膜がアモルファス合金であるとともに、吸収体膜４の上にエッチングマスク膜６を設けているため、高い精度で吸収体パターン４ａを形成することができた。また、吸収体パターン４ａの膜厚は４０．４ｎｍ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、シャドーイング効果を低減することができた。

[0149] 実施例４で作製した反射型マスク４００をＥＵＶスキャナにセットし、半導体基板上に被加工膜とレジスト膜が形成されたウエハに対してＥＵＶ露光を行った。そして、この露光済レジスト膜を現像することによって、被加工膜が形成された半導体基板上にレジストパターンを形成した。

[0150] 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。

[0151] [実施例５]

実施例５は、吸収体膜４をＣｏＮｂのアモルファス合金とした場合の実施例であって、それ以外は実施例４と同様である。

[0152] 即ち、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＣｏＮｂ膜からなる吸収体膜４を形成した。ＣｏＮｂ膜は、ＣｏＮｂターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、４７．９ｎｍの膜厚で成膜した。

[0153] ＣｏＮｂ膜の元素比率はＣｏが８０原子％、Ｎｂが２０原子％であった。また、ＣｏＮｂ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、アモルファス構造であった。また、ＣｏＮｂ膜の波長１３．５ｎｍにおける屈折率ｎは約０．９３３、消衰係数ｋは約０．０４８であった。

[0154] 上記のＣｏＮｂ膜からなる吸収体膜４の波長１３．５ｎｍにおける反射率は、膜厚を４７．９ｎｍにしたため、０．１８％であった（図７）。

[0155] また、実施例４と同様に、実施例５の反射型マスク及び半導体装置を製造したところ、実施例４と同様に良好な結果が得られた。

[0156] [実施例６]

実施例６は、図１３に示すように、エッチングマスク膜６を備えた反射型マスクブランク３００とした。実施例６は、保護膜３をＲｕＮｂ膜とし、吸収体膜４をＮｉＴａのアモルファス合金とし、吸収体膜４の上にＣｒＮ膜からなるエッチングマスク膜６を設けた場合の実施例である。

[0157] 実施例１と同様にして作製した裏面導電膜５及び多層反射膜２が形成された多層反射膜付き基板に対して、保護膜３を成膜した。保護膜３は、Ａｒガス雰囲気中で、ＲｕＮｂターゲットを使用したイオンビームスパッタリング法により、膜厚が２．５ｎｍのＲｕＮｂ膜として形成した。

[0158] 次に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＮｉＴａ膜からなる吸収体膜４を形成した。ＮｉＴａ膜は、ＮｉＴａターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、４０ｎｍの膜厚で成膜した。

[0159] ＮｉＴａ膜の元素組成はＮｉが５０原子％、Ｔａが５０原子％であった。また、ＮｉＴａ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、アモルファス構造であった。また、ＮｉＴａ膜の波長１３．５ｎｍにおける屈折率ｎは約０．９５１、消衰係数ｋは約０．０４９であった。また、上記のＮｉＴａ膜からなる吸収体膜４の波長１３．５ｎｍにおける反射率は

、１．１％であった。

[0160] 作製した吸収体膜付き基板に対して、エッチングマスク膜６としてＣｒＮ膜をマグネトロンスパッタリング（反応性スパッタリング）法により形成した。ＣｒＮ膜は、Ｃｒターゲットを用いて、ＡｒとＮ$_2$の混合ガス雰囲気にて、１０ｎｍの膜厚で成膜した。ラザフォード後方散乱分析法によりエッチングマスク膜６の元素組成を測定したところ、Ｃｒが９０原子％、Ｎが１０原子％であった。以上のようにして、実施例６の反射型マスクブランク３００を製造した。

[0161] 次に、上記実施例６の反射型マスクブランク３００を用いて、実施例６の反射型マスク４００を製造した。

[0162] 反射型マスクブランク３００のエッチングマスク膜６の上に、レジスト膜１１を１００ｎｍの厚さで形成した（図１４（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１４（ｂ））。次に、レジストパターン１１ａをマスクにして、ＣｒＮ膜（エッチングマスク膜６）のドライエッチングを、Ｃｌ$_2$ガスとＯ$_2$の混合ガス（Ｃｌ$_2$＋Ｏ$_2$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１４（ｃ））。引き続き、ＮｉＴａ膜（吸収体膜４）のドライエッチングを、ＢＣｌ$_3$ガスを用いて行うことで、吸収体パターン４ａを形成し、レジストパターン１１ａをアッシングやレジスト剥離液などで除去した（図１４（ｄ））。

[0163] その後、エッチングマスクパターン６ａをＣｌ$_2$ガスとＯ$_2$の混合ガスを用いたドライエッチングによって除去した（図１４（ｅ））。最後に純水（ＤＩＷ）を用いたウェット洗浄を行って、実施例６の反射型マスク４００を製造した。

[0164] 吸収体膜４の上にエッチングマスク膜６が形成されていることにより、吸収体膜４を容易にエッチングすることができた。また、転写パターンを形成するためのレジスト膜１１を薄膜化することでき、微細パターンを有する反射型マスク４００が得られた。

[0165] 実施例６の反射型マスク４００では、ＮｉＴａ膜上のレジスト膜１１に対して電子線描画を行っても、設計値通りのパターンが描画できることが確認できた。また、ＮｉＴａ膜がアモルファス合金であるとともに、吸収体膜４の上にエッチングマスク膜６を設けているため、高い精度で吸収体パターン４ａを形成することができた。また、吸収体パターン４ａの膜厚は４０ｎｍ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、シャドーイング効果を低減することができた。

[0166] 実施例６で作製した反射型マスク４００をＥＵＶスキャナにセットし、半導体基板上に被加工膜とレジスト膜が形成されたウエハに対してＥＵＶ露光を行った。そして、この露光済レジスト膜を現像することによって、被加工膜が形成された半導体基板上にレジストパターンを形成した。

[0167] 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。

[0168] [実施例７]

実施例７は、実施例６のＮｉＴａ膜の組成比を変えた場合の実施例であって、それ以外は実施例６と同様である。

[0169] 即ち、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＮｉＴａ膜からなる吸収体膜４を形成した。ＮｉＴａ膜は、ＮｉＴａターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、４０ｎｍの膜厚で成膜した。

[0170] ＮｉＴａ膜の元素組成はＮｉが２５原子％、Ｔａが７５原子％であった。また、ＮｉＴａ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、アモルファス構造であった。また、ＮｉＴａ膜の波長１３．５ｎｍにおける屈折率ｎは約０．９５１、消衰係数ｋは約０．０４０であった。また、上記のＮｉＴａ膜からなる吸収体膜４の波長１３．５ｎｍにおける反射率は、２．３％であった。

[0171] 実施例６と同様に実施例７の反射型マスク４００を作製したところ、実施例６よりもエッチング選択比が大きく、エッチング時間を短縮することがで

きた。また、実施例６と同様に実施例７の半導体装置を製造したところ、実施例６と同様に良好な結果が得られた。

[0172] [実施例８]

実施例８は、吸収体膜４をＣｏＴａＮのアモルファス合金とした場合の実施例であって、それ以外は実施例６と同じである。

[0173] 即ち、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＣｏＴａＮ膜からなる吸収体膜４を形成した。ＣｏＴａＮ膜は、ＣｏＴａターゲットを用いて、ＡｒとＮ$_2$の混合ガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、４０ｎｍの膜厚で成膜した。

[0174] ＣｏＴａＮ膜の元素組成はＣｏが４０原子％、Ｔａが４０原子％、Ｎが２０原子％であった。また、ＣｏＴａＮ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、アモルファス構造であった。また、Ｘ線反射率法（ＸＲＲ）を用いて、ＣｏＴａＮ膜の表面に形成された酸化層の膜厚を測定したところ、１．５ｎｍであった。ＣｏＴａＮ膜の波長１３．５ｎｍにおける屈折率ｎは約０．９５０、消衰係数ｋは約０．０４７であった。また、上記のＣｏＴａＮ膜からなる吸収体膜４の波長１３．５ｎｍにおける反射率は、１．１％であった。

[0175] 実施例６と同様に、実施例８の反射型マスク及び半導体装置を製造したところ、実施例６と同様に良好な結果が得られた。

[0176] [実施例９]

実施例９は、吸収体膜４のエッチングガスを変えた場合の実施例であって、それ以外は実施例８と同様である。

[0177] 即ち、反射型マスクブランク３００のエッチングマスク膜６の上に、レジスト膜１１を１００ｎｍの厚さで形成した（図１４（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１４（ｂ））。次に、レジストパターン１１ａをマスクにして、ＣｒＮ膜（エッチングマスク膜６）のドライエッチングを、Ｃｌ$_2$ガスとＯ$_2$の混合ガス（Ｃｌ$_2$＋Ｏ$_2$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１４（ｃ））。引き続き、ＣｏＴａＮ膜（吸収体膜４）の表面から深さ４．９ｎｍを、BCl_3ガスを用いてドライエッチングを行い、ＣｏＴａＮ膜の表面に形成された酸化層を除去した。その後、残膜厚が３５．１ｎｍのＣｏＴａＮ膜をCl_2ガスを用いてドライエッチングを行うことで、吸収体パターンを形成した（図１４（ｄ））。

[0178] 実施例８と同様に、実施例９の反射型マスク及び半導体装置を製造したところ、実施例８と同様に良好な結果が得られた。また、実施例８よりも、吸収体膜４のエッチング時間を短縮することができた。

[0179] [実施例１０]

実施例１０は、図１５示すように、エッチングストッパー膜７及びエッチングマスク膜６を備えた反射型マスクブランク５００とした。実施例１０は、吸収体膜４をＣｏＴａのアモルファス合金とし、吸収体膜４の下にＣｒＮ膜からなるエッチングストッパー膜７を設け、吸収体膜４上にＣｒＮ膜からなるエッチングマスク膜６を設けた場合の実施例である。

[0180] 即ち、実施例６と同様にして作製した裏面導電膜５、多層反射膜２及び保護膜３が形成された保護膜付き基板に対して、エッチングストッパー膜７としてＣｒＮ膜をマグネトロンスパッタリング（反応性スパッタリング）法により形成した。ＣｒＮ膜は、Ｃｒターゲットを用いて、ＡｒとN2の混合ガス雰囲気にて、５ｎｍの膜厚で成膜した。ラザフォード後方散乱分析法によりエッチングストッパー膜７の元素組成を測定したところ、Ｃｒが９０原子％、Ｎが１０原子％であった。

[0181] 次に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＣｏＴａ膜からなる吸収体膜４を形成した。ＣｏＴａ膜は、ＣｏＴａターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、４０ｎｍの膜厚で成膜した。

[0182] ＣｏＴａ膜の元素組成はＣｏが７５原子％、Ｔａが２５原子％であった。また、ＣｏＴａ膜の結晶構造をＸ線回折装置（ＸＲＤ）により測定したところ、アモルファス構造であった。また、ＣｏＴａ膜の波長１３．５ｎｍにお

ける屈折率ｎは約０．９５２、消衰係数ｋは約０．０４０であった。また、上記のＣｏＴａ膜からなる吸収体膜４の波長１３．５ｎｍにおける反射率は、２．４％であった。

[0183] 作製した吸収体膜付き基板に対して、エッチングマスク膜６としてＣｒＮ膜をマグネトロンスパッタリング（反応性スパッタリング）法により形成した。ＣｒＮ膜は、Ｃｒターゲットを用いて、ＡｒとＮ$_2$の混合ガス雰囲気にて、５ｎｍの膜厚で吸収体膜４を成膜した。ラザフォード後方散乱分析法によりエッチングマスク膜６の元素組成を測定したところ、Ｃｒが９０原子％、Ｎが１０原子％であった。このようにして、実施例１０の反射型マスクブランク５００を得た。

[0184] 次に、上記実施例１０の反射型マスクブランク５００を用いて、反射型マスク６００を製造した。

[0185] 反射型マスクブランク５００のエッチングマスク膜６の上に、レジスト膜１１を８０ｎｍの厚さで形成した（図１６（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１６（ｂ））。次に、レジストパターン１１ａをマスクにして、ＣｒＮ膜（エッチングマスク膜６）のドライエッチングを、Ｃｌ$_2$ガスとＯ$_2$の混合ガス（Ｃｌ$_2$＋Ｏ$_2$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１６（ｃ））。引き続き、ＣｏＴａ膜（吸収体膜４）のドライエッチングを、ＢＣｌ$_3$ガスを用いて行うことで、吸収体パターン４ａを形成し、レジストパターン１１ａをアッシングやレジスト剥離液などで除去した（図１６（ｄ））。

[0186] その後、Ｃｌ$_2$ガスとＯ$_2$の混合ガスを用いたドライエッチングにより、エッチングストッパー膜７をパターニングするとともに、エッチングマスクパターン６ａを同時に除去した（図１６（ｅ））。最後に純水（ＤＩＷ）を用いたウェット洗浄を行って、実施例１０の反射型マスク６００を製造した。

[0187] 実施例１０では、吸収体膜４の下にエッチングストッパー膜７が形成されていることにより、保護膜３にダメージを与えることなく吸収体膜４を容易

にエッチングすることができた。また、転写パターンを形成するためのレジスト膜１１を薄膜化することでき、微細パターンを有する反射型マスク６００が得られた。

[0188] 実施例１０の反射型マスク６００では、ＣｏＴａ膜上のレジスト膜１１に対して電子線描画を行っても、設計値通りのパターンが描画できることが確認できた。また、ＣｏＴａ膜がアモルファス合金であるとともに、吸収体膜４の上下にエッチングマスク膜６及びエッチングストッパー膜７を設けているため、保護膜３にダメージを与えることなく高い精度で吸収体パターン４ａを形成することができた。また、吸収体パターン４ａの膜厚は４０ｎｍ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、シャドーイング効果を低減することができた。

[0189] [実施例１１]

実施例１１は、実施例１０のエッチングストッパー膜７及びエッチングマスク膜６を各々SiO_2膜に変え、吸収体膜４のエッチングガスを変えた場合の実施例であって、それ以外は実施例１０と同じである。

[0190] 即ち、実施例６と同様にして作製した裏面導電膜５、多層反射膜２及び保護膜３が形成された保護膜付き基板に対して、エッチングストッパー膜７としてSiO_2膜をＲＦスパッタリング法により形成した。SiO_2膜は、SiO_2ターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気にて、５ｎｍの膜厚で成膜した。ラザフォード後方散乱分析法によりエッチングストッパー膜７の元素組成を測定したところ、SiO_2であることを確認した。

[0191] 次に、実施例１０と同様に、ＤＣマグネトロンスパッタリング法により、ＣｏＴａ膜からなる吸収体膜４を形成した。ＣｏＴａ膜は、ＣｏＴａターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、４０ｎｍの膜厚で成膜した。

[0192] 作製した吸収体膜付き基板に対して、エッチングマスク膜６としてSiO_2膜をＲＦスパッタリング法により形成した。SiO_2膜は、SiO_2ターゲットを用いて、Ａｒガス雰囲気にて、５ｎｍの膜厚で成膜した。ラザフォード

後方散乱分析法によりエッチングマスク膜６の元素組成を測定したところ、SiO_2であることを確認した。このようにして、実施例１１の反射型マスクブランク５００を得た。

[0193] 実施例１０と同様にして、実施例１１の反射型マスクブランク５００のエッチングマスク膜６の上に、レジスト膜１１を８０ｎｍの厚さで形成した（図１６（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１６（ｂ））。次に、レジストパターン１１ａをマスクにして、SiO_2膜（エッチングマスク膜６）のドライエッチングを、フッ素含有ガス（具体的には、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１６（ｃ））。引き続き、ＣｏＴａ膜（吸収体膜）のドライエッチングを、Cl_2ガスを用いて行うことで、吸収体パターン４ａを形成し、レジストパターン１１ａをアッシングやレジスト剥離液などで除去した（図１６（ｄ））。

[0194] その後、CF_4ガスを用いたドライエッチングにより、エッチングストッパー膜７をパターニングするとともに、エッチングマスクパターン６ａを同時に除去した（図１６（ｅ））。最後に純水（ＤＩＷ）を用いたウェット洗浄を行って、実施例１１の反射型マスク６００を製造した。

[0195] また、実施例１０と同様に半導体装置を製造したところ、実施例１０と同様に良好な結果が得られた。

[0196] [比較例１]

比較例１では、吸収体膜４として単層のＴａＢＮ膜を用いた以外、実施例１と同様の構造と方法で、反射型マスクブランク、反射型マスクを製造し、また、実施例１と同様の方法で半導体装置を製造した。

[0197] 単層のＴａＢＮ膜は、実施例１のマスクブランク構造の保護膜３の上に、ＮｉＴａ膜に代えて形成した。ＴａＢＮ膜は、ＴａＢ混合焼結ターゲットを用いて、ＡｒガスとＮ$_2$ガスの混合ガス雰囲気にて反応性スパッタリングで、６２ｎｍの膜厚で成膜した。

[0198] ＴａＢＮ膜の元素比率は、Ｔａが７５原子％、Ｂが１２原子％、Ｎが１３原子％であった。ＴａＢＮ膜の波長１３．５ｎｍにおける屈折率ｎは約０．９４９、消衰係数ｋは約０．０３０であった。

[0199] 上記の単層のＴａＢＮ膜からなる吸収体膜の波長１３．５ｎｍにおける反射率は、１．４％であった。

[0200] その後、実施例１と同様の方法で、レジスト膜をＴａＢＮ膜からなる吸収体膜上に形成し、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を形成した。そして、このレジストパターンをマスクにして、ＴａＢＮ膜からなる吸収体膜を、塩素ガスを用いたドライエッチングして、吸収体パターンを形成した。レジストパターン除去やマスク洗浄なども実施例１と同じ方法で行い、比較例１の反射型マスクを製造した。

[0201] 吸収体パターンの膜厚は６２ｎｍ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。

符号の説明

[0202] １　基板

２　多層反射膜

３　保護膜

４　吸収体膜

４ａ　吸収体パターン

５　裏面導電膜

６　エッチングマスク膜

６ａ　エッチングマスクパターン

７　エッチングストッパー膜

７ａ　エッチングストッパーパターン

１１　レジスト膜

１１ａ　レジストパターン

１００、３００、５００　反射型マスクブランク

２００、４００、６００　反射型マスク

請求の範囲

[請求項1] 基板上に、多層反射膜及び吸収体膜をこの順で有する反射型マスクブランクであって、

前記吸収体膜は、コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）のうち少なくとも１以上の元素を含有するアモルファス金属を含む材料からなることを特徴とする反射型マスクブランク。

[請求項2] 前記アモルファス金属は、前記コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）のうち少なくとも１以上の元素に、タングステン（W）、ニオブ（Ｎｂ）、タンタル（Ｔａ）、チタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ハフニウム（Ｈｆ）、イットリウム（Ｙ）及びリン（Ｐ）のうち少なくとも１以上の元素を添加したものであることを特徴とする請求項１に記載の反射型マスクブランク。

[請求項3] 前記アモルファス金属は、前記コバルト（Ｃｏ）及びニッケル（Ｎｉ）のうち少なくとも１以上の元素に、タンタル（Ｔａ）を添加したものであり、

前記タンタル（Ｔａ）の含有量は、１０原子％以上９０原子％以下であることを特徴とする請求項１又は２に記載の反射型マスクブランク。

[請求項4] 前記多層反射膜と前記吸収体膜との間に、保護膜を有することを特徴とする請求項１乃至３の何れか一つに記載の反射型マスクブランク。

[請求項5] 前記吸収体膜の上に、エッチングマスク膜を有し、

前記エッチングマスク膜は、クロム（Ｃｒ）を含む材料又はケイ素（Ｓｉ）を含む材料を含む材料からなることを特徴とする請求項１乃至４の何れか一つに記載の反射型マスクブランク。

[請求項6] 前記保護膜と前記吸収体膜との間に、エッチングストッパー膜を有し、

前記エッチングストッパー膜は、クロム（Ｃｒ）を含む材料又はケ

イ素（Ｓｉ）を含む材料からなることを特徴とする請求項４又は５に記載の反射型マスクブランク。

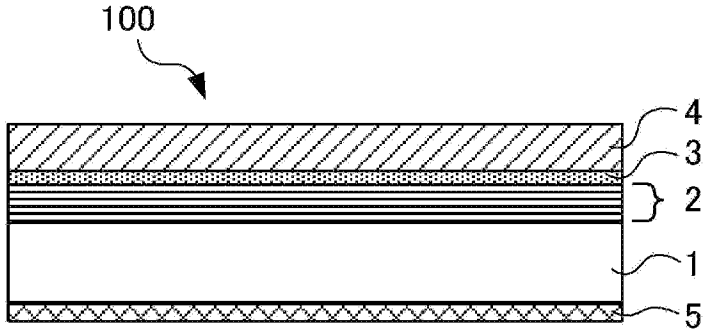
[請求項7] 請求項１乃至６の何れか一つに記載の反射型マスクブランクにおける前記吸収体膜がパターニングされた吸収体パターンを有することを特徴とする反射型マスク。

[請求項8] 請求項１乃至６の何れか一つに記載の反射型マスクブランクの前記吸収体膜を、塩素系ガスを用いたドライエッチングでパターニングして吸収体パターンを形成することを特徴とする反射型マスクの製造方法。

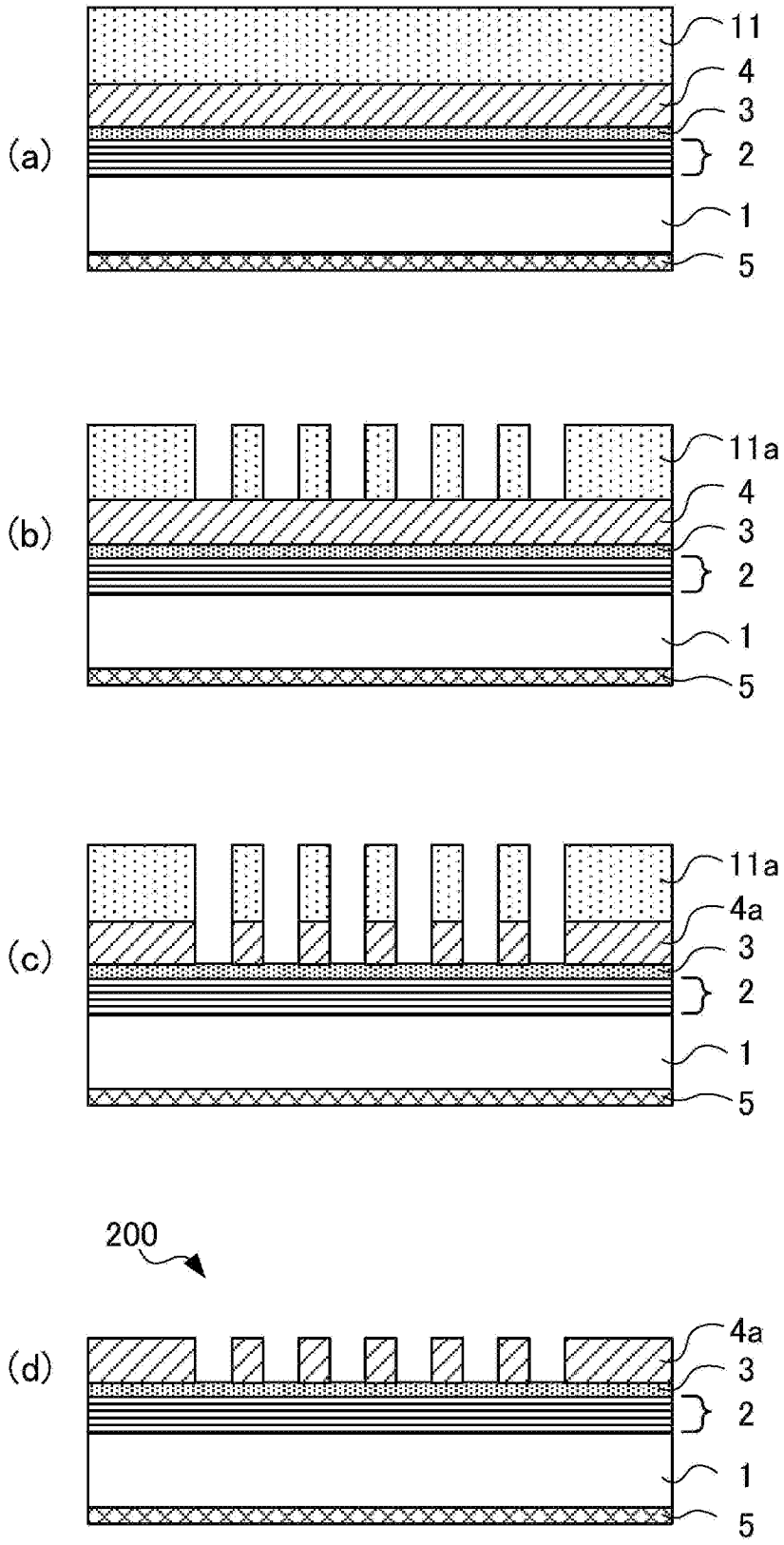
[請求項9] 請求項１乃至６の何れか一つに記載の反射型マスクブランクの前記吸収体膜を、第１の塩素系ガスと、該第１の塩素系ガスとは異なる第２の塩素系ガスとを用いたドライエッチングでパターニングして吸収体パターンを形成することを特徴とする反射型マスクの製造方法。

[請求項10] ＥＵＶ光を発する露光光源を有する露光装置に、請求項７に記載の反射型マスクをセットし、被転写基板上に形成されているレジスト膜に転写パターンを転写する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

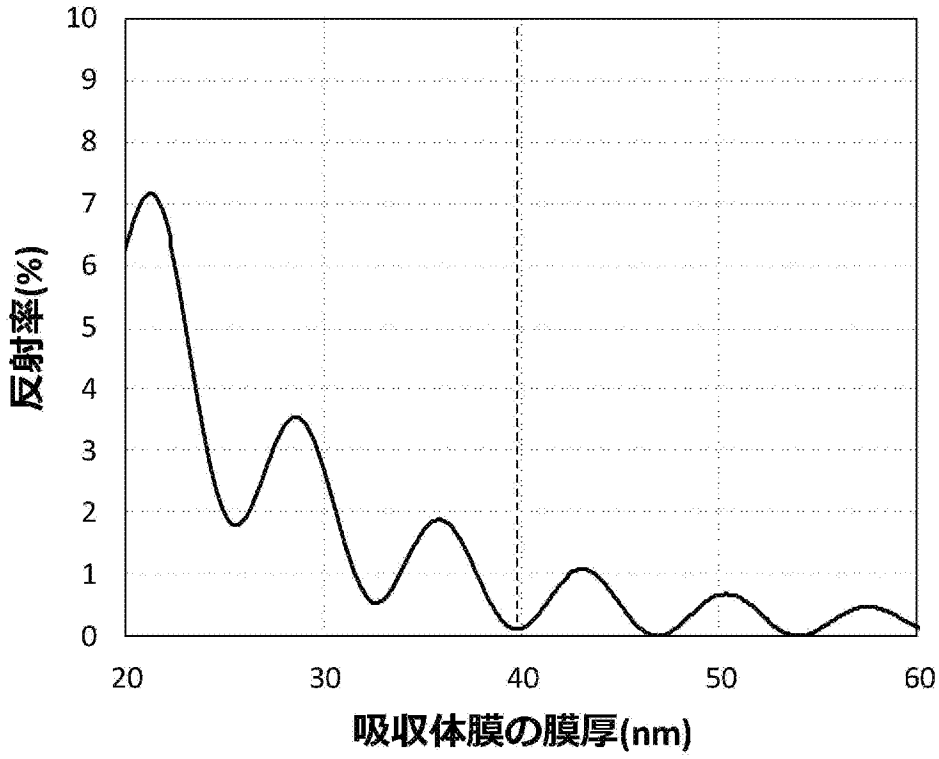
[図1]



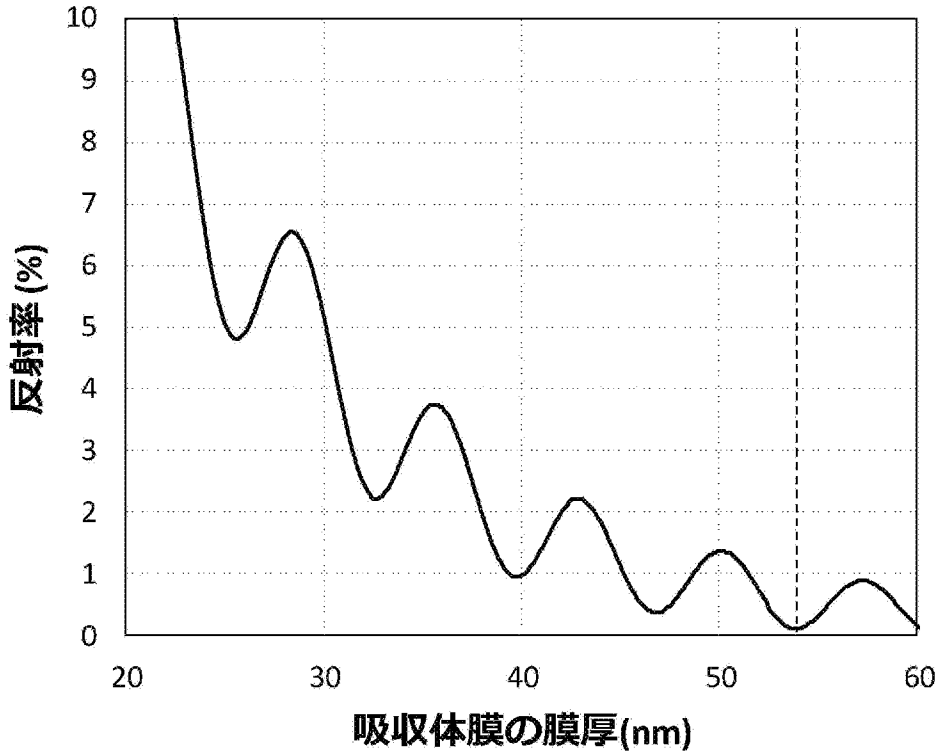
[図2]



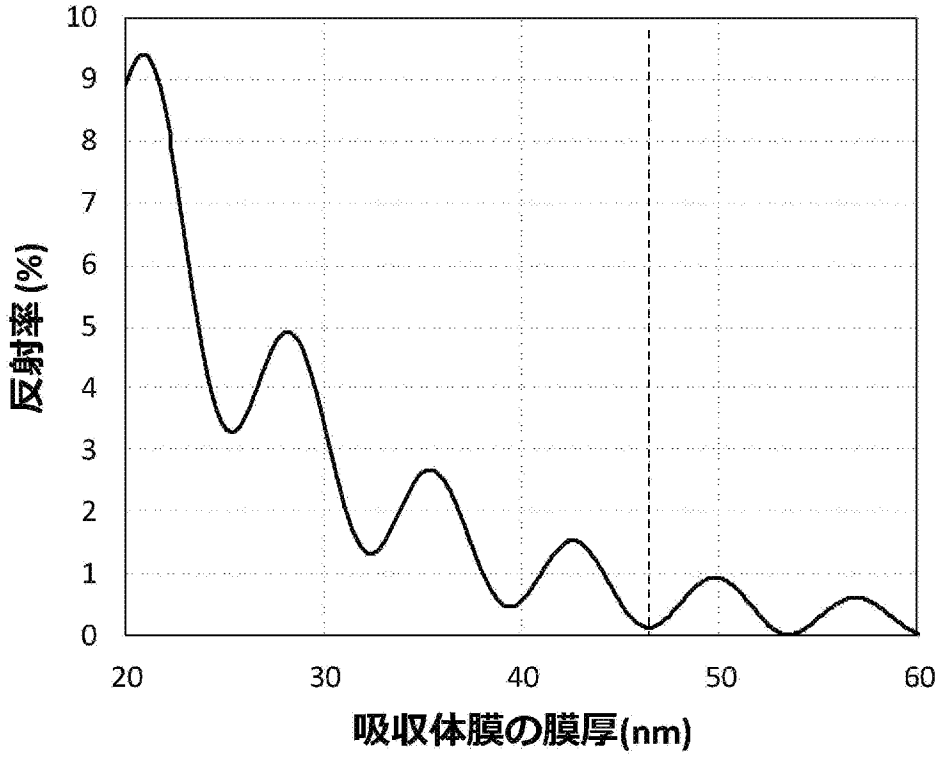
[図3]


10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
反射率(%)
20
30
40
50
60
吸収体膜の膜厚(nm)

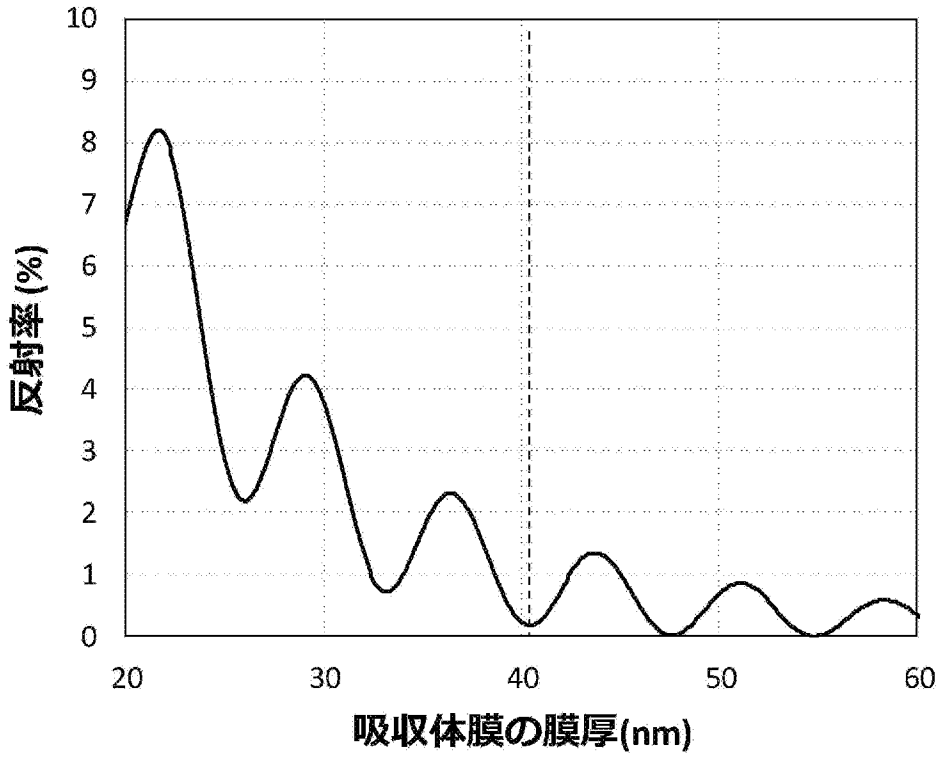
[図4]


10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
反射率(%)
20
30
40
50
60
吸収体膜の膜厚(nm)

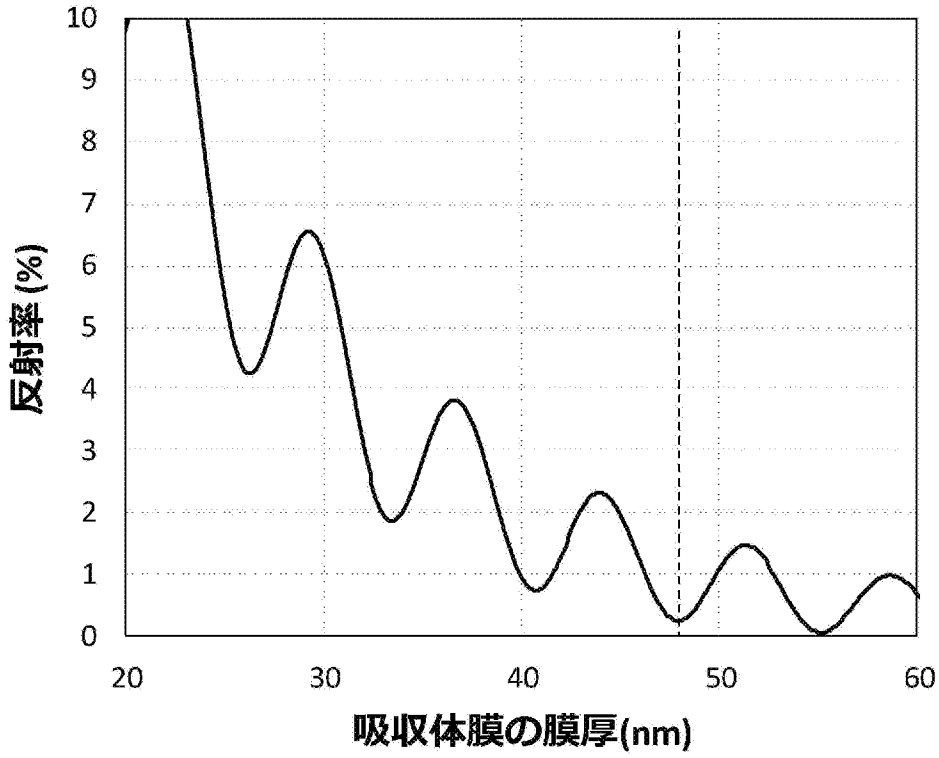
[図5]


10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
反射率 (%)
20
30
40
50
60
吸収体膜の膜厚(nm)

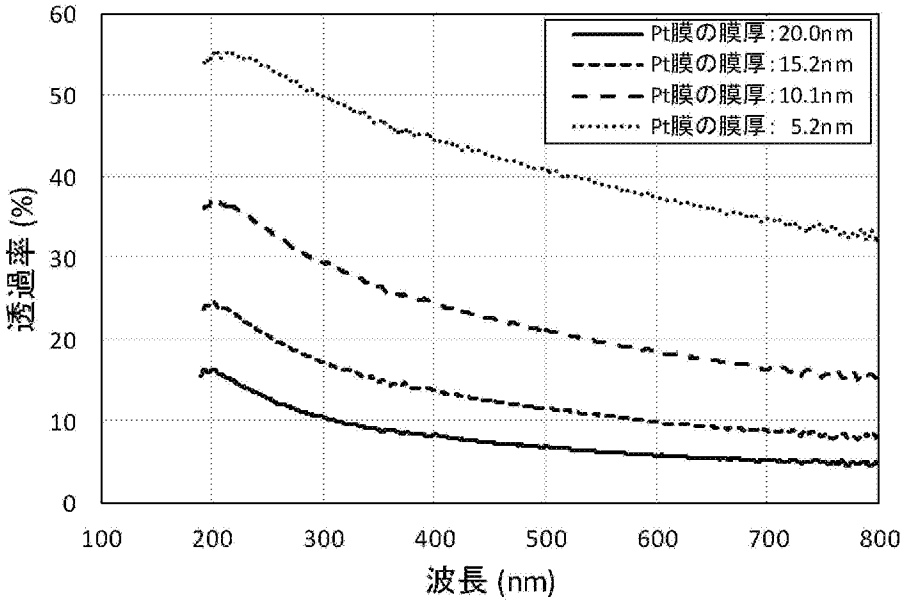
[図6]


10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
反射率 (%)
20
30
40
50
60
吸収体膜の膜厚(nm)

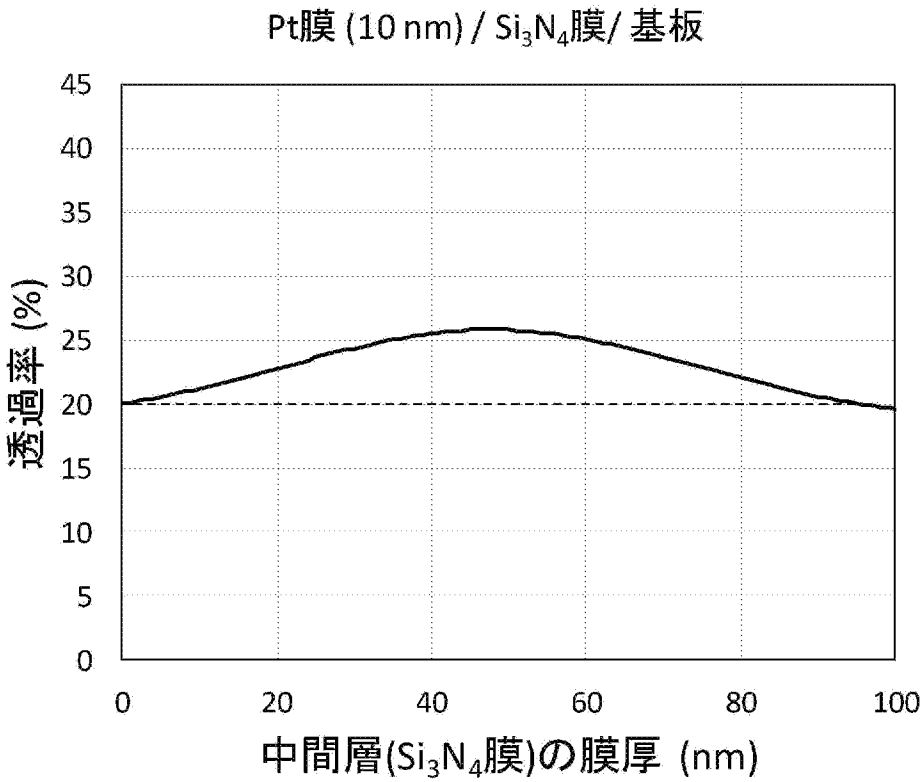
[図7]


反射率 (%)
吸収体膜の膜厚(nm)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
20
30
40
50
60

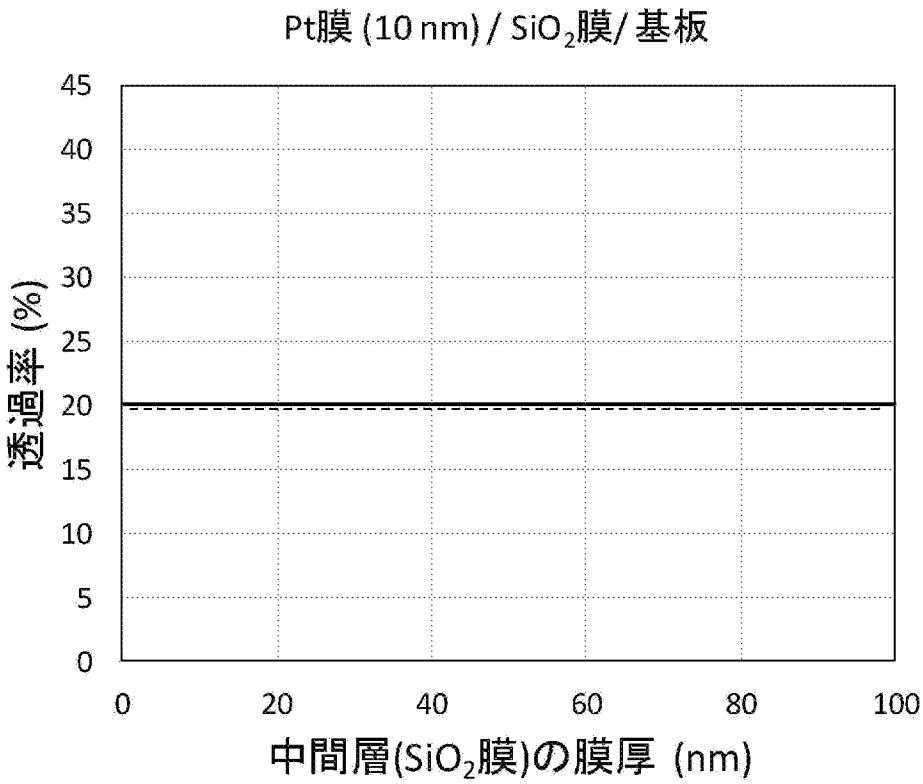
[図8]


透過率 (%)
波長 (nm)
Pt膜の膜厚:20.0nm
Pt膜の膜厚:15.2nm
Pt膜の膜厚:10.1nm
Pt膜の膜厚: 5.2nm
0
10
20
30
40
50
60
100
200
300
400
500
600
700
800

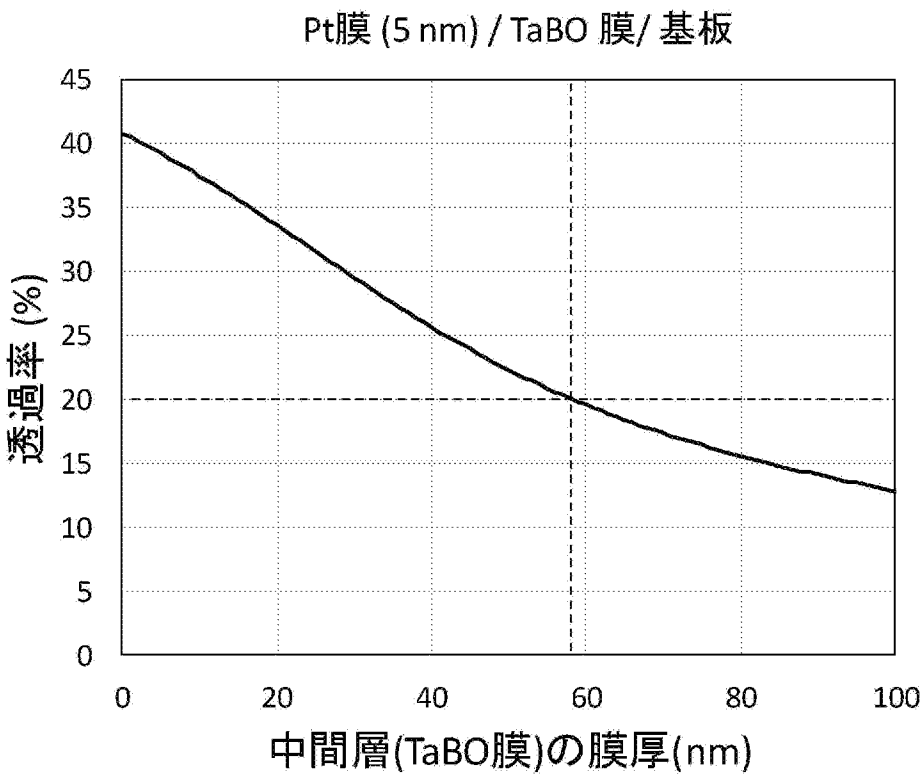
[図9]


Pt膜 (10 nm) / Si_3N_4膜/ 基板
透過率 (%)
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
0
20
40
60
80
100
中間層(Si_3N_4膜)の膜厚 (nm)

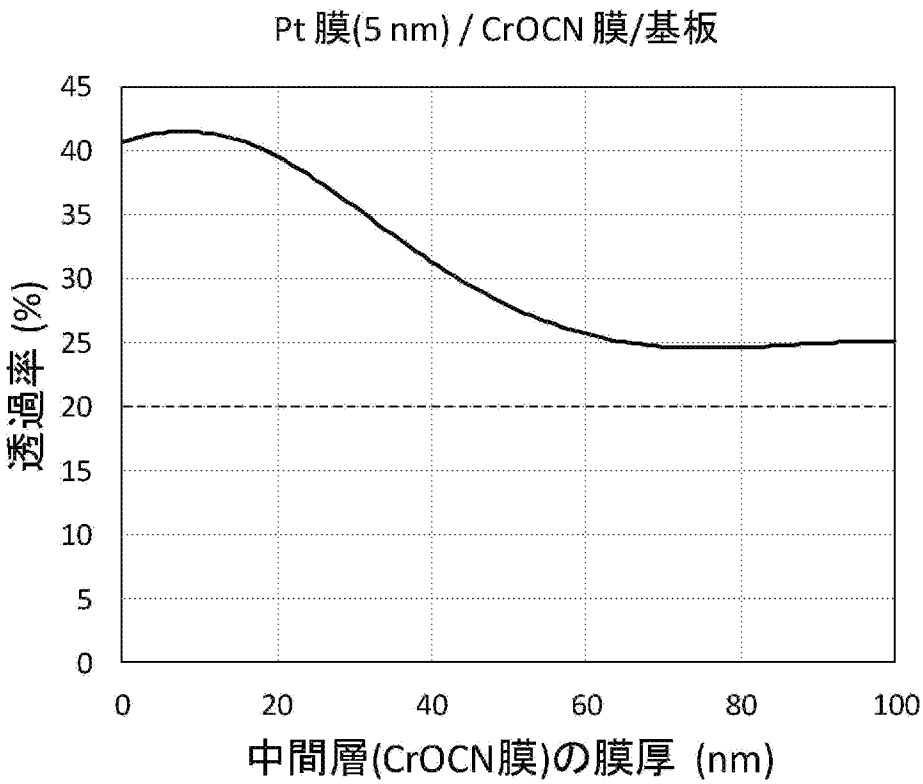
[図10]


Pt膜 (10 nm) / SiO_2膜/ 基板
透過率 (%)
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
0
20
40
60
80
100
中間層(SiO_2膜)の膜厚 (nm)

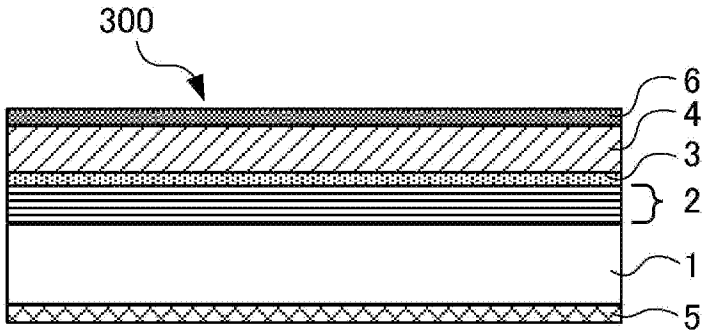
[図11]


Pt膜 (5 nm) / TaBO 膜/ 基板
透過率 (%)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
0
20
40
60
80
100
中間層(TaBO膜)の膜厚(nm)

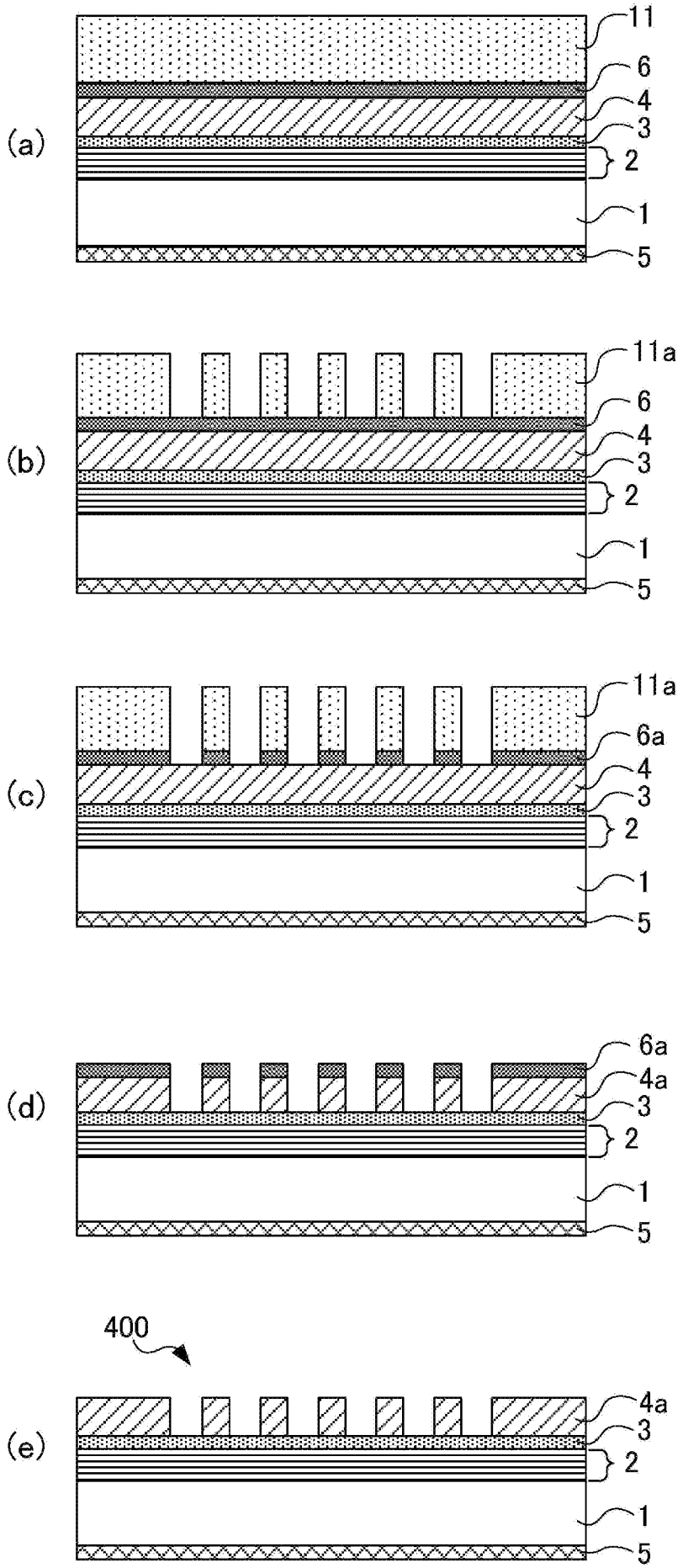
[図12]


Pt 膜(5 nm) / CrOCN 膜/基板
透過率 (%)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
0
20
40
60
80
100
中間層(CrOCN膜)の膜厚 (nm)

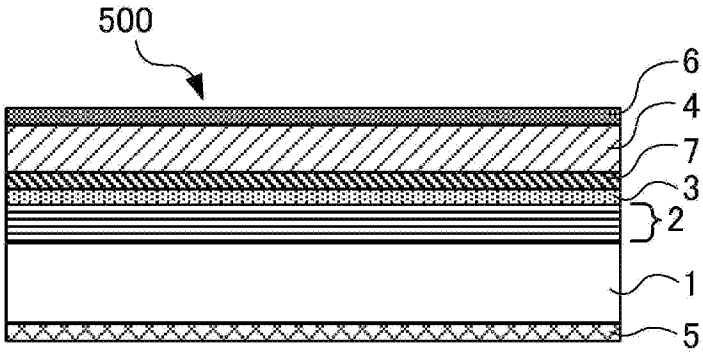
[図13]



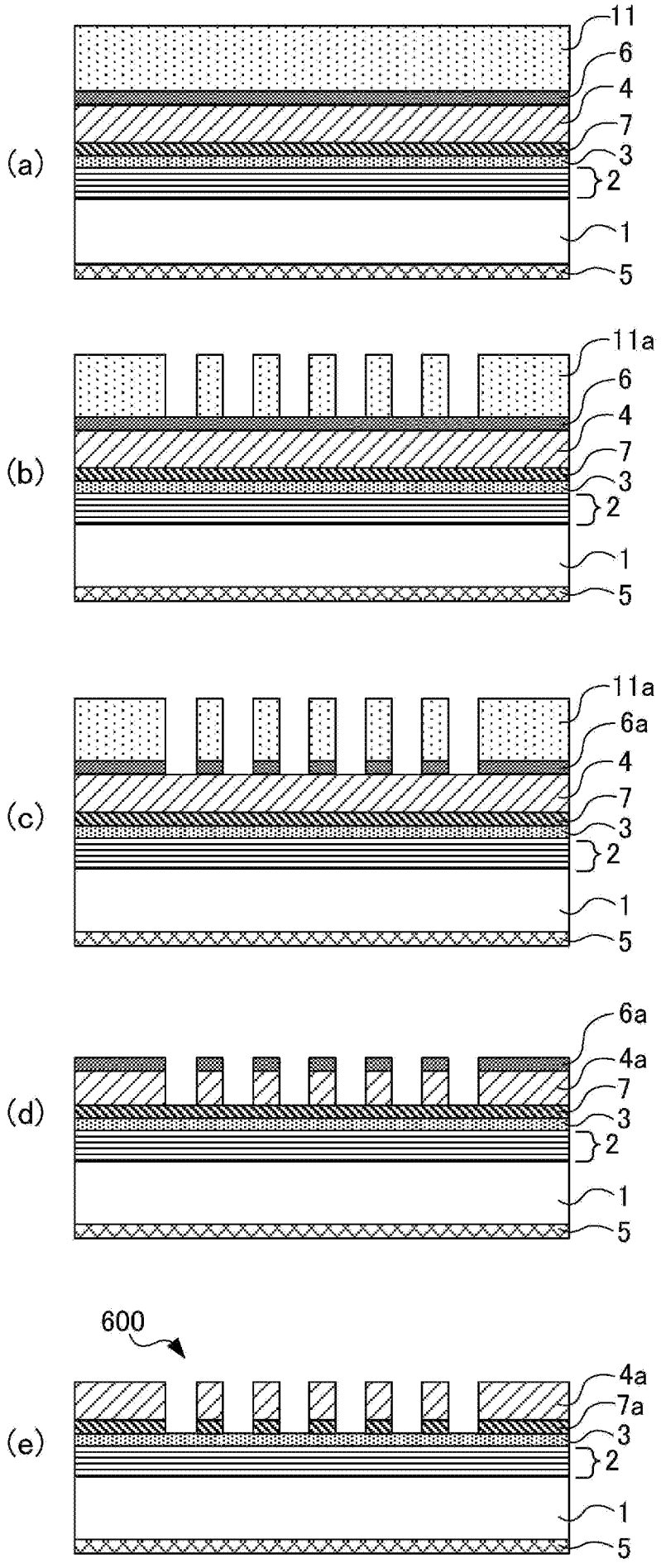
[図14]



[図15]



[図16]


(a)
11
6
4
7
3
2
1
5
(b)
11a
6
4
7
3
2
1
5
(c)
11a
6a
4
7
3
2
1
5
(d)
6a
4a
7
3
2
1
5
600
(e)
4a
7a
3
2
1
5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/007897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G03F1/24(2012.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. G03F1/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2015-073013 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 16 April 2015, entire text, all drawings (Family: none)	1-4, 7, 10 5-10
X Y	US 2016/0223896 A1 (GLOBALFOUNDRIES INC.) 04 August 2016, entire text, all drawings (Family: none)	1-4, 7, 10 5-10
X Y	WO 2006/030627 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 23 March 2006, entire text, all drawings & US 2006/0251973 A1, whole document & WO 2006/030627 A1 & EP 1791168 A1 & KR 10-2007-0054651 A & TW 200622508 A	1-2, 4, 6-8, 10 5-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 08 May 2018 (08.05.2018)	Date of mailing of the international search report 15 May 2018 (15.05.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/007897

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/074125 A1 (HOYA CORPORATION) 01 July 2010, entire text, all drawings & US 2011/0217633 A1, whole document & KR 10-2011-0103386 A & TW 201040657 A	5-10
A	JP 2004-006798 A (HOYA CORPORATION) 08 January 2004, entire text, all drawings & US 2005/0208389 A1, whole document & WO 2003/085709 A1 & EP 1498936 A1 & KR 10-2007-0086692 A	1-10
A	US 2010/0167181 A1 (KIM, Yongdae) 01 July 2010, entire text, all drawings & KR 10-2010-0076707 A	1, 7, 10
A	US 2015/0212402 A1 (GLOBALFOUNDRIES INC.) 30 July 2015, entire text, all drawings & DE 102014222028 A & CN 104820339 A & TW 201539110 A	1, 4, 7, 10
A	JP 07-114173 A (CANON INC.) 02 May 1995, paragraph [0033], fig. 9 & US 5641593 A, column 10, lines 21-30, fig. 9	1-3, 7, 10
A	JP 2013-532381 A (CARL ZEISS SMT GMBH) 15 August 2013, paragraphs [0037]-[0040], [0071]-[0076], fig. 6 & US 2013/0100428 A1, paragraphs [0034]-[0037], [0078]-[0079], fig. 6 & WO 2011/157643 A1 & EP 2583138 A1 & TW 201224643 A & CN 102947759 A & KR 10-2013-0087011 A	1, 7, 10
A	JP 2008-539573 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 13 November 2008, paragraphs [0082]-[0085], table 2, fig. 9 & US 2009/0130569 A1, paragraphs [0093]-[0096], table 2, fig. 9 & WO 2006/114544 A1 & EP 1875308 A1 & FR 2884965 A1	1, 7, 10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００７８９７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F1/24(2012.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F1/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2015-073013 A (旭硝子株式会社) 2015.04.16, 全文全図 (ファミリーなし)	1-4, 7, 10 5-10
X Y	US 2016/0223896 A1 (GLOBALFOUNDRIES INC.) 2016.08.04, 全文全図 (ファミリーなし)	1-4, 7, 10 5-10
X Y	WO 2006/030627 A1 (旭硝子株式会社) 2006.03.23, 全文全図 & US 2006/0251973 A1, whole document & WO 2006/030627 A1 & EP 1791168 A1 & KR 10-2007-0054651 A	1-2, 4, 6-8, 10 5-10

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０８．０５．２０１８	１５．０５．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｇ　３９０７
長谷　潮
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２２６

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	& TW 200622508 A	
Y	WO 2010/074125 A1 (HOYA株式会社) 2010.07.01, 全文全図 & US 2011/0217633 A1, whole document & KR 10-2011-0103386 A & TW 201040657 A	5-10
A	JP 2004-006798 A (HOYA株式会社) 2004.01.08, 全文全図 & US 2005/0208389 A1, whole document & WO 2003/085709 A1 & EP 1498936 A1 & KR 10-2007-0086692 A	1-10
A	US 2010/0167181 A1 (KIM Yong Dae) 2010.07.01, 全文全図 & KR 10-2010-0076707 A	1, 7, 10
A	US 2015/0212402 A1 (GLOBALFOUNDRIES INC.) 2015.07.30, 全文全図 & DE 102014222028 A & CN 104820339 A & TW 201539110 A	1, 4, 7, 10
A	JP 07-114173 A (キヤノン株式会社) 1995.05.02, [0033], 図 9 & US 5641593 A, column 10, lines 21-30, FIG. 9	1-3, 7, 10
A	JP 2013-532381 A (カール・ツァイス・エスエムティー・ゲーエムベーハー) 2013.08.15, [0037]-[0040], [0071]-[0076], 図 6 & US 2013/0100428 A1, [0034]-[0037], [0078]-[0079], Fig. 6 & WO 2011/157643 A1 & EP 2583138 A1 & TW 201224643 A & CN 102947759 A & KR 10-2013-0087011 A	1, 7, 10
A	JP 2008-539573 A (コミツサリア タ レネルジー アトミーク) 2008.11.13, [0082]-[0085], [表 2], 図 9 & US 2009/0130569 A1, [0093]-[0096], TABLE II, FIG. 9 & WO 2006/114544 A1 & EP 1875308 A1 & FR 2884965 A1	1, 7, 10