

(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
2016年9月22日(22.09.2016)



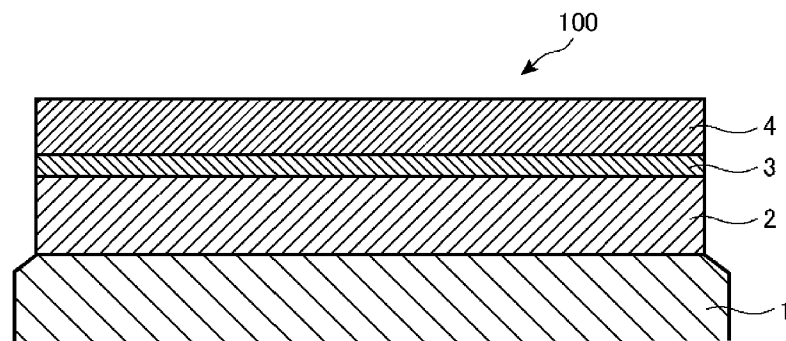
(10) 国際公開番号
WO 2016/147518 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/32 (2012.01) *G03F 1/80* (2012.01)
C23C 14/06 (2006.01) *H01L 21/3065* (2006.01)
G03F 1/54 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085997
- (22) 国際出願日: 2015年12月24日(24.12.2015)
- (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 2015-055902 2015年3月19日(19.03.2015) JP
- (71) 出願人: H O Y A 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: 野澤 順(NOZAWA, Osamu); 〒1618525 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP). 宍戸 博明(SHISHIDO, Hiroaki); 〒1618525 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP). 大久保亮(OKUBO, Ryo); 〒1618525 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 永田 豊, 外(NAGATA, Yutaka et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目13番3号 虎ノ門東洋共同ビル3階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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.

[続葉有]

(54) Title: MASK BLANK, TRANSFER MASK, METHOD FOR MANUFACTURING TRANSFER MASK, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: マスクブランク、転写用マスク、転写用マスクの製造方法および半導体デバイスの製造方法



(57) Abstract: Provided is a mask blank capable of highly accurately forming a fine transfer pattern on an optically semi-transmissive film, even in the case of a structure wherein the optically semi-transmissive film is formed of a material containing silicon, and a light blocking film is formed of a material containing chrome. A mask blank 100 has a structure wherein an optically semi-transmissive film 2, an etching mask film 3, and a light blocking film 4 are laminated in this order on a translucent substrate 1. The mask blank is characterized in that: the optically semi-transmissive film 2 is formed of a material containing silicon; the etching mask film 3 is formed of a material containing chrome; the light blocking film 4 is formed of a material containing chrome and oxygen; and the rate of the etching rate of the light blocking film 4 to the etching rate of the etching mask film 3 in dry etching using an oxygen-containing chlorine gas is not below 3 but not above 12.

(57) 要約: ケイ素を含有する材料で光半透過膜を形成し、クロムを含有する材料で遮光膜を形成した構造とした場合であっても、光半透過膜に微細な転写パターンを高精度に形成することが可能なマスクブランクを提供する。透光性基板1上に、光半透過膜2、エッチングマスク膜3および遮光膜4がこの順に積層した構造を有するマスクブランク100であって、光半透過膜2は、ケイ素を含有する材料からなり、エッチングマスク膜3は、クロムを含有する材料からなり、遮光膜4は、クロムおよび酸素を含有する材料からなり、酸素含有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3のエッチングレートに対する遮光膜4のエッチングレートの比率が3以上12以下であることを特徴とする。

WO 2016/147518 A1



(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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

マスクブランク、転写用マスク、転写用マスクの製造方法および半導体デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、マスクブランク、転写用マスク、転写用マスクの製造方法および半導体デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、半導体デバイスの製造工程では、フォトリソグラフィー法を用いて微細パターンの形成が行われている。この微細パターンの形成には、通常何枚もの転写用マスクと呼ばれている基板が使用される。この転写用マスクは、一般に透光性のガラス基板上に、金属薄膜等からなる微細パターンを設けたものである。この転写用マスクの製造においてもフォトリソグラフィー法が用いられている。

[0003] 半導体デバイスのパターンを微細化するに当たっては、転写用マスクに形成されるマスクパターンの微細化に加え、フォトリソグラフィーで使用される露光光源の波長の短波長化が必要となる。半導体装置製造の際に用いられる露光光源は、近年ではKrFエキシマレーザー（波長248nm）から、ArFエキシマレーザー（波長193nm）へと短波長化が進んでいる。

[0004] 転写用マスクの種類としては、従来の透光性基板上にクロム系材料からなる遮光膜パターンを備えたバイナリマスクの他に、ハーフトーン型位相シフトマスクが知られている。このハーフトーン型位相シフトマスクは、透光性基板上に光半透過膜パターンを備えたものである。この光半透過膜（ハーフトーン型位相シフト膜）は、実質的に露光に寄与しない強度で光を透過させ、かつその光半透過膜を透過した光に、同じ距離だけ空気中を通過した光に対して所定の位相差を生じさせる機能を有しており、これにより、いわゆる位相シフト効果を生じさせている。

[0005] 一般に、転写用マスクにおける転写パターンが形成される領域の外周領域は、露光装置を用いて半導体ウェハ上のレジスト膜に露光転写した際に、外周領域を透過した露光光による影響をレジスト膜が受けないように、所定値以上の光学濃度（OD）を確保することが求められている。通常、転写用マスクの外周領域では、ODが3以上あると望ましいとされており、少なくとも2.8程度は必要とされている。しかし、ハーフトーン型位相シフトマスクの光半透過膜は、露光光を所定の透過率で透過させる機能を有しており、この光半透過膜だけでは、転写用マスクの外周領域に求められている光学濃度を確保することが困難である。このため、特許文献1に開示されている位相シフトマスクブランクのように、露光光に対して所定の位相シフト量および透過率を有する半透明膜の上に遮光膜（遮光性膜）を積層し、半透明膜と遮光膜との積層構造で所定の光学濃度を確保することが行われている。

[0006] 一方、特許文献2に開示されているような、位相シフト膜上に設けられる遮光膜を遷移金属とケイ素を含有する材料で形成した位相シフトマスクブランクも存在する。この位相シフトマスクブランクは、従来と同様、位相シフト膜を形成する材料にも遷移金属とケイ素を含有する材料が適用されている。このため、位相シフト膜と遮光膜との間で、ドライエッチングに対するエッチング選択性を確保することが難しい。特許文献2の位相シフトマスクブランクでは、位相シフト膜と遮光膜との間にクロムを含有する材料からなるエッチングストッパー膜を設けている。また、遮光膜の上にクロムを含有する材料からなるエッチングマスク膜がさらに設けられている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2007-033469号公報
特許文献2：特開2007-241065号公報
特許文献3：特開2007-241136号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] ハーフトーン型位相シフトマスクのような、露光光を所定の透過率で透過する特性を有する光半透過膜（位相シフト膜）で転写パターンが形成された転写用マスクの場合、転写パターンが形成される領域の外側の外周領域（ブラインドエリア）に、遮光帯を形成する必要がある。このため、ハーフトーン型位相シフトマスク（以下、単に位相シフトマスクという。）を製造するためのマスクブランクは、特許文献1に開示されているような透光性基板上に光半透過膜と遮光膜が積層した構成とするのが一般的である。しかし、このようなマスクブランクから転写用マスクを製造する場合、位相シフト膜に形成すべき転写パターンを有するレジストパターンをマスクとしたドライエッチングを光半透過膜に対して直接行うことができない。
- [0009] 位相シフトマスクでは、位相シフト膜には微細なパターンが設けられ、遮光膜には光半透過膜との積層構造で所定の光学濃度を満たす遮光帯等を形成するための遮光パターンが設けられているのが一般的である。すなわち、位相シフトマスクでは、位相シフト膜と遮光膜には異なるパターンが形成される。このため、位相シフト膜の上に直接的に接して遮光膜が設けられた積層構造のマスクブランクでは、位相シフト膜と遮光膜とは互いにエッチング特性の異なる材料が用いられている。位相シフト膜は、単に所定の透過率で透過させる機能だけでなく、その位相シフト膜を透過する光の位相を制御する機能も兼ね備えることが必要な場合が多い。ケイ素を含有する材料は、このような位相シフト膜に求められる光学特性が得やすいため、位相シフト膜の材料に用いられることが多い。
- [0010] ケイ素を含有する材料からなる薄膜は、フッ素系ガスを用いるドライエッチングでパターニングされるのが一般的である。フッ素系ガスを用いるドライエッチングに対してエッチング耐性を有する材料として、クロムを含有する材料がある。クロムを含有する材料からなる薄膜は、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガス（以下、酸素含有塩素系ガスという。）を用いるドライエッチングでパターニングが可能である。ケイ素を含有する材料からなる薄膜は、

酸素含有塩素系ガスを用いるドライエッチングに対してエッチング耐性がある。クロムを含有する材料からなる薄膜とケイ素を含有する材料からなる薄膜は、互いに十分なエッチング選択性が得られる組み合わせである。

[0011] このようなマスクブランクから位相シフトマスクを製造する場合、位相シフト膜に形成すべき転写パターンを有するレジストパターンをマスクとしたドライエッチングを遮光膜に対して行い、位相シフト膜に形成すべき転写パターンを先に遮光膜に形成する。そして、この転写パターンが形成された遮光膜をマスクとしたドライエッチングを光半透過膜に対して行うことで、位相シフト膜に転写パターンを形成する。しかしながら、クロムを含有する材料からなる遮光膜に対して行われる酸素含有塩素系ガスを用いるドライエッチングは、エッチングガスにラジカル主体の酸素ガスのプラズマを含んでいる等の理由から等方性エッチングの傾向を有しており、エッチングの異方性を高めることが難しい。

[0012] 一般に使用される有機系材料で形成されるレジスト膜は、酸素ガスのプラズマに対する耐性が、他のガスのプラズマに対する耐性に比べて大幅に低い。このため、クロム系材料の遮光膜を酸素含有塩素系ガスでドライエッチングした場合、レジスト膜の消費量（エッチング中に生じるレジスト膜の減膜量）が多くなる。ドライエッチングによって遮光膜に微細パターンを高い精度で形成するには、遮光膜のパターニング完了時に、所定以上の厚さでレジスト膜が残存している必要がある。しかし、最初にパターンを形成するレジスト膜の膜厚を厚くすると、レジストパターンの断面アスペクト比（パターン線幅に対する膜厚の比率）が大きくなり過ぎるために、レジストパターンが倒壊する現象が発生しやすくなる。遮光膜の厚さを大幅に薄くすることによってこれらの問題を解決することは可能ではある。しかし、遮光膜は、露光光に対する所定の光学濃度を備えることが必要であるため、遮光膜の厚さをエッチングに係る問題を解決可能な厚さにすることは困難である。

[0013] 以上のように、酸素含有塩素系ガスを用いるドライエッチングによって、光半透過膜に形成すべき微細な転写パターンを遮光膜に形成するとき、パ

ターン形状の精度が高く、面内CD均一性を高くすることは難しい。光半透過膜に転写パターンを形成するときに行われるドライエッチングは、高い異方性エッチングの傾向を有するフッ素系ガスを用いるドライエッチングが適用される。しかし、そのドライエッチングの際、微細な転写パターンを高精度に形成することが難しい遮光膜をエッチングマスクに用いる必要があるため、光半透過膜に微細な転写パターンを形成することが難しい。このため、光半透過膜と有機系材料のレジスト膜との間に遮光膜を備えるマスクブランクにおいて、光半透過膜に形成すべき微細な転写パターンを備えるレジスト膜を出発点として、最終的に光半透過膜にその転写パターンを高精度に形成することの実現がこれまで求められていた。

[0014] 特許文献2に開示されているマスクブランクは、上述のマスクブランクが抱える課題を解決する手段として考え出されたものである。このマスクブランクは、所定以上の厚さが必要な遮光膜にフッ素系ガスによるドライエッチングが可能な遷移金属シリサイド系材料を適用し、遮光膜に微細パターンを高精度に形成できるようにしている。また、この遮光膜は、位相シフト膜との間でエッチング選択性がないため、位相シフト膜と遮光膜の間にクロム系材料のエッチングストッパー膜を設けている。エッチングストッパー膜は、光学濃度の制約は基本的でない。エッチングストッパー膜は、位相シフト膜に微細な転写パターンを形成するときに行われるフッ素系ガスによるドライエッチングにおいて、エッチングマスクとして機能できる厚さがあればよく、従来のクロム系材料の遮光膜に比べて大幅な薄膜化が図れる。このため、エッチングストッパー膜は、異方性の高いエッチングが難しいクロム系材料で形成されているが、微細パターンを高い精度で形成することが可能となっている。

[0015] また、特許文献2のマスクブランクは、遮光膜上にクロム系材料のエッチングマスク膜を設けている。フッ素系ガスによるドライエッチングが可能な遮光膜であっても厚さがあるため、遮光膜のエッチング時に有機系材料のレジスト膜の側壁の減退量は多くなる。フッ素系ガスのドライエッチングに対

して高いエッチング耐性を有するクロム系材料のエッチングマスク膜をエッチングマスクとすれば、エッチングマスク膜のパターン側壁の減退量を小さくでき、より高精度に微細パターンを遮光膜に形成できるようになる。

[0016] しかし、特許文献2のマスクブランクは、透光性基板上に、遷移金属シリサイド系材料の位相シフト膜、クロム系材料のエッチングストッパー膜、遷移金属シリサイド系材料の遮光膜、クロム系材料のエッチングマスク膜が積層した複雑な構造を有する。特許文献2のマスクブランクを用いて位相シフトマスクを製造する場合、このマスクブランクがエッチング特性の異なる膜を交互に積層した複雑な構造を有しているため、その製造プロセスが複雑であるという問題がある。位相シフト膜に転写パターンを形成するまでのプロセスだけでも、位相シフト膜に形成すべき転写パターンを備えるレジスト膜をマスクとするドライエッチングでエッチングマスク膜をパターンニングし、その転写パターンを備えるエッチングマスク膜をマスクとするドライエッチングで遮光膜をパターンニングし、その転写パターンを備える遮光膜をマスクとするドライエッチングでエッチングストッパー膜をパターンニングし、その転写パターンを備えるエッチングストッパー膜をマスクとするドライエッチングで位相シフト膜をパターンニングするという段階を踏まなければならない。

[0017] 他方、特許文献3に開示されているマスクブランクは、クロムレス位相シフトマスク（CPL：Chromeless Phase Lithography）を製造するためのものである。このマスクブランクにおいても、透光性基板上に、クロム系材料のエッチングストッパー膜、遷移金属シリサイド系材料の遮光膜、クロム系材料のエッチングマスク膜が積層した複雑な構造を有する。このため、このマスクブランクを用いてクロムレス位相シフトマスクを製造する場合においても、プロセスが複雑であるという問題がある。

[0018] そこで、本発明は、従来の課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、ケイ素を含有する材料からなる光半透過膜上にクロムを含有する材料からなる遮光膜を備えるマスクブランクにおいて、光半透

過膜に微細なパターンを高精度に形成することが可能なマスクブランクを提供することである。また、透光性基板上にクロムを含有する材料からなる遮光膜を備えるマスクブランクにおいて、透光性基板に微細な掘込パターンを高精度に形成することが可能なマスクブランクを提供することである。さらに、これらのマスクブランクを用いて製造される転写用マスクおよびその製造方法を提供することである。加えて、これらの転写用マスクを用いて製造される半導体デバイスの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0019] 本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究した結果、本発明を完成させたものである。すなわち、上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

(構成1)

透光性基板上に、光半透過膜、エッチングマスク膜および遮光膜がこの順に積層した構造を有するマスクブランクであって、

前記光半透過膜は、ケイ素を含有する材料からなり、

前記エッチングマスク膜は、クロムを含有する材料からなり、

前記遮光膜は、クロムおよび酸素を含有する材料からなり、

酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングにおける前記エッチングマスク膜のエッチングレートに対する前記遮光膜のエッチングレートの比率が3以上12以下であることを特徴とするマスクブランク。

[0020] (構成2)

前記エッチングマスク膜は、クロムを含有し、さらに炭素およびケイ素から選ばれる少なくとも1以上の元素を含有する材料からなることを特徴とする構成1記載のマスクブランク。

(構成3)

前記エッチングマスク膜は、酸素および窒素の合計含有量が5原子%以下であることを特徴とする構成1または2に記載のマスクブランク。

[0021] (構成4)

前記遮光膜は、酸素の含有量が10原子%以上であることを特徴とする構成1から3のいずれかに記載のマスクブランク。

[0022] (構成5)

前記遮光膜は、ケイ素を実質的に含有しない材料からなることを特徴とする構成1から4のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成6)

前記光半透過膜は、ケイ素および窒素を含有する材料からなることを特徴とする構成1から5のいずれかに記載のマスクブランク。

[0023] (構成7)

透光性基板上に、エッチングマスク膜および遮光膜がこの順に積層した構造を有するマスクブランクであって、

前記エッチングマスク膜は、クロムを含有する材料からなり、

前記遮光膜は、クロムおよび酸素を含有する材料からなり、

酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングにおける前記エッチングマスク膜のエッチングレートに対する前記遮光膜のエッチングレートの比率が3以上12以下であることを特徴とするマスクブランク。

[0024] (構成8)

前記エッチングマスク膜は、クロムを含有し、さらに炭素およびケイ素から選ばれる少なくとも1以上の元素を含有する材料からなることを特徴とする構成7記載のマスクブランク。

(構成9)

前記エッチングマスク膜は、酸素および窒素の合計含有量が5原子%以下であることを特徴とする構成7または8に記載のマスクブランク。

[0025] (構成10)

前記遮光膜は、酸素の含有量が10原子%以上であることを特徴とする構成7から9のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成11)

前記遮光膜は、ケイ素を実質的に含有しない材料からなることを特徴とす

る構成 7 から 10 のいずれかに記載のマスクブランク。

[0026] (構成 1 2)

構成 1 から 6 のいずれかに記載のマスクブランクの前記光半透過膜に転写パターンを含む第 1 のパターンが形成され、前記エッチングマスク膜および前記遮光膜に遮光帯パターンを含む第 2 のパターンが形成されていることを特徴とする転写用マスク。

(構成 1 3)

構成 7 から 11 のいずれかに記載のマスクブランクの前記透光性基板に掘込パターンからなる転写パターンを含む第 3 のパターンが形成され、前記エッチングマスク膜および前記遮光膜に遮光帯パターンを含む第 4 のパターンが形成されていることを特徴とする転写用マスク。

[0027] (構成 1 4)

構成 1 から 6 のいずれかに記載のマスクブランクを用いる転写用マスクの製造方法であって、

前記転写用マスクは、前記光半透過膜に転写パターンを含む第 1 のパターンを有し、前記エッチングマスク膜および前記遮光膜に遮光帯パターンを含む第 2 のパターンを有するものであり、

前記遮光膜上に形成された前記第 2 のパターンを有する第 1 のレジスト膜をマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングによって、前記遮光膜に前記第 2 のパターンを形成する工程と、

前記エッチングマスク膜上および前記遮光膜上に形成された前記第 1 のパターンを有する第 2 のレジスト膜をマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングによって、前記エッチングマスク膜に前記第 1 のパターンを形成する工程と、

前記第 1 のパターンを有するエッチングマスク膜をマスクとし、フッ素系ガスを用いたドライエッチングによって、前記光半透過膜に前記第 1 のパターンを形成する工程と、

前記遮光膜上に形成された前記第 2 のパターンを有する第 3 のレジスト膜

をマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングによって、前記エッチングマスク膜に前記第2のパターンを形成する工程と
を有することを特徴とする転写用マスクの製造方法。

[0028] (構成15)

構成7から11のいずれかに記載のマスクブランクを用いる転写用マスクの製造方法であって、

前記転写用マスクは、前記透光性基板に掘込パターンからなる転写パターンを含む第3のパターンを有し、前記エッチングマスク膜および前記遮光膜に遮光帯パターンを含む第4のパターンを有するものであり、

前記遮光膜上に形成された前記第4のパターンを有する第4のレジスト膜をマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングによって、前記遮光膜に前記第4のパターンを形成する工程と、

前記エッチングマスク膜上および前記遮光膜上に形成された前記第3のパターンを有する第5のレジスト膜をマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングによって、前記エッチングマスク膜に前記第3のパターンを形成する工程と、

前記第3のパターンを有するエッチングマスク膜をマスクとし、フッ素系ガスを用いたドライエッチングによって、前記透光性基板の表面から掘り込んで前記第3のパターンを形成する工程と、

前記遮光膜上に形成された前記第4のパターンを有する第6のレジスト膜をマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングによって、前記エッチングマスク膜に前記第4のパターンを形成する工程と
を有することを特徴とする転写用マスクの製造方法。

[0029] (構成16)

構成12または13に記載の転写用マスクを用い、リソグラフィー法により前記転写用マスクの転写パターンを半導体基板上にパターン転写する露光工程を有することを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

(構成17)

構成 1 4 または 1 5 に記載の転写用マスクの製造方法によって製造された転写用マスクを用い、リソグラフィー法により前記転写用マスクの転写パターンを半導体基板上にパターン転写する露光工程を有することを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、透光性基板上に、光半透過膜、エッチングマスク膜および遮光膜がこの順に積層した構造を有するマスクブランクであって、ケイ素を含有する材料で光半透過膜を形成し、クロムを含有する材料で遮光膜を形成した場合であっても、光半透過膜に微細な転写パターンを高精度に形成することができる。また、本発明のマスクブランクを用いることにより、光半透過膜のパターンが高精度に形成された転写用マスクを製造することができる。さらに、この転写用マスクを用いることにより、微細なパターンを有する半導体デバイスを高精度に製造することができる。

[0031] 本発明によれば、透光性基板上に、エッチングマスク膜および遮光膜がこの順に積層した構造を有するマスクブランクであって、クロムを含有する材料で遮光膜を形成した場合であっても、透光性基板に微細な掘込パターンを高精度に形成することができる。また、本発明のマスクブランクを用いることにより、透光性基板に掘込パターンが高精度に形成された転写用マスクを製造することができる。さらに、この転写用マスクを用いることにより、微細なパターンを有する半導体デバイスを高精度に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]本発明の第 1 の実施形態に係るマスクブランクの構成を示す断面図である。

[図2]本発明の第 1 の実施形態に係る転写用マスクの構成を示す断面図である。

[図3]本発明の第 1 の実施形態に係る転写用マスクの製造工程を示す断面図である。

[図4]本発明の第 2 の実施形態に係るマスクブランクの構成を示す断面図であ

る。

[図5]本発明の第2の実施形態に係る転写用マスクの構成を示す断面図である。

[図6]本発明の第2の実施形態に係る転写用マスクの製造工程を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0033] 以下、本発明の第1の実施形態を詳述する。図1は、本発明の第1の実施形態に係るマスクブランクの構成を示す断面図である。図1に示す本発明のマスクブランク100は、透光性基板1上に、光半透過膜2、エッチングマスク膜3、遮光膜4が順に積層された構造を備える。図2は、本発明の第1の実施形態に係る転写用マスク（位相シフトマスク）の構成を示す断面図である。図2に示す本発明の転写用マスク200は、転写パターン8を含む第1のパターンが形成された光半透過膜（光半透過パターン）2aと、遮光帯パターンを含む第2のパターンが形成されたエッチングマスク膜（エッチングマスクパターン）3bと、第2のパターンが形成された遮光膜（遮光パターン）4bとが順に積層された構造である。転写用マスク200は、光半透過パターン2a、エッチングマスクパターン3b、遮光パターン4bが積層した構造と透光性基板1とによって構成されている。

[0034] 本発明の第1の実施形態に係るマスクブランクは、光半透過膜2がケイ素を含有する材料からなり、エッチングマスク膜3がクロムを含有する材料からなり、遮光膜4がクロムおよび酸素を含有する材料からなる。特に、酸素含有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のエッチングレートに対する遮光膜のエッチングレートの比率が3以上12以下であることを特徴とするものである。

[0035] ケイ素を含有する材料からなる光半透過膜2は、フッ素系ガスによるドライエッチングでパターニングする必要がある。このフッ素系ガスによるドライエッチングにおいてケイ素を含有する材料に対して十分なエッチング選択性が得られる材料は限られており、クロムを含有する材料はこの点で優れて

いる。従来は、エッチングマスク膜3にこのクロムを含有する材料を用い、遮光膜4に遷移金属シリサイド系材料を用いてきた。しかし、このような構成は前述の問題を有している。

[0036] そこで、エッチングマスク膜3と遮光膜4とともにクロムを含有する材料を用いた構成としても、光半透過膜2に微細な転写パターンを高い精度で形成することが可能な構成について、鋭意研究を行った。クロムを含有する材料で遮光膜4を形成する場合、光学濃度の制約があるため所定以下の厚さにすることは困難である。この点を考慮すると、マスクブランクから転写用マスクを製造するプロセスにおいて、光半透過膜2に形成すべき転写パターンを含むパターン（第1のパターン）を有するレジスト膜をマスクとした酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングを遮光膜4に対して行う工程を避けるという考えに至った。さらに、マスクブランクから転写用マスクを製造するプロセスにおいて、転写用マスクの完成時に遮光膜4が備える遮光帯パターンを含むパターン（第2のパターン）を遮光膜4に形成する工程を先に行うことを考えた。そのようにすることで、転写パターン形成領域にエッチングマスク膜3の表面が露出され、光半透過膜2に形成すべき転写パターンを含むパターン（第1のパターン）を有するレジスト膜をマスクとした酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングをエッチングマスク膜3に直接行うことができるようになる。

[0037] 一方、第2のパターンを遮光膜4に形成するときの酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングにおいて、遮光膜4とエッチングマスク膜3との間のエッチング選択比は、従来の遷移金属シリサイド系材料の遮光膜とクロム系材料のエッチングマスク膜との間のエッチング選択比（ドライエッチングによる遮光膜のパターニングの前後におけるエッチングマスク膜の減膜量が1 nm以下となるようなエッチング選択比）より小さくてもよいことがわかった。遮光膜4に第2のパターンを形成するドライエッチングが終了した段階で、エッチングマスク膜3が2 nm以上の厚さで残存していれば、第1のパターンを有するレジスト膜をマスクとした酸素含有塩素系ガスによるドライ

エッチングでエッチングマスク膜 3 に第 1 のパターンを精度よく形成できることもわかった。

[0038] 他方、遮光膜 4 に第 2 のパターンを形成するドライエッチングの前後におけるエッチングマスク膜の減膜量が大きすぎる（5 nm 以上）と、エッチングマスク膜 3 に第 1 のパターンを精度よく形成することが難しくなることも判明した。マスクブランクの製造時に上記の減膜量を見込んだ厚さでエッチングマスク膜を形成すればよいように一見思える。しかし、一般にドライエッチングで薄膜にパターンを形成する場合、レジスト膜等でマスクされておらず表面が露出している領域の薄膜が同時に全面除去されることはない。パターンの粗密差、エッチングガスの分布等の条件の相違から面内でのエッチングレートに差が生じることは避け難い。最初に薄膜の下端までエッチングが到達した領域と最後に薄膜の下端までエッチングが到達した領域との間の時間差が生じることは避け難く、エッチングで除去する領域が大きいとその時間差は大きくなる傾向がある。

[0039] 最初に、遮光膜 4 の下端までエッチングが到達した領域は、その後、除去すべき領域の全てにおいて遮光膜 4 の下端までエッチングが到達するまで、エッチングマスク膜 3 の表面がエッチングガスに晒され続けることになる。他方、最後に遮光膜 4 の下端までエッチングが到達した領域は、エッチングマスク膜 3 の表面はエッチングガスにほとんどさらされないことになる。エッチングマスク膜 3 がエッチングガスに晒される時間とそのエッチングマスク膜 3 の減膜量とは一定の相関がある。すなわち、遮光膜 4 に第 2 のパターンを形成するドライエッチングの前後におけるエッチングマスク膜 3 の減膜量が 5 nm である場合、単純計算でエッチングマスク膜 3 の面内での膜厚分布に 5 nm の差が生じるということになる。光半透過膜 2 に形成すべき転写パターンを含むパターン（第 1 のパターン）をエッチングマスク膜 3 に形成するときのドライエッチング時に、エッチングマスク膜 3 の膜厚分布の差が大きいと、エッチングマスク膜 3 に形成される第 1 のパターンの精度が大きく悪化することになる。

[0040] 以上の技術的課題を考慮した結果、遮光膜4に第2のパターンを形成するドライエッチングの前後におけるエッチングマスク膜3の減膜量が5 nm未満となるように、酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングにおける遮光膜4のエッチングレートとエッチングマスク膜3のエッチングレートの比率とする必要があるという結論にいたった。具体的には、酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングにおけるエッチングマスク膜3のエッチングレートREに対する遮光膜4のエッチングレートRAとの比率（以下、RA/RE比率という）を3以上とする必要がある。RA/RE比率は、3.2以上であると好ましく、3.5以上であるとより好ましい。

[0041] 一方、後述のとおり、クロム系材料にケイ素を含有させることによる酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングにおけるエッチングレートの低下幅は大きい。エッチングマスク膜3の酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングのエッチングレートを低下させると、遮光膜4に第2のパターンを形成するドライエッチングの前後におけるエッチングマスク膜3の減膜量は小さくなる。しかし、エッチングマスク膜3には、光半透過膜2に形成すべき転写パターンを含むパターン（第1のパターン）を有するレジスト膜をマスクとする酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングによって、高精度にパターンが形成される必要がある。エッチングマスク膜3の酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングのエッチングレートが遅くなるにつれ、第1のパターンを有するレジスト膜の厚さを厚くしなければならなくなる。この第1のパターンを有するレジスト膜の厚さが100 nm以上になってしまうのであれば、エッチングマスク膜3を設ける技術的な意義は低下する（レジスト膜は、エッチングマスク膜3のパターニング完了後において、20 nm以上の厚さで残存していることが求められる。）。

[0042] 以上のことから、エッチングマスク膜3に第1のパターンを形成するドライエッチングで用いるレジスト膜の厚さが100 nm未満であっても、エッチングマスク膜3に第1のパターンを高精度に形成できるようなRA/RE比率とする必要があるという結論に至った。具体的には、RA/RE比率を

12以下とする必要がある。RA/RE比率は、10以下であると好ましく、8以下であるとより好ましい。

[0043] 上記のRA/RE比率の範囲とするには、遮光膜4の酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングにおけるエッチングレートが遅いと実現することが難しくなる。このため、遮光膜4は、クロムと酸素を少なくとも含有する材料で形成する必要がある。また、遮光膜4は、RA/RE比率を高めるために、酸素の含有量を10原子%以上とすることが好ましく、15原子%以上とするとより好ましく、20原子%以上とするとさらに好ましい。

[0044] 他方、クロムと酸素を含有する材料は、酸素含有量が多くなるにつれて、露光光に対する単位膜厚当たりの光学濃度が低下する傾向がある。遮光膜4は所定の光学濃度を確保する必要があるため、遮光膜4中の酸素含有量を多くするにつれて遮光膜4を厚くしていく必要がある。遮光膜4が厚くなると、遮光膜4に第2のパターンを形成するドライエッチングのときに用いる第2のパターンを有するレジスト膜の厚さも厚くする必要性が生じてしまう。これらのことから、遮光膜4の酸素含有量は、40原子%以下であることが好ましく、35原子%以下であるとより好ましく、30原子%以下であるとさらに好ましい。

[0045] 後述のとおり、クロム系材料にケイ素を含有させることによる酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングにおけるエッチングレートの低下幅は大きい。このため、遮光膜4を形成する材料にはケイ素を実質的に含有させないことが望まれる。ここで、ケイ素を実質的に含有させないとは、遮光膜4中のケイ素の含有量が1原子%未満であることをいう。遮光膜4中のケイ素の含有量は、検出下限値以下であることがより好ましい。また、遮光膜4は、X線光電子分光法で分析して得られるSi2pのナロースペクトルの最大ピークが検出下限値以下であることが、さらにより好ましい。

[0046] 遮光膜4は、酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングにおけるエッチングレートが大きく変化しない限り、上述以外の元素（水素、ホウ素、インジウム、スズ等）を含んでもよい。また、遮光膜4には、ヘリウム、ネオン

、アルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの元素を含有していてもよい。遮光膜4は、酸素の含有量が10原子%以上であれば、炭素を含有してもよい。炭素を含有することによる遮光膜4のエッチングレートの低下幅はケイ素ほど顕著でないためである。遮光膜4に適用するのに好ましい材料としては、例えば、CrON、CrOC、CrOCNが挙げられる。

[0047] 遮光膜4の膜厚が厚くなると、遮光膜4に第2のパターンを形成するドライエッチングのときに用いる第2のパターン（遮光パターン）を有するレジスト膜の厚さも厚くする必要が生じる。このため、遮光膜4は、厚さが70nm以下であることが好ましく、60nm以下であるとより好ましく、50nm以下であるとより好ましい。他方、遮光膜4は、所定の光学濃度を有することが求められる膜である。遮光膜4の膜厚を薄くしようとすると、材料の光学濃度を低下させる要因となる酸素や窒素の含有量を減らす必要が生じてくる。遮光膜4の酸素や窒素の含有量を減らすと、遮光膜4の酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングのエッチングレートが低下する。このため、遮光膜4は、厚さが20nm以上であることが好ましく、25nm以上であるとより好ましく、30nm以上であるとより好ましい。

[0048] 一方、エッチングマスク膜3は、酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングのエッチングレートを上昇させる要因となる元素である酸素や窒素を含有させずにCr金属のみで形成した場合であっても、RA/RE比率を3以上とすることは難しい。クロム系材料にケイ素を含有させることで酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングのエッチングレートを大きく低下させることができる。また、ケイ素を含有させるほど顕著ではないが、クロム系材料に炭素を含有させることで、酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングのエッチングレートは低下させることができる。これらのことから、エッチングマスク膜3は、クロムを含有し、さらに炭素及びケイ素から選ばれる少なくとも1以上の元素を含有する材料で形成されることが好ましい。

[0049] 上述の通り、エッチングマスク膜3にケイ素を含有させることで生じる、酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングのエッチングレートの低下度合

いは大きい。また、エッチングマスク膜の酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングのエッチングレートが遅くなるにつれて、第1のパターン（光半透過パターン）を有するレジスト膜を厚くする必要があるが生じる。この点を考慮すると、エッチングマスク膜3に含有させるケイ素の含有量は、少なくとも10原子%以下とする必要があり、8原子%以下であると好ましく、6原子%以下であるとより好ましい。また、RA/RE比率が3以上であることを確保するためには、エッチングマスク膜3にケイ素を1原子%以上含有させることが望ましい。なお、エッチングマスク膜3は、X線光電子分光法で分析して得られるSi 2pのナロースペクトルが98 eV以上101 eV以下の範囲の結合エネルギーで最大ピークを有することが好ましい。

[0050] 他方、ケイ素を含有させるほど顕著ではないが、クロム系材料に炭素を含有させることで、酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングのエッチングレートは低下する。エッチングマスク膜3に含有させる炭素の含有量は、少なくとも10原子%以下とする必要があり、9原子%以下であると好ましく、8原子%以下であるとより好ましい。また、RA/RE比率が3以上であることを確保するためには、エッチングマスク膜3に炭素を1原子%以上含有させることが望ましい。なお、エッチングマスク膜3は、X線光電子分光法で分析して得られるC 1sのナロースペクトルが282 eV以上284 eV以下の範囲の結合エネルギーで最大ピークを有することが好ましい。

[0051] エッチングマスク膜3は、遮光膜4との間のRA/RE比を高める観点から、それを形成する材料中に酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングのエッチングレートが速くなる元素（酸素、窒素等）を極力含有させない方がよい。エッチングマスク膜3は、酸素および窒素の合計含有量が5原子%以下とすることが好ましく、3原子%以下であるとより好ましく、1原子%以下であるとさらに好ましい。なお、エッチングマスク膜3は、X線光電子分光法で分析して得られるO 1sのナロースペクトルの最大ピークが検出下限値以下であることが好ましい。また、エッチングマスク膜3は、X線光電子分光法で分析して得られるN 1sのナロースペクトルの最大ピークが検出下

限值以下であることが好ましい。

- [0052] エッチングマスク膜3中の酸素含有量を少なくすることを考慮すると、エッチングマスク膜3をスパッタリング法で成膜する際、成膜ガス中の反応性ガスには酸素を含有しない炭素含有ガス（炭化水素系ガス、例えば CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 等）を添加することによってエッチングマスク膜3中に炭素を含有させることが好ましい。また、クロムと炭素を含有するターゲットを用いるスパッタリング法でエッチングマスク膜3を成膜してもよい。
- [0053] エッチングマスク膜3は、酸素含有塩素系ガスによるドライエッチングにおけるエッチングレートが大きく変化しない限り、上述以外の元素（水素、ホウ素等）を含んでもよい。また、エッチングマスク膜3には、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの元素を含有していてもよい。エッチングマスク膜3に適用するのに好ましい材料としては、例えば、 CrSi 、 CrC が挙げられる。
- [0054] 上述の通り、エッチングマスク膜3は、遮光膜4に第2のパターンを形成するドライエッチングの前後における減膜量は5nm未満であることが求められる。また、その遮光膜4のドライエッチングで減膜した後のエッチングマスク膜3には、後に詳述するドライエッチングで第1のパターン（光半透過パターン）が形成される。そして、その第1のパターンが形成されたエッチングマスク膜3は、光半透過膜2に第1のパターンを形成するドライエッチングを行うときにエッチングマスクとして機能する必要がある。光半透過膜2に第1のパターンを形成するドライエッチング時にマスクとなる膜であるエッチングマスク膜3に形成される第1のパターンの側壁形状の精度やCD精度に対する要求レベルも高い。エッチングマスク膜3がエッチングマスクとして十分に機能するには、2nm以上の厚さが残っている必要がある。
- [0055] 他方、第1のパターンをレジスト膜に形成するときに行われる電子線描画時には、その直下の膜であるエッチングマスク膜3に十分な導電性があると好ましい。エッチングマスク膜3に導電性を確保させるには、2nm以上の厚さが残っている必要がある。エッチングマスク膜3を形成する材料にもよ

るが、エッチングマスク膜3の厚さは、14 nm以下であることが好ましく、12 nm以下であるとより好ましい。また、エッチングマスク膜3の厚さは、3 nm以上であることが好ましく、4 nm以上であるとより好ましい。

[0056] 透光性基板1は、使用する露光波長に対して透光性を有するものであれば特に制限されない。本発明では、合成石英ガラス基板、その他各種のガラス基板（例えば、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス等）、フッ化カルシウム基板を用いることができる。半導体装置のパターンを微細化するに当たっては、光半透過膜2に形成されるマスクパターンの微細化に加え、半導体装置製造の際のフォトリソグラフィーで使用される露光光源波長の短波長化が必要となる。半導体装置製造の際の露光光源としては、近年ではKrFエキシマレーザー（波長248 nm）から、ArFエキシマレーザー（波長193 nm）へと短波長化が進んでいる。各種ガラス基板の中でも特に合成石英ガラス基板は、ArFエキシマレーザーまたはそれよりも短波長の領域で透光性が高いので、高精細の転写パターン形成に用いられる本発明のマスクブランクの基板として好適である。

[0057] 光半透過膜2は、フッ素系ガスを含有するエッチングガスによるドライエッチングが可能な材料で形成される。光半透過膜2は、露光光を所定の透過率で透過させる機能を有する膜である。光半透過膜2は、露光光に対する透過率が1%以上であることが好ましい。光半透過膜2は、ハーフトーン型位相シフトマスクに用いられる位相シフト膜やエンハンサー型位相シフトマスクに用いられる光半透過膜であることが好ましい。

[0058] ハーフトーン型位相シフトマスクブランクの光半透過膜（位相シフト膜）2は、実質的に露光に寄与しない強度の光（例えば、露光波長に対して1%～30%）を透過させるものであって、所定の位相差（例えば150度～180度）を有するものである。この光半透過膜2をパターンニングした光半透過部を透過する光の位相が、光半透過部が形成されていない実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部を透過する光の位相に対して実質的に反転した関係になる。これにより、光半透過部と光透過部との境界部近傍

を通過し回折現象によって互いに相手の領域に回り込んだ2つの光が互いに打ち消しあい、境界部における光強度がほぼゼロになることで境界部のコントラスト即ち解像度が向上する。

[0059] 一方、エンハンサー型位相シフトマスク用のマスクブランクの光半透過膜2は、実質的に露光に寄与しない強度の光（例えば、露光波長に対して1%～30%）を透過させるものではあるが、透過する露光光に生じさせる位相差が小さく（例えば、位相差が30度以下。好ましくは0度。）、この点が、ハーフトーン型位相シフトマスクブランクの光半透過膜2とは異なる。

[0060] 光半透過膜2は、ケイ素を含有する材料であればよいが、ケイ素と窒素とを含有する材料からなることが好ましい。また、光半透過膜2は、ケイ素、遷移金属および窒素を含有する材料からなることがより好ましい。この場合の遷移金属としては、モリブデン（Mo）、タンタル（Ta）、タングステン（W）、チタン（Ti）、クロム（Cr）、ハフニウム（Hf）、ニッケル（Ni）、バナジウム（V）、ジルコニウム（Zr）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、ニオブ（Nb）およびパラジウム（Pd）等のうちいずれか1つ以上の金属またはこれらの金属の合金が挙げられる。光半透過膜2の材料には、前記の元素に加え、酸素（O）、炭素（C）、水素（H）およびホウ素（B）等の元素が含まれてもよい。また、光半透過膜2の材料には、ヘリウム（He）、アルゴン（Ar）、クリプトン（Kr）およびキセノン（Xe）等の希ガスの元素が含まれてもよい。

[0061] これらの材料は、フッ素系ガスを含有するエッチングガスによるドライエッチングに対するエッチングレートが速く、光半透過膜2に求められる諸特性を得られやすい。特に、これらの材料は、光半透過膜を透過する露光光の位相を厳密に制御する必要がある位相シフト膜や、位相遅延膜と位相進行膜が積層した構造を有するエンハンサー型位相シフトマスク用の光半透過膜を形成する材料として望ましい。光半透過膜2がハーフトーン型位相シフト膜や半透明積層膜の場合、膜中の遷移金属（M）の含有量〔原子%〕を、遷移金属（M）とケイ素（Si）との合計含有量〔原子%〕で除して算出した百

分率 [%] ($M / (M + Si)$ 比率) が、35%以下であることが好ましく、25%以下であるとより好ましく、20%以下であるとさらに好ましい。遷移金属は、ケイ素に比べて消衰係数は高いが、屈折率も高い元素である。光半透過膜2を形成する材料の屈折率が高すぎると、膜厚変動による位相の変化量が大きくなり、位相と透過率との両方を制御することが難しくなる。

[0062] 光半透過膜2は、ケイ素と窒素材料に半金属元素、非金属元素および希ガスから選ばれる1以上の元素を含有する材料（以下、これらの材料を総称して「ケイ素系材料」という。）で形成することができる。このケイ素系材料の光半透過膜2は、ArF露光光に対する耐光性が低下する要因となり得る遷移金属は含有しない。また、遷移金属を除く金属元素についても、ArF露光光に対する耐光性が低下する要因となり得る可能性は否定できないため、含有させない。ケイ素系材料の光半透過膜2には、いずれの半金属元素を含有してもよい。この半金属元素の中でも、ホウ素、ゲルマニウム、アンチモンおよびテルルから選ばれる1以上の元素を含有させると、光半透過膜2をスパッタリング法で成膜するときにターゲットとして用いるケイ素の導電性を高めることが期待できるため、好ましい。

[0063] ケイ素系材料の光半透過膜2には、ヘリウム(He)、ネオン(Ne)、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)およびキセノン(Xe)等の希ガスの元素を含有させてもよい。ケイ素系材料の光半透過膜2は、酸素の含有量を10原子%以下に抑えることが好ましく、5原子%以下とすることがより好ましく、積極的に酸素を含有させることをしない(X線光電子分光法の組成分析の結果が検出下限値以下)ことがさらに好ましい。ケイ素系材料に酸素を含有させると、消衰係数kが大きく低下する傾向があり、光半透過膜2の全体の厚さが厚くなるためである。ケイ素系材料の光半透過膜2は、酸化が避けられない表層(酸化層)を除き、単層で構成してもよく、また複数層の積層で構成してもよい。

[0064] 遮光膜4は、単層構造、2層以上の積層構造のいずれの形態をとることもできる。本発明のマスクブランクから製造される転写用マスクは、光半透過

膜 2、エッチングマスク膜 3 および遮光膜 4 の積層構造で遮光帯を形成する。本発明のマスクブランクは、光半透過膜 2、エッチングマスク膜 3 および遮光膜 4 の積層構造における露光光に対する光学濃度（OD）が少なくとも 2.0 より大きいことが求められ、2.8 以上であることが望まれ、3.0 以上であると好ましい。なお、光半透過膜 2 は、用途に応じて露光光に対する透過率が予め定められているため、エッチングマスク膜 3 と遮光膜 4 の光学濃度を調整することになる。

[0065] 透光性基板 1 上に、光半透過膜 2、エッチングマスク膜 3 および遮光膜 4 を成膜する方法としては、例えばスパッタ成膜法が好ましく挙げられるが、本発明ではスパッタ成膜法に限定する必要はない。

[0066] 本発明のマスクブランクおよび転写用マスクは、露光光として ArF エキシマレーザー、KrF エキシマレーザー、i 線光等のいずれも適用可能であるが、特に ArF エキシマレーザーを露光光とするフォトリソグラフィに適用することが好ましい。

[0067] 本発明の第 1 の実施形態は、前記の第 1 の実施形態に係るマスクブランクの光半透過膜 2 に光半透過パターンが形成され、エッチングマスク膜 3 と遮光膜 4 に遮光パターンが形成された転写用マスクやその転写用マスクの製造方法についても提供するものである。図 3 は、本発明の第 1 の実施形態に係る転写用マスクの製造工程を示す断面図である。図 3 に示す製造工程に従って、この第 1 の実施形態に係る転写用マスクの製造方法を説明する。ここで使用するマスクブランク 100 の構成の詳細は上述したとおりである。

[0068] まず、マスクブランク 100 の遮光膜 4 の表面に接して、有機系材料からなる第 1 のレジスト膜を形成する。このレジスト膜に対して、遮光膜 4 に形成すべき所望の遮光帯パターンを含む第 2 のパターンをパターン描画し、現像処理を行うことにより、所望の遮光帯パターンを含む第 2 のパターンを有する第 1 のレジスト膜（レジストパターン）5 b を形成する（図 3（A）参照）。

[0069] このレジストパターン 5 b をマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたド

ライエッチングを遮光膜4に対して行い、第2のパターンを有する遮光膜（遮光パターン）4bを形成する（図3（B）参照）。この遮光膜4に対するドライエッチングでは、遮光膜4の除去すべき領域の全体において、遮光膜4の下端までエッチングが到達する必要がある。このため、ドライエッチングによって最初に遮光膜4のある領域が下端まで到達した段階ではドライエッチングを終了させず、遮光膜4の除去すべき領域の全体で除去されるように追加のエッチング（オーバーエッチング）を行う。

[0070] このとき、エッチングマスク膜3も表面からある程度エッチングされるが、遮光膜4のエッチング後のエッチングマスク膜3は2nm以上の厚さで残存する。その後、残存するレジストパターン5bを除去する。遮光膜4のドライエッチングに用いる酸素含有塩素系ガス中の塩素系ガスとしては、例えば、 Cl_2 、 SiCl_4 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 CCl_4 および BCl_3 などが挙げられる。なお、後述のエッチングマスク膜3のドライエッチングに用いられる酸素含有塩素系ガスに関しても同様である。

[0071] 次に、エッチングマスク膜3および遮光パターン4bの表面に接して、有機系材料からなる第2のレジスト膜を形成する。この第2のレジスト膜に対して、光半透過膜2に形成すべき所望の光半透過パターン（転写パターン）を含む第1のパターンをパターン描画し、現像処理を行うことにより、所望の光半透過パターンを含む第1のパターンを有する第2のレジスト膜（レジストパターン）6aを形成する（図3（C）参照）。

[0072] このレジストパターン6aをマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングをエッチングマスク膜3に対して行い、第1のパターンを有するエッチングマスク膜3aを形成する（図3（D）参照）。その後、残存するレジストパターン6aを除去する。

[0073] 第1のパターンを有するエッチングマスク膜3aをマスクとし、フッ素系ガスを用いたドライエッチングを光半透過膜2に対して行い、第1のパターンを有する光半透過膜（光半透過パターン）2aを形成する（図3（E）参照）。このドライエッチングで用いられるフッ素系ガスとして、例えば、S

F_6 、 CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_4F_8 などのエッチングガスを用いる。なお、本発明におけるフッ素系ガスは、前記に列挙されているようなフッ素を含有するガスとヘリウムや酸素などのガスとの混合ガスも含まれる。なお、炭素を含有しないフッ素系ガス（ SF_6 ）は、ケイ素を含有する材料からなる光半透過膜2と透光性基板1との間でエッチング選択性が比較的得られやすいため、光半透過膜2をエッチングするときのエッチングガスとして好適である。

[0074] 次に、第1のレジスト膜の場合と同様の手順により、遮光パターン4bに接して、有機系材料からなり、第2のパターンを有する第3のレジスト膜（レジストパターン）7bを形成する（図3（F）参照）。

[0075] このレジストパターン7bをマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングを第1のパターンを有するエッチングマスク膜3aに対して行い、第2のパターンを有するエッチングマスク膜3bを形成する（図3（G）参照）。その後、残存するレジストパターン7bを除去し、所定の洗浄を施すことで、転写用マスク200が得られる（図3（H）参照）。

[0076] この転写用マスク200は、光半透過膜2に形成すべき転写パターンを含むパターンを有する第2のレジスト膜6aをマスクとするドライエッチングをエッチングマスク膜3に対して直接行うため、エッチングマスク膜3aで示される転写パターンを含む第1のパターンを高精度に形成することができる。さらに、高精度に形成された転写パターンを含む第1のパターンを有するエッチングマスク膜3aをマスクとし、光半透過膜2に対してドライエッチングを行うため、光半透過膜2に光半透過パターン2aを高い精度で形成することができる。

[0077] 本発明は、前記の第1の実施形態に係る転写用マスク200を用いる半導体デバイスの製造方法についても提供するものでもある。本発明の転写用マスク200は微細な転写パターンが高精度に形成されているため、この転写用マスク200を用いて半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときに、半導体デバイス上のレジスト膜に設計仕様を十分に満たす精度でパター

ンを形成することができる。

[0078] 次に、本発明の第2の実施形態を詳述する。図4は、本発明の第2の実施形態に係るマスクブランクの構成を示す断面図である。図4に示す本発明のマスクブランク110は、透光性基板1上に、エッチングマスク膜13、遮光膜14が順に積層された構造を備える。図5は、本発明の第2の実施形態に係る転写用マスク（クロムレス位相シフトマスク）の構成を示す断面図である。図5に示す本発明の転写用マスク210は、透光性基板1にその表面から所定の深さで掘り込まれた掘込パターン（転写パターン18）を含む第3のパターンを有し、さらにその透光性基板1上に、遮光帯パターンを含む第4のパターンが形成されたエッチングマスク膜（エッチングマスクパターン）13bと、第4のパターンが形成された遮光膜（遮光パターン）14bとが順に積層された構造を有している。

[0079] 転写用マスク210は、透光性基板1に設けられた掘込パターンの掘り込まれている部分である掘込部1aを透過する露光光と、掘り込まれていない部分である非掘込部を透過する露光光との間で、所定の位相差（150度～190度）を有するようになっている。また、掘込部1aにおける所定の掘込深さは、上記所定の位相差が得られるように設定される。たとえば、露光光にArFエキシマレーザーが適用される転写用マスクの場合、所定の掘込深さが144nm～183nmであることが好ましい。

[0080] この第2の実施形態におけるエッチングマスク膜13は、厚さに関する事項以外については、第1の実施形態におけるエッチングマスク膜3の場合と同様である。また、この第2の実施形態における遮光膜14は、エッチングマスク膜13との積層構造で求められる露光光に対する光学濃度（OD）に関する事項と遮光膜14の厚さに関する事項以外については、第1の実施形態における遮光膜4の場合と同様である。第2の実施形態における透光性基板1は、第1の実施形態における透光性基板1の場合と同様である。

[0081] エッチングマスク膜13は、フッ素系ガスによるドライエッチングで透光性基板1に上記所定の掘込深さの掘込部1aが形成されるまでの間、エッチ

ングマスクとして機能する必要がある。このため、遮光膜 14 に遮光帯パターンを含む第 4 のパターンが形成された後であり、掘込部 1 a を形成するドライエッチングを行う前の段階で、エッチングマスク膜 13 は少なくとも 4 nm 以上の厚さで残っている必要がある。これらのことを考慮すると、エッチングマスク膜 13 を形成する材料にもよるが、エッチングマスク膜 13 の厚さは、15 nm 以下であることが好ましく、13 nm 以下であるとより好ましい。また、エッチングマスク膜 13 の厚さは、5 nm 以上であることが好ましく、6 nm 以上であるとより好ましい。

[0082] この第 2 の実施形態の遮光膜 14 は、転写用マスク 210 を製造したとき、エッチングマスク膜 13 との積層構造のみで遮光帯を形成する。このため、遮光膜 14 は、エッチングマスク膜 13 との積層構造での露光光に対する光学濃度 (OD) が 2.0 より大きいことが少なくとも求められ、2.8 以上であることが望まれ、3.0 以上であると好ましい。遮光膜 14 は、第 1 の実施形態の遮光膜 4 よりも求められる光学濃度が高い。このため、遮光膜 14 は、厚さ 80 nm 以下であることが好ましく、75 nm 以下であるとより好ましい。他方、遮光膜 14 は、厚さが 40 nm 以上であることが好ましく、45 nm 以上であるとより好ましい。

[0083] 本発明の第 2 の実施形態は、前記の第 2 の実施形態に係るマスクブランクの透光性基板 1 に掘込パターンからなる転写パターンを含む第 3 のパターンが形成され、エッチングマスク膜 13 と遮光膜 14 に遮光帯パターンを含む第 4 のパターンが形成された転写用マスクやその転写用マスクの製造方法についても提供するものである。図 6 は、本発明の第 2 の実施形態に係る転写用マスクの製造工程を示す断面図である。図 6 に示す製造工程に従って、この第 2 の実施形態に係る転写用マスクの製造方法を説明する。ここで使用するマスクブランク 110 の構成の詳細は上述したとおりである。

[0084] まず、マスクブランク 110 の遮光膜 14 の表面に接して、有機系材料からなる第 4 のレジスト膜を形成する。この第 4 のレジスト膜に対して、遮光膜 14 に形成すべき所望の遮光帯パターンを含む第 4 のパターンをパターン

描画し、現像処理を行うことにより、所望の遮光帯パターンを含む第4のパターンを有する第4のレジスト膜（レジストパターン）15bを形成する（図6（A）参照）。

[0085] このレジストパターン15bをマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングを遮光膜14に対して行い、第4のパターンを有する遮光膜（遮光パターン）14bを形成する（図6（B）参照）。この遮光膜14に対するドライエッチングでは、遮光膜4の除去すべき領域の全体において、遮光膜14の下端までエッチングが到達する必要がある。このため、ドライエッチングによって最初に遮光膜14のある領域が下端まで到達した段階ではドライエッチングを終了させず、遮光膜14の除去すべき領域の全体で除去されるように追加のエッチング（オーバーエッチング）を行う。

[0086] このとき、エッチングマスク膜13も表面からある程度エッチングされるが、遮光膜14のエッチング後のエッチングマスク膜13は4nm以上の厚さで残存する。その後、残存するレジストパターン15bを除去する。

[0087] 次に、透光性基板1、エッチングマスク膜13および第4のパターンを有する遮光膜（遮光パターン）14bの表面に接して、有機系材料からなる第5のレジスト膜を形成する。この第5のレジスト膜に対して、透光性基板1に形成すべき所望の掘込パターン（転写パターン）を含む第3のパターンをパターン描画し、現像処理を行うことにより、所望の転写パターンを含む第3のパターンを有する第5のレジスト膜（レジストパターン）16aを形成する（図6（C）参照）。

[0088] このレジストパターン16aをマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングをエッチングマスク膜13に対して行い、第3のパターンを有するエッチングマスク膜13aを形成する（図6（D）参照）。その後、残存するレジストパターン16aを除去する。

[0089] 第3のパターンを有するエッチングマスク膜13aをマスクとし、フッ素系ガスを用いたドライエッチングを透光性基板1に対して行い、その表面から所定の深さで掘り込まれた掘込パターン（転写パターン18）を含む第3

のパターンを透光性基板 1 に形成する（図 6（E）参照）。

[0090] 次に、第 4 のレジスト膜の場合と同様の手順により、遮光膜 1 4 b に接して、有機系材料からなり、第 4 のパターンを有する第 6 のレジスト膜（レジストパターン） 1 7 b を形成する（図 6（F）参照）。

[0091] このレジストパターン 1 7 b をマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングをエッチングマスク膜 1 3 a に対して行い、第 4 のパターンを有するエッチングマスク膜 1 3 b を形成する（図 6（G）参照）。その後、残存するレジストパターン 1 7 b を除去し、所定の洗浄を施すことで、転写用マスク 2 1 0 が得られる（図 6（H）参照）。

[0092] 遮光膜 1 4 およびエッチングマスク膜 1 3 のドライエッチングに用いる酸素含有塩素系ガスに関しては、第 1 の実施形態の転写用マスクの製造方法の場合と同様である。また、この第 2 の実施形態の転写用マスクの製造方法のドライエッチングで用いられるフッ素系ガスには、炭素を含有するフッ素系ガス（ CF_4 、 CHF_3 、 C_2F_6 、 C_4F_8 等）が適用される。また、このフッ素系ガスにヘリウムや酸素などのガスを混合させたガスなども適用可能である。

[0093] この転写用マスク 2 1 0 は、透光性基板 1 に形成すべき所望の掘込パターン（転写パターン 1 8）を含む第 3 のパターンを有する第 5 のレジスト膜をマスクとするドライエッチングをエッチングマスク膜 1 3 に対して直接行うため、エッチングマスク膜 1 3 に転写パターンを含む第 3 のパターンを高精度に形成することができる。さらに、高精度に形成された転写パターンを含む第 3 のパターンを有するエッチングマスク膜 1 3 a をマスクとし、透光性基板 1 に対してドライエッチングを行うため、透光性基板 1 に掘込パターン（転写パターン 1 8）を高い精度で形成することができる。

[0094] 本発明は、前記の第 2 の実施形態に係る転写用マスク 2 1 0 を用いる半導体デバイスの製造方法についても提供するものでもある。本発明の転写用マスク 2 1 0 は微細な転写パターンが高精度に形成されているため、この転写用マスク 2 1 0 を用いて半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したとき

に、半導体デバイス上のレジスト膜に設計仕様を十分に満たす精度でパターンを形成することができる。

[0095] 一方、前記第2の実施形態に係るマスクブランク110の別の実施形態として、透光性基板1とエッチングマスク膜13との間に、エッチングストッパー膜および位相シフト膜を設けた構成のマスクブランクを挙げることができる。この別の実施形態のマスクブランクの位相シフト膜は、ケイ素および酸素を含有し、露光光に対して透明な材料で形成される。また、この位相シフト膜は、露光光に対する透過率が95%以上（好ましくは96%以上、より好ましくは97%以上。）で透過させる機能と、この位相シフト膜を透過した露光光に対して位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した露光光との間で150度以上190度以下の位相差を生じさせる機能とを備える。

[0096] この別の実施形態のエッチングストッパー膜は、前記の位相シフト膜に転写パターンを形成するときに行われるフッ素系ガスによるドライエッチングに対して位相シフト膜との間で十分なエッチング選択性を有する材料で形成される。このエッチングストッパー膜は、露光光の透過率が高く、位相シフト膜との間で高いエッチング選択性を有することが好ましい。エッチングストッパー膜を形成する材料としては、アルミニウムと酸素を含有する材料、アルミニウムとケイ素と酸素を含有する材料、ハフニウムと酸素を含有する材料などが挙げられる。その他、透光性基板、エッチングマスク膜、遮光膜に関する事項については、前記の第2の実施形態に係るマスクブランクの場合と同様である。

[0097] この別の実施形態のマスクブランクは、透光性基板上に、エッチングストッパー膜、位相シフト膜、エッチングマスク膜および遮光膜がこの順に積層した構造を有するものであって、位相シフト膜は、ケイ素および酸素を含有する材料からなり、エッチングストッパー膜は、フッ素系ガスを用いたドライエッチングで位相シフト膜に転写パターンを形成するとき、位相シフト膜との間でエッチング選択性を有する材料からなり、エッチングマスク膜は

、クロムを含有する材料からなり、遮光膜は、クロムおよび酸素を含有する材料からなり、酸素含有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のエッチングレートに対する遮光膜のエッチングレートの比率が3以上12以下であることを特徴とするものである。

[0098] この別の実施形態のマスクブランクから転写用マスクを製造する場合、位相シフト膜に微細な転写パターンが形成される。位相シフト膜と透光性基板の間にエッチングストッパー膜が設けられているため、第2の実施形態の転写用マスク210において透光性基板1をエッチングで掘り込んで転写パターン18を形成する場合に比べて、位相性制御性に優れる。

[0099] また、この別の実施形態の転写用マスクは、上記の別の実施形態のマスクブランクの位相シフト膜に転写パターンを含む第5のパターンが形成され、エッチングマスク膜および遮光膜に遮光帯パターンを含む第6のパターンが形成されていることを特徴とするものである。

[0100] さらに、この別の実施形態の転写用マスクの製造方法は、上記の別の実施形態のマスクブランクを用いるものであって、転写用マスクは、位相シフト膜に転写パターンを含む第5のパターンを有し、エッチングマスク膜および遮光膜に遮光帯パターンを含む第6のパターンを有するものであり、遮光膜上に形成された第6のパターンを有する第7のレジスト膜をマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングによって、遮光膜に第6のパターンを形成する工程と、エッチングマスク膜上および遮光膜上に形成された第5のパターンを有する第8のレジスト膜をマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングによって、エッチングマスク膜に第5のパターンを形成する工程と、第5のパターンを有するエッチングマスク膜をマスクとし、フッ素系ガスを用いたドライエッチングによって、位相シフト膜に第5のパターンを形成する工程と、遮光膜上に形成された第6のパターンを有する第9のレジスト膜をマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングによって、エッチングマスク膜に第6のパターンを形成する工程とを有することを特徴とするものである。

実施例

[0101] 以下、実施例により、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。

[0102] (実施例1)

主表面の寸法が約152mm×約152mmで、厚さが約6.35mmの合成石英ガラスからなる透光性基板1を準備した。この透光性基板1は、端面および主表面を所定の表面粗さ（自乗平均平方根粗さ R_q で0.2nm以下）に研磨され、その後、所定の洗浄処理および乾燥処理を施されたものであった。

[0103] 次に、枚葉式DCスパッタ装置内に透光性基板1を設置し、モリブデン（Mo）とケイ素（Si）との混合ターゲット（Mo：Si＝12原子%：88原子%）を用い、アルゴン（Ar）、窒素（N₂）およびヘリウム（He）の混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリング（DCスパッタリング）により、透光性基板1上に、モリブデン、ケイ素および窒素からなる光半透過膜2（MoSiN膜 Mo：12原子%，Si：39原子%，N：49原子%）を69nmの膜厚で形成した。なお、MoSiN膜の組成は、オージェ電子分光分析（AES）によって得られた結果である。

[0104] 次に、上記MoSiN膜（光半透過膜2）が形成された透光性基板1に対して、光半透過膜2の表層に酸化層を形成する処理を施した。具体的には、加熱炉（電気炉）を用いて、大気中で加熱温度を450℃、加熱時間を1時間として、加熱処理を行った。加熱処理後の光半透過膜2をオージェ電子分光分析（AES）で分析したところ、光半透過膜2の表面から約1.5nm程度の厚さで酸化層が形成されていることが確認され、その酸化層の酸素含有量は42原子%であった。加熱処理後のMoSiN膜（光半透過膜2）に対し、位相シフト量測定装置でArFエキシマレーザーの光の波長（約193nm）における透過率および位相差を測定したところ、透過率は6.07%、位相差が177.3度であった。

[0105] 次に、枚葉式DCスパッタ装置内に透光性基板1を設置し、クロム（Cr）ターゲットを用い、アルゴン（Ar）およびメタン（CH₄）の混合ガス雰

囲気で反応性スパッタリング（DCスパッタリング）により、光半透過膜2の表面に接して、クロムおよび炭素からなるエッチングマスク膜3（CrC膜 Cr：95原子%，C：5原子%）を6nmの膜厚で形成した。なお、このエッチングマスク膜3と後述の遮光膜4の各膜組成は、X線光電子分光分析法（ESCA、RBS補正有）によって取得されたものである。

[0106] このエッチングマスク膜3は、X線光電子分光法で分析して得られるC1sのナロースペクトルが282eV以上284eV以下の範囲の結合エネルギーで最大ピークを有していた。また、このエッチングマスク膜3は、X線光電子分光法で分析して得られるO1sおよびN1sのナロースペクトルの最大ピークがいずれも検出下限値以下であった。

[0107] 次に、枚葉式DCスパッタ装置内に透光性基板1を設置し、クロム（Cr）ターゲットを用い、アルゴン（Ar）、二酸化炭素（CO₂）およびヘリウム（He）の混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリング（DCスパッタリング）により、エッチングマスク膜3の表面に接して、クロム、酸素および炭素からなる遮光膜4（CrOC膜 Cr：56原子%，O：29原子%，C：15原子%）を43nmの膜厚で形成した。さらに所定の洗浄処理を施し、実施例1のマスクブランク100を得た。

[0108] [転写用マスクの製造]

次に、実施例1のマスクブランク100を用い、以下の手順で実施例1の転写用マスク200を作製した。最初に、スピン塗布法によって遮光膜4の表面に接して、電子線描画用化学増幅型レジストからなる第1のレジスト膜を膜厚100nmで形成した。次に、第1のレジスト膜に対して、遮光帯パターンを含む第2のパターンを電子線描画し、所定の現像処理および洗浄処理を行い、第2のパターンを有する第1のレジスト膜（レジストパターン）5bを形成した（図3（A）参照）。

[0109] 次に、レジストパターン5bをマスクとし、酸素含有塩素系ガス（ガス流量比 Cl₂：O₂=4：1）を用いたドライエッチングを遮光膜4に対して行い、第2のパターンを有する遮光膜（遮光パターン）4bを形成した（図

3 (B) 参照)。この遮光膜4に対するドライエッチングは、ドライエッチングの開始から最初に遮光膜4のある領域が下端まで到達した段階までの時間(ジャストエッチングタイム)に、そのジャストエッチングタイムの30%の時間を加えた時間分を行った。その後、レジストパターン5bを除去した。このとき、遮光膜4が除去される領域のエッチングマスク膜3も表面からエッチングされていた。

[0110] 遮光膜4のエッチング後におけるエッチングマスク膜3は、面内での最も薄くなっている領域(最もエッチングされた領域)で2.6nmの厚さで残存させることができていた。また、このエッチングマスク膜3の面内における膜厚分布の差は、最大3.4nmであり、5nm未満の範囲に収まっていた。また、この酸素含有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3のエッチングレートに対する遮光膜4のエッチングレートの比率は3.6であり、3以上12以下の範囲内であった。

[0111] 次に、スピン塗布法によってエッチングマスク膜3と遮光膜4bの表面に接して、電子線描画用化学増幅型レジストからなる第2のレジスト膜を膜厚80nmで形成した。次に、第2のレジスト膜に対して、光半透過膜2に形成すべき光半透過パターン(転写パターン)を含む第1のパターンを電子線描画し、所定の現像処理および洗浄処理を行い、第1のパターンを有する第2のレジスト膜(レジストパターン)6aを形成した(図3(C)参照)。この第1のパターンは、転写パターン形成領域(132mm×104mmの内側領域)に光半透過膜2に形成すべきDRAM hp 32nm世代の転写パターン(線幅40nmのSRAFを含んだ微細パターン)が配置されたものであった。

[0112] 次に、レジストパターン6aをマスクとし、酸素含有塩素系ガス(ガス流量比 $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$)を用いたドライエッチングをエッチングマスク膜3に対して行い、第1のパターンを有するエッチングマスク膜3aを形成した(図3(D)参照)。エッチングマスク膜3aを形成後に残存しているレジストパターン6aの厚さを測定したところ、31nmであり、20nm

以上の厚さで残存させることができていた。その後、レジストパターン 6 a を除去した。

[0113] 次に、第 1 のパターンを有するエッチングマスク膜 3 a をマスクとし、フッ素系ガスを含有するエッチングガス ($\text{SF}_6 + \text{He}$) を用いたドライエッチングを行い、第 1 のパターンを有する光半透過膜 (光半透過パターン) 2 a を形成した。(図 3 (E) 参照)。

[0114] 次に、スピン塗布法によって透光性基板 1、光半透過膜 2 a、エッチングマスク膜 3 a および遮光膜 4 b の表面に接して、電子線描画用化学増幅型レジストからなる第 3 のレジスト膜を膜厚 80 nm で形成した。次に、第 3 のレジスト膜に対して、遮光帯パターンを含む第 2 のパターンを電子線描画し、所定の現像処理および洗浄処理を行い、第 2 のパターンを有する第 3 のレジスト膜 (レジストパターン) 7 b を形成した (図 3 (F) 参照)。

[0115] 次に、レジストパターン 7 b をマスクとし、酸素含有塩素系ガス (ガス流量比 $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$) を用いたドライエッチングをエッチングマスク膜 3 a に対して行い、第 2 のパターンを有するエッチングマスク膜 3 b を形成した (図 3 (G) 参照)。その後、残存するレジストパターン 7 b を除去し、所定の洗浄を施すことで、転写用マスク 200 が得られた (図 3 (H) 参照)。

[0116] [パターン転写性能の評価]

作製した実施例 1 の転写用マスク 200 に対し、AIMS 193 (Carl Zeiss 社製) を用いて、波長 193 nm の露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、パターンの短絡や断線はなく、設計仕様を十分に満たしていた。この結果から、この実施例 1 の転写用マスクを露光装置のマスクステージにセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したとしても、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンは高精度で形成できるといえる。

[0117] (実施例 2)

実施例2のマスクブランク100は、エッチングマスク膜3をCrSiで形成したこと以外は、実施例1と同様の手順で製造した。具体的には、エッチングマスク膜3は、枚葉式DCスパッタ装置内に透光性基板1を設置し、クロム(Cr)とケイ素(Si)の混合ターゲット(Cr:Si=97原子%:3原子%)を用い、アルゴン(Ar)ガス雰囲気でのスパッタリング(DCスパッタリング)により、光半透過膜2の表面に接して、クロムおよびケイ素からなるエッチングマスク膜3(CrSi膜)を4nmの膜厚で形成した。

[0118] このエッチングマスク膜3は、X線光電子分光法で分析して得られるSi 2pのナロースペクトルが98eV以上101eV以下の範囲の結合エネルギーで最大ピークを有していた。また、このエッチングマスク膜3は、X線光電子分光法で分析して得られるO 1sおよびN 1sのナロースペクトルの最大ピークがいずれも検出下限値以下であった。

[0119] [転写用マスクの製造]

次に、実施例2のマスクブランク100を用い、実施例1の場合と同様の手順で実施例2の転写用マスク200を作製した。この実施例2における転写用マスク200の作製においても、レジストパターン5bをマスクとし、酸素含有塩素系ガス(ガス流量比 $Cl_2:O_2=4:1$)を用いたドライエッチングを遮光膜4に対して行い、第2のパターンを有する遮光膜(遮光パターン)4bを形成している。

[0120] この工程によって、遮光膜4が除去される領域のエッチングマスク膜3が表面からエッチングされていた。遮光膜4のエッチング後における実施例2のエッチングマスク膜3は、面内での最も薄くなっている領域(最もエッチングされた領域)で2.0nmの厚さで残存させることができていた。また、このエッチングマスク膜3の面内における膜厚分布の差は、最大2.0nmであり、5nm未満の範囲に収まっていた。さらに、この酸素含有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3のエッチングレートに対する遮光膜4のエッチングレートの比率は6.5であり、3以上

12以下の範囲内であった。

[0121] また、この実施例2における転写用マスク200の作製においても、レジストパターン6aをマスクとし、酸素含有塩素系ガス（ガス流量比 $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ ）を用いたドライエッチングをエッチングマスク膜3に対して行い、第1のパターンを有するエッチングマスク膜3aを形成する工程を行っている。このとき、エッチングマスク膜3aを形成後に残存しているレジストパターン6aの厚さを測定したところ、24nmであり、20nm以上の厚さで残存させることができていた。

[0122] [パターン転写性能の評価]

作製した実施例2の転写用マスク200に対し、AIMS193（Carl Zeiss社製）を用いて、波長193nmの露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、パターンの短絡や断線はなく、設計仕様を十分に満たしていた。この結果から、この実施例2の転写用マスクを露光装置のマスクステージにセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したとしても、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンは高精度で形成できるといえる。

[0123] （実施例3）

実施例1の場合と同様に透光性基板1を準備した。次に、枚葉式DCスパッタ装置内に透光性基板1を設置し、クロム（Cr）ターゲットを用い、アルゴン（Ar）およびメタン（ CH_4 ）の混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリング（DCスパッタリング）により、透光性基板1の表面に接して、クロムおよび炭素からなるエッチングマスク膜13（CrC膜 Cr：95原子%，C：5原子%）を8nmの膜厚で形成した。なお、このエッチングマスク膜13と後述の遮光膜14の各膜組成は、X線光電子分光分析法（ESCA、RBS補正有）によって取得されたものである。

[0124] このエッチングマスク膜13は、X線光電子分光法で分析して得られるC1sのナロースペクトルが282eV以上284eV以下の範囲の結合エネ

ルギーで最大ピークを有していた。また、このエッチングマスク膜13は、X線光電子分光法で分析して得られるO1sおよびN1sのナロースペクトルの最大ピークがいずれも検出下限値以下であった。

[0125] 次に、枚葉式DCスパッタ装置内に透光性基板1を設置し、クロム(Cr)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)、二酸化炭素(CO₂)およびヘリウム(He)の混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、エッチングマスク膜13の表面に接して、クロム、酸素および炭素からなる遮光膜14(CrOC膜 Cr:56原子%, O:29原子%, C:15原子%)を71nmの膜厚で形成した。さらに所定の洗浄処理を施し、実施例3のマスクブランク110を得た。

[0126] [転写用マスクの製造]

次に、実施例3のマスクブランク110を用い、以下の手順で実施例3の転写用マスク210を作製した。最初に、スピン塗布法によって遮光膜14の表面に接して、電子線描画用化学増幅型レジストからなる第4のレジスト膜を膜厚100nmで形成した。次に、第4のレジスト膜に対して、遮光帯パターンを含む第4のパターンを電子線描画し、所定の現像処理および洗浄処理を行い、第4のパターンを有する第4のレジスト膜(レジストパターン)15bを形成した(図6(A)参照)。

[0127] 次に、レジストパターン15bをマスクとし、酸素含有塩素系ガス(ガス流量比 Cl₂:O₂=4:1)を用いたドライエッチングを遮光膜14に対して行い、第4のパターンを有する遮光膜(遮光パターン)14bを形成した(図6(B)参照)。この遮光膜14に対するドライエッチングは、ドライエッチングの開始から最初に遮光膜14のある領域が下端まで到達した段階までの時間(ジャストエッチングタイム)に、そのジャストエッチングタイムの20%の時間を加えた時間だけ行った。その後、レジストパターン15bを除去した。このとき、遮光膜14が除去される領域のエッチングマスク膜13も表面からエッチングされていた。

[0128] 遮光膜14のエッチング後におけるエッチングマスク膜13は、面内での

最も薄くなっている領域（最もエッチングされた領域）で4.0 nmの厚さで残存させることができていた。また、このエッチングマスク膜13の面内における膜厚分布の差は、最大4.0 nmであり、5 nm未満の範囲に収まっていた。また、この酸素含有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13のエッチングレートに対する遮光膜14のエッチングレートの比率は3.6であり、3以上12以下の範囲内であった。

[0129] 次に、スピン塗布法によってエッチングマスク膜13と遮光膜14bの表面に接して、電子線描画用化学増幅型レジストからなる第5のレジスト膜を膜厚80 nmで形成した。次に、第5のレジスト膜に対して、透光性基板1に形成すべき掘込パターン（転写パターン）を含む第3のパターンを電子線描画し、所定の現像処理および洗浄処理を行い、第3のパターンを有する第5のレジスト膜（レジストパターン）16aを形成した（図6（C）参照）。この第3のパターンは、転写パターン形成領域（132 mm×104 mmの内側領域）に透光性基板に形成すべきDRAM hp 22 nm世代の転写パターンが配置されたものであった。

[0130] 次に、レジストパターン16aをマスクとし、酸素含有塩素系ガス（ガス流量比 $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ ）を用いたドライエッチングをエッチングマスク膜13に対して行い、第3のパターンを有するエッチングマスク膜13aを形成した（図6（D）参照）。エッチングマスク膜13aを形成後に残存しているレジストパターン16aの厚さを測定したところ、27 nmであり、20 nm以上の厚さで残存させることができていた。その後、レジストパターン16aを除去した。

[0131] 次に、第3のパターンを有するエッチングマスク膜13aをマスクとし、フッ素系ガスを含有するエッチングガス（ $\text{CF}_4 + \text{He}$ ）を用いたドライエッチングを行い、透光性基板1の表面から173 nmの深さで掘り込まれた掘込パターン（転写パターン18）を含む第3のパターンを透光性基板1に形成した。（図6（E）参照）。

[0132] 次に、スピン塗布法によって透光性基板1、エッチングマスク膜13aお

よび遮光膜 14b の表面に接して、電子線描画用化学増幅型レジストからなる第 6 のレジスト膜を膜厚 80 nm で形成した。次に、第 6 のレジスト膜に対して、遮光帯パターンを含む第 4 のパターンを電子線描画し、所定の現像処理および洗浄処理を行い、第 4 のパターンを有する第 6 のレジスト膜（レジストパターン） 17b を形成した（図 6（F）参照）。

[0133] 次に、レジストパターン 17b をマスクとし、酸素含有塩素系ガス（ガス流量比 $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ ）を用いたドライエッチングをエッチングマスク膜 13a に対して行い、第 4 のパターンを有するエッチングマスク膜 13b を形成した（図 6（G）参照）。その後、残存するレジストパターン 17b を除去し、所定の洗浄を施すことで、転写用マスク 210 が得られた（図 6（H）参照）。

[0134] [パターン転写性能の評価]

作製した実施例 3 の転写用マスク 210 に対し、AIMS 193（Carl Zeiss 社製）を用いて、波長 193 nm の露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、パターンの短絡や断線はなく、設計仕様を十分に満たしていた。この結果から、この実施例 3 の転写用マスクを露光装置のマスクステージにセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したとしても、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンは高精度で形成できるといえる。

[0135] （実施例 4）

実施例 4 のマスクブランク 110 は、エッチングマスク膜 13 を CrSi で形成したこと以外は、実施例 3 と同様の手順で製造した。具体的には、エッチングマスク膜 13 は、枚葉式 DC スパッタ装置内に透光性基板 1 を設置し、クロム（Cr）とケイ素（Si）の混合ターゲット（Cr : Si = 97 原子% : 3 原子%）を用い、アルゴン（Ar）ガス雰囲気でのスパッタリング（DC スパッタリング）により、透光性基板 1 の表面に接して、クロムおよびケイ素からなるエッチングマスク膜 13（CrSi 膜）を 7 nm の膜厚

で形成した。

[0136] このエッチングマスク膜 13 は、X線光電子分光法で分析して得られる Si 2p のナロースペクトルが 98 eV 以上 101 eV 以下の範囲の結合エネルギーで最大ピークを有していた。また、このエッチングマスク膜 13 は、X線光電子分光法で分析して得られる O 1s および N 1s のナロースペクトルの最大ピークがいずれも検出下限値以下であった。

[0137] [転写用マスクの製造]

次に、実施例 4 のマスクブランク 110 を用い、実施例 3 の場合と同様の手順で実施例 4 の転写用マスク 210 を作製した。この実施例 4 における転写用マスク 210 の作製においても、レジストパターン 15b をマスクとし、酸素含有塩素系ガス（ガス流量比 $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ ）を用いたドライエッチングを遮光膜 14 に対して行い、第 4 のパターンを有する遮光膜（遮光パターン）14b を形成している。

[0138] この工程によって、遮光膜 14 が除去される領域のエッチングマスク膜 13 が表面からエッチングされていた。遮光膜 14 のエッチング後における実施例 4 のエッチングマスク膜 13 は、面内での最も薄くなっている領域（最もエッチングされた領域）で 4.8 nm の厚さで残存させることができていた。また、このエッチングマスク膜 13 の面内における膜厚分布の差は、最大 2.2 nm であり、5 nm 未満の範囲に収まっていた。さらに、この酸素含有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 13 のエッチングレートに対する遮光膜 14 のエッチングレートの比率は 6.5 であり、3 以上 12 以下の範囲内であった。

[0139] また、この実施例 4 における転写用マスク 210 の作製においても、レジストパターン 16a をマスクとし、酸素含有塩素系ガス（ガス流量比 $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ ）を用いたドライエッチングをエッチングマスク膜 13 に対して行い、第 1 のパターンを有するエッチングマスク膜 13a を形成する工程を行っている。このとき、エッチングマスク膜 13a を形成後に残存しているレジストパターン 16a の厚さを測定したところ、23 nm であり、20

nm以上の厚さで残存させることができていた。

[0140] [パターン転写性能の評価]

作製した実施例4の転写用マスク210に対し、AIMS193 (Carl Zeiss社製)を用いて、波長193nmの露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、パターンの短絡や断線はなく、設計仕様を十分に満たしていた。この結果から、この実施例4の転写用マスクを露光装置のマスクステージにセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したとしても、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンは高精度で形成できるといえる。

[0141] (比較例1)

比較例1のマスクブランク100は、エッチングマスク膜3をCr金属で形成したこと以外は、実施例1と同様の手順で製造した。具体的には、エッチングマスク膜3は、枚葉式DCスパッタ装置内に透光性基板1を設置し、クロム (Cr) ターゲットを用い、アルゴン (Ar) ガス雰囲気でのスパッタリング (DCスパッタリング) により、光半透過膜2の表面に接して、クロムからなるエッチングマスク膜3 (Cr膜) を8nmの膜厚で形成した。

[0142] [転写用マスクの製造]

次に、比較例1のマスクブランク100を用い、実施例1の場合と同様の手順で比較例1の転写用マスク200を作製した。この比較例1における転写用マスク200の作製においても、レジストパターン5bをマスクとし、酸素含有塩素系ガス (ガス流量比 $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$) を用いたドライエッチングを遮光膜4に対して行い、第2のパターンを有する遮光膜 (遮光パターン) 4bを形成している。この工程によって、遮光膜4が除去される領域のエッチングマスク膜3が表面からエッチングされていた。遮光膜4のエッチング後における比較例1のエッチングマスク膜3は、面内での最も薄くなっている領域 (最もエッチングされた領域) で、2.8nmの厚さで残存させることができていた。しかし、このエッチングマスク膜3の面内におけ

る膜厚分布の差は、最大5.2 nmであり、5 nm以上になってしまっていた。

[0143] この酸素含有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3のエッチングレートに対する遮光膜4のエッチングレートの比率は2.5であり、3以上12以下の範囲内を満たせていなかった。

[0144] また、この比較例1における転写用マスク200の作製においても、レジストパターン6aをマスクとし、酸素含有塩素系ガス（ガス流量比 $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ ）を用いたドライエッチングをエッチングマスク膜3に対して行い、第1のパターンを有するエッチングマスク膜3aを形成する工程を行っている。このとき、エッチングマスク膜3aを形成後に残存しているレジストパターン6aの厚さを測定したところ、40 nmであり、20 nm以上の厚さで残存させることができていた。

[0145] [パターン転写性能の評価]

作製した比較例1の転写用マスク200に対し、AIMS193（Carl Zeiss社製）を用いて、波長193 nmの露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、転写不良が確認された。これは、転写用マスク200を作製する際、遮光膜4に第2のパターンを形成するときのドライエッチングでエッチングマスク膜3の面内の膜厚分布が5 nm以上に拡大されてしまい、エッチングマスク膜3に第1のパターンを高精度に形成することができず、最終的に光半透過膜2に第1のパターンを高精度に形成することができなかったことが原因と推察される。この結果から、この比較例1の転写用マスクを露光装置のマスクステージにセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写した場合、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンに不良個所が発生してしまうといえる。

符号の説明

[0146] 1 透光性基板

- 1 a 掘込部
- 2 光半透過膜（位相シフト膜）
- 2 a 光半透過パターン（第1のパターンを有する光半透過膜）
- 3, 13 エッチングマスク膜
- 3 a 第1のパターンを有するエッチングマスク膜
- 3 b エッチングマスクパターン（第2のパターンを有するエッチングマスク膜）
- 4, 14 遮光膜
- 4 b 遮光パターン（第2のパターンを有する遮光膜）
- 5 b レジストパターン（第2のパターンを有する第1のレジスト膜）
- 6 a レジストパターン（第1のパターンを有する第2のレジスト膜）
- 7 b レジストパターン（第2のパターンを有する第3のレジスト膜）
- 8, 18 転写パターン
- 13 a 第3のパターンを有するエッチングマスク膜
- 13 b 第4のパターンを有するエッチングマスク膜
- 14 b 第4のパターンを有する遮光膜
- 15 b レジストパターン（第4のパターンを有する第4のレジスト膜）
- 16 a レジストパターン（第3のパターンを有する第5のレジスト膜）
- 17 b レジストパターン（第4のパターンを有する第6のレジスト膜）
- 100, 110 マスクブランク
- 200, 210 転写用マスク

請求の範囲

- [請求項1] 透光性基板上に、光半透過膜、エッチングマスク膜および遮光膜がこの順に積層した構造を有するマスクブランクであって、
前記光半透過膜は、ケイ素を含有する材料からなり、
前記エッチングマスク膜は、クロムを含有する材料からなり、
前記遮光膜は、クロムおよび酸素を含有する材料からなり、
酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングにおける前記エッチングマスク膜のエッチングレートに対する前記遮光膜のエッチングレートの比率が3以上12以下であることを特徴とするマスクブランク。
- [請求項2] 前記エッチングマスク膜は、クロムを含有し、さらに炭素およびケイ素から選ばれる少なくとも1以上の元素を含有する材料からなることを特徴とする請求項1記載のマスクブランク。
- [請求項3] 前記エッチングマスク膜は、酸素および窒素の合計含有量が5原子%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のマスクブランク。
- [請求項4] 前記遮光膜は、酸素の含有量が10原子%以上であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のマスクブランク。
- [請求項5] 前記遮光膜は、ケイ素を実質的に含有しない材料からなることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のマスクブランク。
- [請求項6] 前記光半透過膜は、ケイ素および窒素を含有する材料からなることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載のマスクブランク。
- [請求項7] 透光性基板上に、エッチングマスク膜および遮光膜がこの順に積層した構造を有するマスクブランクであって、
前記エッチングマスク膜は、クロムを含有する材料からなり、
前記遮光膜は、クロムおよび酸素を含有する材料からなり、
酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングにおける前記エッチングマスク膜のエッチングレートに対する前記遮光膜のエッチングレ

ートの比率が3以上12以下であることを特徴とするマスクブランク。

[請求項8] 前記エッチングマスク膜は、クロムを含有し、さらに炭素およびケイ素から選ばれる少なくとも1以上の元素を含有する材料からなることを特徴とする請求項7記載のマスクブランク。

[請求項9] 前記エッチングマスク膜は、酸素および窒素の合計含有量が5原子%以下であることを特徴とする請求項7または8に記載のマスクブランク。

[請求項10] 前記遮光膜は、酸素の含有量が10原子%以上であることを特徴とする請求項7から9のいずれかに記載のマスクブランク。

[請求項11] 前記遮光膜は、ケイ素を実質的に含有しない材料からなることを特徴とする請求項7から10のいずれかに記載のマスクブランク。

[請求項12] 請求項1から6のいずれかに記載のマスクブランクの前記光半透過膜に転写パターンを含む第1のパターンが形成され、前記エッチングマスク膜および前記遮光膜に遮光帯パターンを含む第2のパターンが形成されていることを特徴とする転写用マスク。

[請求項13] 請求項7から11のいずれかに記載のマスクブランクの前記透光性基板に掘込パターンからなる転写パターンを含む第3のパターンが形成され、前記エッチングマスク膜および前記遮光膜に遮光帯パターンを含む第4のパターンが形成されていることを特徴とする転写用マスク。

[請求項14] 請求項1から6のいずれかに記載のマスクブランクを用いる転写用マスクの製造方法であって、

前記転写用マスクは、前記光半透過膜に転写パターンを含む第1のパターンを有し、前記エッチングマスク膜および前記遮光膜に遮光帯パターンを含む第2のパターンを有するものであり、

前記遮光膜上に形成された前記第2のパターンを有する第1のレジスト膜をマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチング

によって、前記遮光膜に前記第2のパターンを形成する工程と、

前記エッチングマスク膜上および前記遮光膜上に形成された前記第1のパターンを有する第2のレジスト膜をマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングによって、前記エッチングマスク膜に前記第1のパターンを形成する工程と、

前記第1のパターンを有するエッチングマスク膜をマスクとし、フッ素系ガスを用いたドライエッチングによって、前記光半透過膜に前記第1のパターンを形成する工程と、

前記遮光膜上に形成された前記第2のパターンを有する第3のレジスト膜をマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングによって、前記エッチングマスク膜に前記第2のパターンを形成する工程と

を有することを特徴とする転写用マスクの製造方法。

[請求項15]

請求項7から11のいずれかに記載のマスクブランクを用いる転写用マスクの製造方法であって、

前記転写用マスクは、前記透光性基板に掘込パターンからなる転写パターンを含む第3のパターンを有し、前記エッチングマスク膜および前記遮光膜に遮光帯パターンを含む第4のパターンを有するものであり、

前記遮光膜上に形成された前記第4のパターンを有する第4のレジスト膜をマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングによって、前記遮光膜に前記第4のパターンを形成する工程と、

前記エッチングマスク膜上および前記遮光膜上に形成された前記第3のパターンを有する第5のレジスト膜をマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングによって、前記エッチングマスク膜に前記第3のパターンを形成する工程と、

前記第3のパターンを有するエッチングマスク膜をマスクとし、フッ素系ガスを用いたドライエッチングによって、前記透光性基板の表

面から掘り込んで前記第3のパターンを形成する工程と、

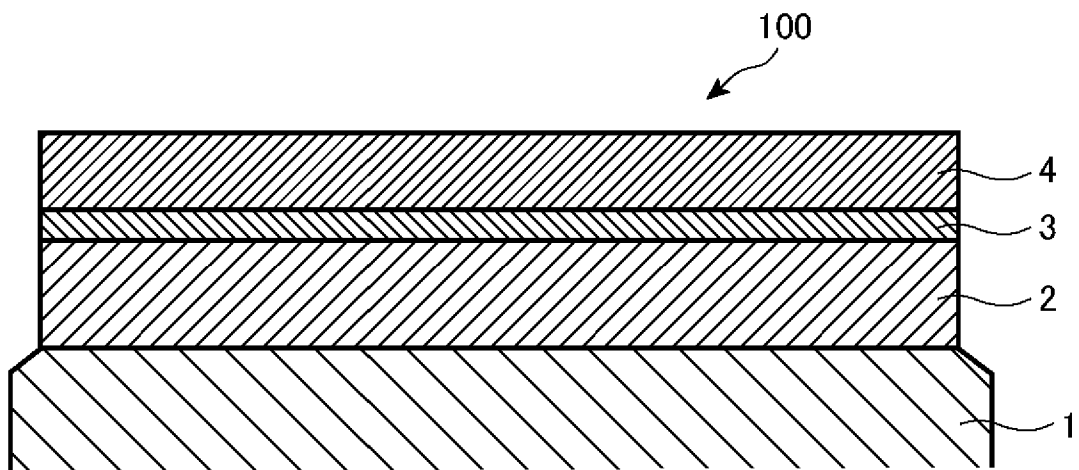
前記遮光膜上に形成された前記第4のパターンを有する第6のレジスト膜をマスクとし、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングによって、前記エッチングマスク膜に前記第4のパターンを形成する工程と

を有することを特徴とする転写用マスクの製造方法。

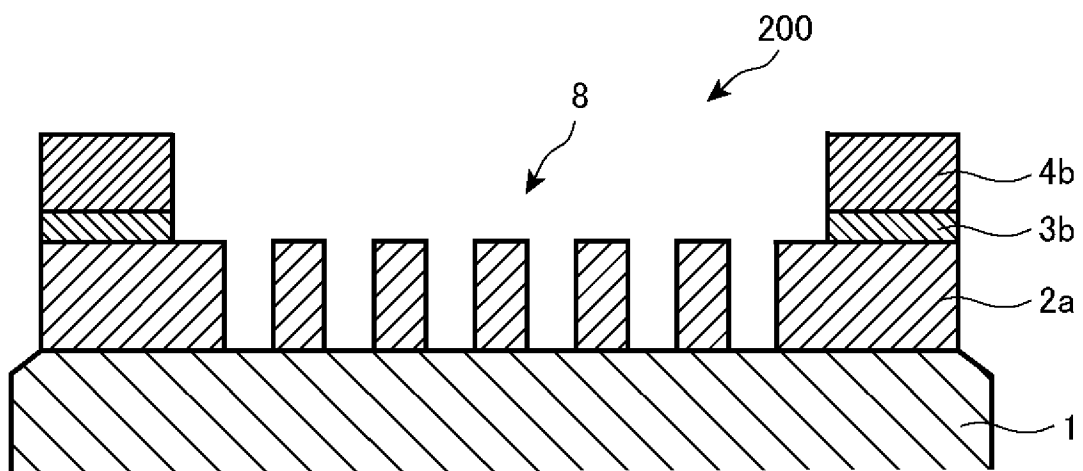
[請求項16] 請求項12または13に記載の転写用マスクを用い、リソグラフィー法により前記転写用マスクの転写パターンを半導体基板上にパターン転写する露光工程を有することを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

[請求項17] 請求項14または15に記載の転写用マスクの製造方法によって製造された転写用マスクを用い、リソグラフィー法により前記転写用マスクの転写パターンを半導体基板上にパターン転写する露光工程を有することを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

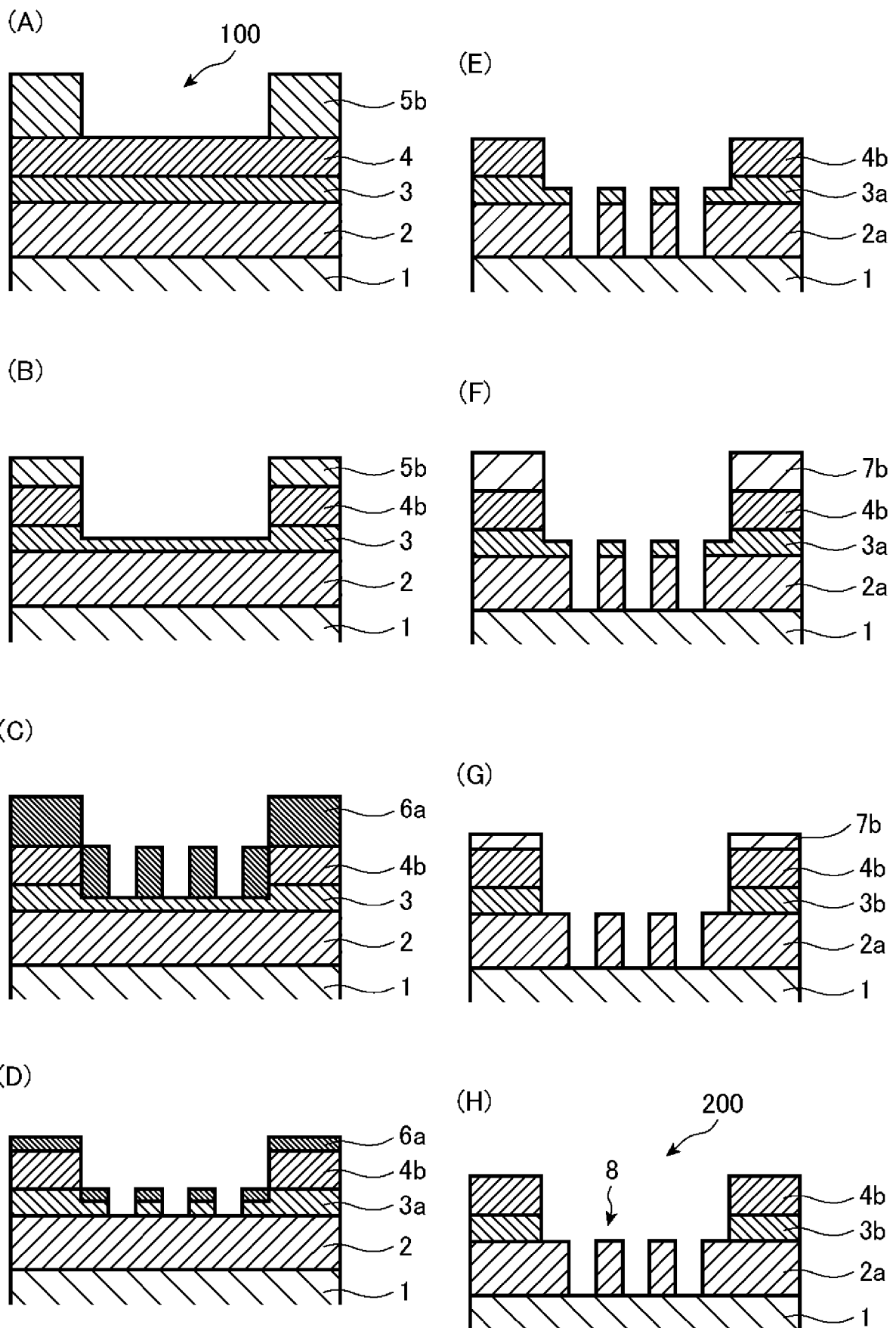
[図1]



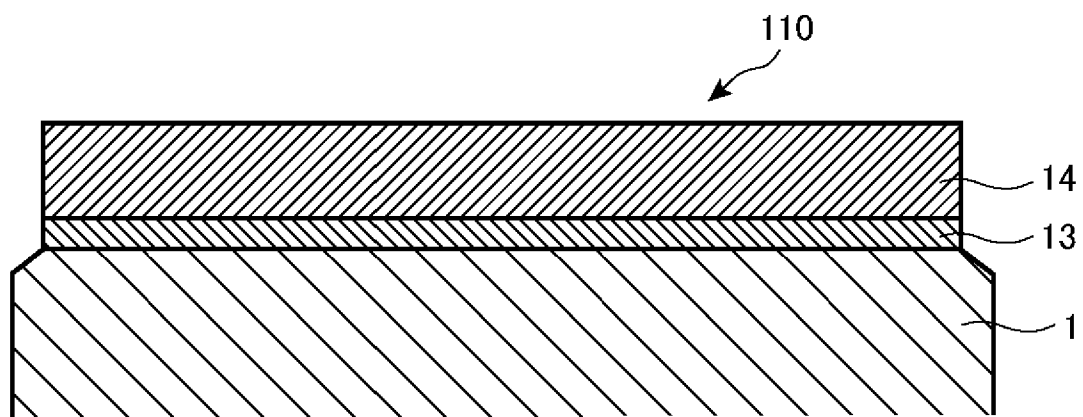
[図2]



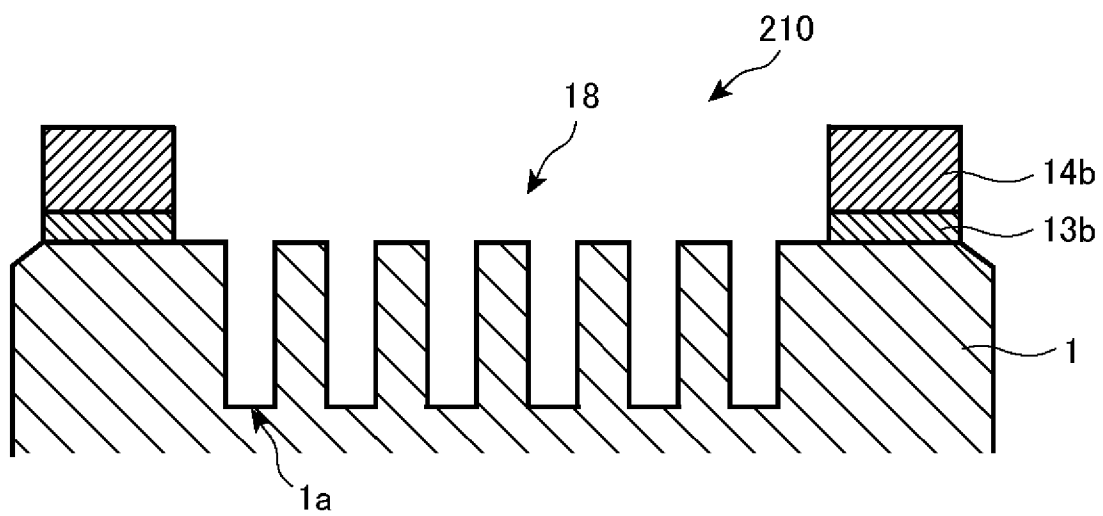
[図3]



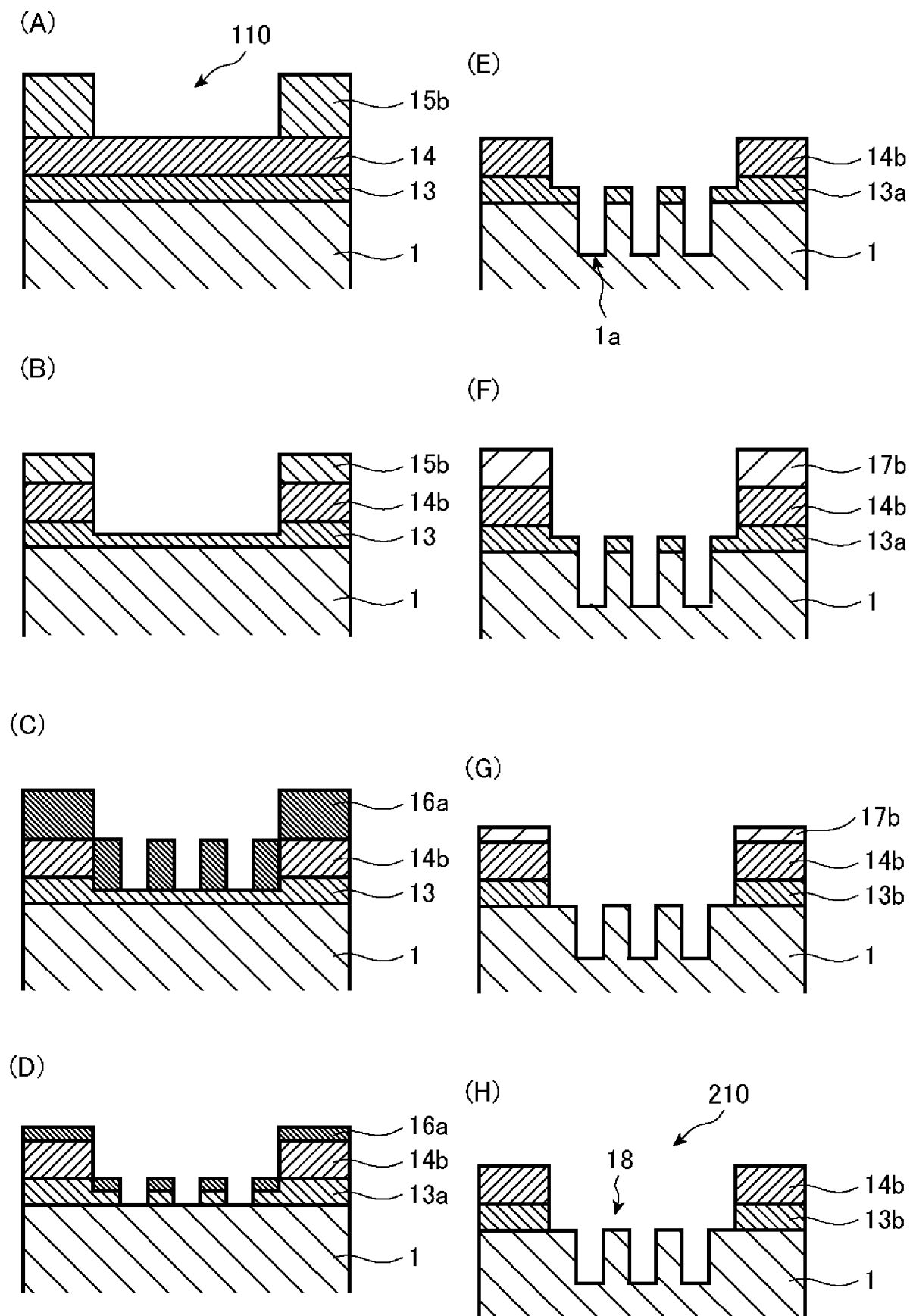
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085997

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F1/32(2012.01)i, C23C14/06(2006.01)i, G03F1/54(2012.01)i, G03F1/80(2012.01)i, H01L21/3065(2006.01)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)

G03F1/32, C23C14/06, G03F1/54, G03F1/80, H01L21/3065

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	WO 2009/123170 A1 (Hoya Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), paragraphs [0102] to [0122] & JP 2013-231998 A & US 2011/0104592 A1 paragraphs [0194] to [0220] & KR 10-2010-0134074 A & TW 201001060 A	1-17
A	JP 2011-164598 A (Hoya Corp.), 25 August 2011 (25.08.2011), paragraphs [0051] to [0058] & US 2011/0177436 A1 paragraphs [0121] to [0131] & KR 10-2011-0084374 A & TW 201214020 A	1-17

☒ 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
10 March 2016 (10.03.16)

Date of mailing of the international search report
22 March 2016 (22.03.16)

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/JP2015/085997

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-033469 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), paragraphs [0044] to [0095]; particularly, paragraphs [0057], [0066], [0069] & US 2007/0020534 A1 paragraphs [0067] to [0119]; particularly, paragraphs [0090], [0092], [0192] & WO 2007/010935 A1 & EP 1746460 A2 & DE 602006021102 D & KR 10-2007-0012250 A & CN 1900819 A & TW 201506527 A	1-17
A	WO 2014/189004 A1 (Hoya Corp.), 27 November 2014 (27.11.2014), paragraphs [0069] to [0078] & JP 2015-4969 A & TW 201447473 A	1-17
A	JP 2007-241065 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), paragraphs [0120] to [0122], [0134] to [0136], [0164] to [0173], [0180] to [0181] & US 2007/0212618 A1 paragraphs [0147] to [0149], [0159] to [0161], [0189] to [0203], [0220] to [0228] & EP 1832925 A2 & KR 10-2007-0092683 A & CN 101261440 A & TW 001442170 B	1-17
A	JP 2007-241136 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), paragraphs [0069] to [0082]; fig. 5 (Family: none)	1-17
A	WO 2007/074806 A1 (Hoya Corp.), 05 July 2007 (05.07.2007), paragraph [0010] & JP 2012-108533 A & KR 10-2012-0057612 A & TW 201341945 A	1-17
P,A	WO 2015/045801 A1 (Hoya Corp.), 02 April 2015 (02.04.2015), paragraphs [0110] to [0124] & JP 2015-222448 A & TW 201516560 A	1-17
E,A	JP 2016-004223 A (Hoya Corp.), 12 January 2016 (12.01.2016), paragraphs [0070] to [0082] (Family: none)	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085997

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2015-111212 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 June 2015 (18.06.2015), paragraphs [0051] to [0053] & US 2015/0160549 A1 paragraphs [0058] to [0059]; table 1 & EP 2881790 A2 & IL 235945 A & CN 104698738 A & KR 10-2015-0066457 A & TW 201535039 A	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F1/32(2012.01)i, C23C14/06(2006.01)i, G03F1/54(2012.01)i, G03F1/80(2012.01)i, H01L21/3065(2006.01)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. G03F1/32, C23C14/06, G03F1/54, G03F1/80, H01L21/3065

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	WO 2009/123170 A1（H O Y A株式会社）2009.10.08, 段落0102-0122 & JP 2013-231998 A & US 2011/0104592 A1, 段落0194-0220 & KR 10-2010-0134074 A & TW 201001060 A	1-17

☒ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

10.03.2016

国際調査報告の発送日

22.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

佐野 浩樹

2M

4071

電話番号 03-3581-1101 内線 3274

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
A	JP 2011-164598 A (HOYA株式会社) 2011.08.25, 段落0051-0058 & US 2011/0177436 A1, 段落0121-0131 & KR 10-2011-0084374 A & TW 201214020 A	1-17
A	JP 2007-033469 A (信越化学工業株式会社) 2007.02.08, 段落0044-0095, 特に、段落0057, 0066, 0069 & US 2007/0020534 A1, 段落0067-0119, 特に、段落0090, 0092, 0192 & WO 2007/010935 A1 & EP 1746460 A2 & DE 602006021102 D & KR 10-2007-0012250 A & CN 1900819 A & TW 201506527 A	1-17
A	WO 2014/189004 A1 (HOYA株式会社) 2014.11.27, 段落0069-0078 & JP 2015-4969 A & TW 201447473 A	1-17
A	JP 2007-241065 A (信越化学工業株式会社) 2007.09.20, 段落0120-0122, 0134-0136, 0164-0173, 0180-0181 & US 2007/0212618 A1, 段落0147-0149, 0159-0161, 0189-0203, 0220-0228 & EP 1832925 A2 & KR 10-2007-0092683 A & CN 101261440 A & TW 00I442170 B	1-17
A	JP 2007-241136 A (凸版印刷株式会社) 2007.09.20, 段落0069-0082, 図5 (ファミリーなし)	1-17
A	WO 2007/074806 A1 (HOYA株式会社) 2007.07.05, 段落0010 & JP 2012-108533 A & KR 10-2012-0057612 A & TW 201341945 A	1-17
P, A	WO 2015/045801 A1 (HOYA株式会社) 2015.04.02, 段落0110-0124 & JP 2015-222448 A & TW 201516560 A	1-17
E, A	JP 2016-004223 A (HOYA株式会社) 2016.01.12, 段落0070-0082 (ファミリーなし)	1-17

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
P, A	JP 2015-111212 A (信越化学工業株式会社) 2015.06.18, 段落 0 0 5 1 - 0 0 5 3 & US 2015/0160549 A1, 段落 0 0 5 8 - 0 0 5 9, 表 1 & EP 2881790 A2 & IL 235945 A & CN 104698738 A & KR 10-2015-0066457 A & TW 201535039 A	1 - 1 7