

(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 11 月 24 日(24.11.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/185941 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/26 (2012.01) *G03F 1/48* (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/063843
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 10 日(10.05.2016)
- (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 2015-100288 2015 年 5 月 15 日(15.05.2015) 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); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目 10 番 1 号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP). 梶原 猛伯(KAJIWARA, Takenori); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目 10 番 1 号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP). 大久保 亮(OHKUBO, Ryo); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目 10 番 1 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).

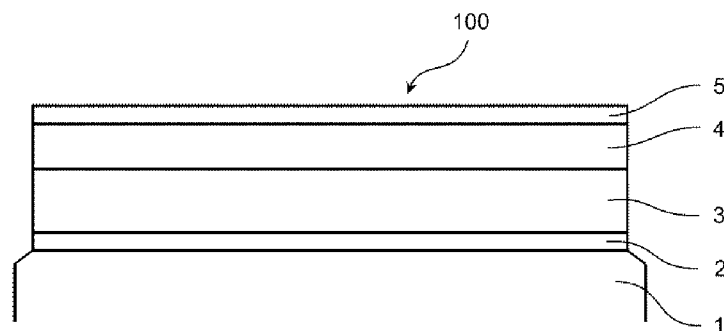
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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.
- (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), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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))

(54) Title: MASK BLANK, TRANSFER MASK, METHOD OF MANUFACTURING TRANSFER MASK AND METHOD OF 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 comprising an etching stopper film, which simultaneously satisfies the following three characteristics: higher resistance than that of a light-transmitting substrate to dry etching with fluorine-based gas, which is performed when forming a pattern on a thin film for pattern formation; high resistance to chemical cleaning; and high transmittance of exposure light. The mask blank comprises a thin film for pattern formation on a main surface of a light-transmitting substrate, and is characterized in that: the thin film for pattern formation contains silicon; an etching stopper film is provided between the light-transmitting substrate and the thin film for pattern formation; and the etching stopper film contains silicon, aluminum and oxygen.

(57) 要約: パターン形成用薄膜に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する耐性が透光性基板に比べて高く、薬液洗浄に対する耐性も高く、露光光に対する透過率も高いという 3 つの特性を同時に満たすエッチングストッパー膜を備えるマスクブランクを提供する。透光性基板の主表面上にパターン形成用薄膜を備えたマスクブランクであって、パターン形成用薄膜は、ケイ素を含有し、透光性基板とパターン形成用薄膜の間にエッチングストッパー膜を有し、エッチングストッパー膜は、ケイ素、アルミニウムおよび酸素を含有することを特徴とする。



WO 2016/185941 A1

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、そのマスクブランクを用いて製造された転写用マスクおよびその製造方法に関するものである。また、本発明は、上記の転写用マスクを用いた半導体デバイスの製造方法に関するものである。

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法を用いて微細パターンの形成が行われている。また、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が使用される。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。半導体デバイスの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。

[0003] 転写用マスクの種類には、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型マスクの他に、ハーフトーン型位相シフトマスクがある。ハーフトーン型位相シフトマスクの位相シフト膜には、特許文献1に開示されているようにモリブデンシリサイド（MoSi）系の材料が広く用いられる。また、特許文献2に開示されているように、モリブデンシリサイド材料でありながら、露光光に対する透過率が9%以上と比較的高い透過率を有する位相シフト膜を備える位相シフトマスクも知られている。

[0004] 特許文献3には、遮光膜の黒欠陥部分に対して、二フッ化キセノン（XeF₂）ガスを供給しつつ、その部分に電子線を照射することで黒欠陥部をエッチングして除去する欠陥修正技術（以下、このような電子線等の荷電粒子を

照射して行う欠陥修正を単にEB欠陥修正という。)が開示されている。このEB欠陥修正は、当初、EUVリソグラフィ(Extreme Ultraviolet Lithography)用の反射型マスクの吸収体膜における黒欠陥修正に用いられていたが、近年ではMoSiハーフトーンマスクの黒欠陥修正においても使用されている。

[0005] モリブデンシリサイド系材料およびケイ素系材料からなる位相シフト膜は、フッ素系ガスをエッチングガスとするドライエッチングによって位相シフトパターンを形成することが一般的である。しかし、これらの材料の位相シフト膜は、ガラス材料からなる基板との間で、フッ素系ガスによるドライエッチングのエッチング選択性があまり高くない。特許文献4では、フッ素系ガスのドライエッチングに対する耐性の高い材料である Al_2O_3 等からなるエッチングストッパー膜を基板と位相シフト膜の間に介在させている。このような構成とすることで、フッ素系ガスによるドライエッチングで位相シフト膜に位相シフトパターンを形成するときに、基板の表面を掘り込むことを抑止することが可能となっている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2002-162726号公報

特許文献2：特開2010-9038号公報

特許文献3：特表2004-537758号公報

特許文献4：特開2005-208660号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] Al_2O_3 からなるエッチングストッパー膜は、フッ素系ガスによるドライエッチングに対する耐性に優れており、位相シフト膜をドライエッチングしている際に基板を掘り込んでしまうことを抑止することができる利点がある。また、 Al_2O_3 からなるエッチングストッパー膜は、EB欠陥修正に対す

る耐性も高く、位相シフト膜の黒欠陥部分に対してEB欠陥修正を行うときに生じやすい基板のダメージを抑止することも可能である。しかし、 Al_2O_3 からなるエッチングストッパー膜は、薬液洗浄に対する耐性が低い傾向がある。マスクブランクから位相シフトマスク（転写用マスク）を製造するプロセスの途上において、薬液を用いた洗浄が何度も行われる。また、完成後の位相シフトマスクに対しても、定期的に薬液による洗浄が行われる。これらの洗浄では、アンモニア過水やTMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）水溶液が洗浄液として用いられることが多く、 Al_2O_3 からなるエッチングストッパー膜は、これらの洗浄液に対する耐性が低い。

[0008] 例えば、ガラスからなる透光性基板上に、 Al_2O_3 からなるエッチングストッパー膜と位相シフトパターンが形成された位相シフト膜を備える位相シフトマスクに対し、アンモニア過水による洗浄を行うと、位相シフトマスクにおける位相シフト膜が存在しない領域であり、エッチングストッパー膜の表面が露出している透光部で、そのエッチングストッパー膜が表面から徐々に溶解していき、その透光部で基板の主表面が露出する状態にまで進行する。そして、さらに洗浄を行うと、位相シフト膜が存在するパターン部分の直下のエッチングストッパー膜も位相シフト膜の側壁側から内部側に向かって溶解していく。このエッチングストッパー膜が溶解する現象は、位相シフト膜のパターンの両方の側壁側からそれぞれ進行するため、位相シフト膜のパターン幅よりも溶解せずに残存しているエッチングストッパー膜の幅の方が小さくなってしまう。このような状態になると、位相シフト膜のパターンが脱落する現象が発生しやすくなる。

[0009] また、位相シフトマスクを露光装置にセットして、転写対象物（半導体ウエハ上のレジスト膜等）に露光転写する際、露光光は位相シフトマスクの透光性基板の位相シフトパターンが設けられている主表面とは反対側の主表面側から入射し、エッチングストッパー膜を経由して位相シフトパターンに入射する。位相シフトマスクの位相シフト膜に形成されているパターンは、透光性基板と位相シフト膜との間にエッチングストッパー膜が存在することを

前提に設計されている。このため、位相シフトマスクのエッチングストッパー膜が溶解した状態では、位相シフトパターン設計時に見込まれていた光学特性が十分に得られなくなる恐れがある。

[0010] 位相シフト効果が必要となる位相シフトパターンの側壁の近傍で、エッチングストッパー膜が溶解してしまっていると、期待していた位相シフト効果が十分に得られにくくなる。より高い位相シフト効果を得るために、位相シフト膜の露光光に対する透過率を高めた、特許文献2に開示されているような高透過率タイプの位相シフトマスクの場合、位相シフト効果の低下はより顕著になりやすい。

[0011] Al_2O_3 からなるエッチングストッパー膜は、位相シフトマスクの透光性基板の材料に用いられる合成石英ガラスよりも露光光に対する透過率が低いという問題がある。 ArF エキシマレーザーを露光光に適用する位相シフトマスクの場合、より顕著にその傾向が表れる。 Al_2O_3 からなるエッチングストッパー膜は、位相シフトマスクが完成した段階において、透光部にも残されるものである。位相シフトマスクの透光部における露光光の透過率が低下することは、位相シフトマスクにおける位相シフト効果の低下に繋がる。

[0012] 一方、透光性基板上に高い光学濃度を有する遮光膜のパターンを備えるバイナリ型の転写用マスクを製造するためのマスクブランクにおいても、遮光膜の材料に遷移金属シリサイド系材料が用いられている。この遷移金属シリサイド系材料の遮光膜にパターンを形成するときにおいても、フッ素ガスによるドライエッチングが用いられる。この遮光膜の遷移金属シリサイド系材料は、高い光学濃度が求められることもあり、位相シフト膜の遷移金属シリサイド系材料に比べて窒化度や酸化度は高くない傾向がある。このため、遮光膜と透光性基板との間のフッ素系ガスによるドライエッチングに対するエッチング選択性は、位相シフト膜と透光性基板との間の選択性よりも大きくなる傾向がある。しかし、その程度のエッチング選択性では透光性基板のエッチングを抑制するのに十分でない場合もあり、透光性基板と遮光膜との間にエッチングストッパー膜を設けることが望まれている。

[0013] また、この遷移金属シリサイド系材料の遮光膜を有するマスクブランクから転写用マスクを製造する際、遮光膜のパターンに黒欠陥部分が見つかった場合においても、EB欠陥修正が行われている。EB欠陥修正時の基板のダメージを抑制するには、エッチングストッパー膜を設けることは有効である。そして、このバイナリ型の転写用マスクにおけるエッチングストッパー膜の場合も位相シフトマスクの場合と同様、薬液洗浄に対する耐性が高い材料であることが必要であり、露光光に対する高い透過率を有する材料であることも望まれている。

[0014] 本発明は、上記従来の課題を解決するためになされたものであり、透光性基板上に位相シフト膜や遮光膜のようなパターン形成用薄膜を備えたマスクブランクで透光性基板とパターン形成用薄膜の間にエッチングストッパー膜を介在させる構成とする場合において、パターン形成用薄膜をパターニングする際に用いられるフッ素系ガスによるドライエッチングに対する耐性が高く、薬液洗浄に対する耐性が高く、さらに露光光に対する透過率が高いエッチングストッパー膜を備えたマスクブランクを提供することを目的としている。また、このマスクブランクを用いて製造される転写用マスクを提供することを目的としている。さらに、このような転写用マスクを製造する方法を提供することを目的としている。そして、本発明は、このような転写用マスクを用いた半導体デバイスの製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0015] 前記の課題を達成するため、本発明は以下の構成を有する。

(構成1)

透光性基板の主表面上にパターン形成用薄膜を備えたマスクブランクであって、

前記パターン形成用薄膜は、ケイ素を含有し、

前記透光性基板と前記パターン形成用薄膜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、ケイ素、アルミニウムおよび酸素を含有

することを特徴とするマスクブランク。

[0016] (構成2)

前記エッチングストッパー膜は、酸素含有量が60原子%以上であることを特徴とする構成1記載のマスクブランク。

[0017] (構成3)

前記エッチングストッパー膜は、前記ケイ素および前記アルミニウムの合計含有量に対する前記ケイ素の含有量の原子%による比率が、 $4/5$ 以下であることを特徴とする構成1または2記載のマスクブランク。

[0018] (構成4)

前記エッチングストッパー膜は、ケイ素、アルミニウムおよび酸素からな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。

[0019] (構成5)

前記エッチングストッパー膜は、前記透光性基板の主表面に接して形成されてい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。

[0020] (構成6)

前記エッチングストッパー膜は、厚さが3nm以上であ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。

[0021] (構成7)

前記パターン形成用薄膜は、ケイ素および窒素を含有することを特徴とする構成1から6のいずれかに記載のマスクブランク。

[0022] (構成8)

前記パターン形成用薄膜は、遷移金属、ケイ素および窒素を含有することを特徴とする構成1から6のいずれかに記載のマスクブランク。

[0023] (構成9)

前記パターン形成用薄膜は、位相シフト膜であることを特徴とする構成1から8のいずれかに記載のマスクブランク。

[0024] (構成10)

前記位相シフト膜は、露光光を１％以上の透過率で透過させる機能と、前記位相シフト膜を透過した前記露光光に対して前記位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した前記露光光との間で１５０度以上１８０度以下の位相差を生じさせる機能とを有することを特徴とする構成９記載のマスクブランク。

[0025] (構成１１)

前記位相シフト膜上に、遮光膜を備えることを特徴とする構成９または１０に記載のマスクブランク。

[0026] (構成１２)

構成１から８のいずれかに記載のマスクブランクの前記パターン形成用薄膜に転写パターンを有することを特徴とする転写用マスク。

[0027] (構成１３)

構成１１記載のマスクブランクの前記位相シフト膜に転写パターンを有し、前記遮光膜に遮光帯を含むパターンを有することを特徴とする転写用マスク。

[0028] (構成１４)

構成１から８のいずれかに記載のマスクブランクを用いた転写用マスクの製造方法であって、

ドライエッチングにより前記パターン形成用薄膜に転写パターンを形成する工程を備えることを特徴とする転写用マスクの製造方法。

[0029] (構成１５)

構成１１記載のマスクブランクを用いた転写用マスクの製造方法であって、

ドライエッチングにより前記遮光膜に転写パターンを形成する工程と、
前記転写パターンを有する遮光膜をマスクとし、フッ素系ガスを用いるドライエッチングにより前記位相シフト膜に転写パターンを形成する工程と、
ドライエッチングにより前記遮光膜に遮光帯を含むパターンを形成する工程と

を備えることを特徴とする転写用マスクの製造方法。

[0030] (構成 1 6)

構成 1 2 または 1 3 に記載の転写用マスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

[0031] (構成 1 7)

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り製造された転写用マスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

発明の効果

[0032] 本発明のマスクブランクは、透光性基板の主表面上にパターン形成用薄膜を備えたマスクブランクであって、パターン形成用薄膜は、ケイ素を含有し、透光性基板とパターン形成用薄膜の間にエッチングストッパー膜を有し、そのエッチングストッパー膜は、ケイ素、アルミニウムおよび酸素を含有することを特徴としている。このような構造のマスクブランクとすることにより、エッチングストッパー膜は、パターン形成用薄膜に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する耐性が透光性基板に比べて高く、薬液洗浄に対する耐性も高く、露光光に対する透過率も高いという 3 つの特性を同時に満たすことができる。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]本発明の第 1 の実施形態におけ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 の実施形態における位相シフトマスクの構成を示す断面図である。

[図3]本発明の第 1 の実施形態における位相シフトマスクの製造工程を示す断面模式図である。

[図4]本発明の第 2 の実施形態におけ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の実施形態におけ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の実施形態における転写用マスクの製造工程を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0034] まず、本発明の完成に至った経緯を述べる。本発明者らは、 Al_2O_3 からなるエッチングストッパー膜が有している技術的課題を解決すべく鋭意研究を行った。エッチングストッパー膜の材料である Al_2O_3 は、フッ素系ガスによるドライエッチングに対する耐性が高いが、 ArF エキシマレーザー（波長：約193nm）の露光光に対する透過率があまり高くはなく、転写用マスクの洗浄に用いられる洗浄液に対する耐性も低い。他方、透光性基板の主材料である SiO_2 は、 ArF エキシマレーザー（波長：約193nm）の露光光に対する透過率が高く、転写用マスクの洗浄に用いられる洗浄液に対する耐性も高い材料であるが、フッ素系ガスによるドライエッチングに対してエッチングされやすい材料でもある。本発明者らは、鋭意検討の結果、エッチングストッパー膜を Al_2O_3 と SiO_2 を混合させた材料で形成することで、フッ素系ガスによるドライエッチングに対する耐性、 ArF エキシマレーザー（波長：約193nm）の露光光に対する高い透過率、転写用マスクの洗浄に用いられる洗浄液に対する耐性の3つの条件をいずれも満たすことができる可能性を見出した。

[0035] Al_2O_3 と SiO_2 を混合させた材料でエッチングストッパー膜を製造して検証してみたところ、フッ素系ガスによるドライエッチングに対する耐性については、 Al_2O_3 のみからなるエッチングストッパー膜よりは劣るが十分に高く、エッチングストッパー膜として十分に機能することが判明した。 ArF エキシマレーザーの露光光に対する透過率については、 SiO_2 のみからなる材料よりは劣るが Al_2O_3 のみからなるエッチングストッパー膜に比べると透過率が格段に高いことが判明した。さらに、洗浄液（アンモニア過水、TMAH等）に対する耐性も、 SiO_2 のみからなる材料よりは劣るが Al

SiO_3 のみからなるエッチングストッパー膜に比べると耐性が格段に高いことが判明した。また、EB欠陥修正で行われる二フッ化キセノン (XeF_2) ガスを供給しつつ、その部分に電子線を照射する処理を Al_2O_3 と SiO_2 を混合させた材料でエッチングストッパー膜に対して行ったところ、 Al_2O_3 のみからなるエッチングストッパー膜よりは劣るが、 SiO_2 のみからなる材料に比べると十分に耐性が高いことも判明した。

[0036] 以上の鋭意検討の結果、 Al_2O_3 からなるエッチングストッパー膜が有している技術的課題を解決するには、エッチングストッパー膜をケイ素、アルミニウムおよび酸素を含有する材料で形成する必要があるという結論に至った。すなわち、本発明のマスクブランクは、透光性基板の主表面上にパターン形成用薄膜を備えたマスクブランクであって、パターン形成用薄膜は、ケイ素を含有し、透光性基板とパターン形成用薄膜の間にエッチングストッパー膜を有し、そのエッチングストッパー膜は、ケイ素、アルミニウムおよび酸素を含有することを特徴としている。次に、本発明の各実施形態について説明する。

[0037] <第1の実施形態>

[マスクブランクとその製造]

本発明の第1の実施形態に係るマスクブランクは、パターン形成用薄膜を露光光に対して所定の透過率と位相差を付与する膜である位相シフト膜としたものであり、位相シフトマスク（転写用マスク）を製造するために用いられるものである。図1に、この第1の実施形態のマスクブランクの構成を示す。この第1の実施形態に係るマスクブランク100は、透光性基板1の主表面上に、エッチングストッパー膜2、位相シフト膜（パターン形成用薄膜）3、遮光膜4、ハードマスク膜5を備えている。

[0038] 透光性基板1は、露光光に対して高い透過率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）を用いることができる。これらの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過率が高いので、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。ただし、これらのガラス基板は、いずれもフッ素系ガスによるドライエッチングに対してエッチングされやすい材料である。このため、透光性基板 1 上にエッチングストッパー膜 2 を設ける意義は大きい。

[0039] エッチングストッパー膜 2 は、ケイ素、アルミニウムおよび酸素を含有する材料で形成される。このエッチングストッパー膜 2 は、位相シフトマスク 200 が完成した段階において、少なくとも転写パターン形成領域の全面で除去されずに残されるものである（図 2 参照）。すなわち、位相シフトパターンの位相シフト膜 3 がない領域である透光部にもエッチングストッパー膜 2 が残存した形態をとる。このため、エッチングストッパー膜 2 は、透光性基板 1 との間に他の膜を介さず、透光性基板 1 に接して形成されていることが好ましい。

[0040] エッチングストッパー膜 2 は、露光光に対する透過率が高いほど好ましいが、エッチングストッパー膜 2 は、透光性基板 1 との間でフッ素系ガスに対する十分なエッチング選択性も同時に求められるため、露光光に対する透過率を透光性基板 1 と同じ透過率とすることは難しい（すなわち、露光光に対する透光性基板 1（合成石英ガラス）の透過率を 100%としたときのエッチングストッパー膜 2 の透過率は、100%未満となる。）。露光光に対する透光性基板 1 の透過率を 100%としたときのエッチングストッパー膜 2 の透過率は、95%以上であることが好ましく、96%以上であるとより好ましく、97%以上であるとさらに好ましい。

[0041] エッチングストッパー膜 2 は、酸素含有量が 60 原子%以上であることが好ましい。露光光に対する透過率を上記の数値以上とするには、エッチングストッパー膜 2 中に酸素を多く含有させることが求められるためである。また、酸素と未結合のケイ素よりも酸素と結合した状態のケイ素の方が、薬液洗浄（特に、アンモニア過水や TMAH 等のアルカリ洗浄）に対する耐性が高くなる傾向があり、エッチングストッパー膜 2 中に存在する全てのケイ素

のうちの酸素と結合状態となっているものの比率を高くすることが好ましい。他方、エッチングストッパー膜2は、酸素含有量が66原子%以下であることが好ましい。

[0042] エッチングストッパー膜2は、ケイ素(Si)およびアルミニウム(Al)の合計含有量[原子%]に対するケイ素(Si)の含有量[原子%]の比率(以下、「 $Si / [Si + Al]$ 比率」という。)が $4/5$ 以下であることが好ましい。エッチングストッパー膜2の $Si / [Si + Al]$ 比率を $4/5$ 以下とすることにより、フッ素系ガスによるドライエッチングに対するエッチングストッパー膜2のエッチングレートを透光性基板1のエッチングレートの $1/3$ 以下とすることができる(透光性基板1とエッチングストッパー膜2との間で3倍以上のエッチング選択比が得られる。)。また、エッチングストッパー膜2における $Si / [Si + Al]$ 比率は $3/4$ 以下であるとより好ましく、 $2/3$ 以下であるとさらに好ましい。 $Si / [Si + Al]$ 比率が $2/3$ 以下の場合、フッ素系ガスによるドライエッチングに対するエッチングストッパー膜2のエッチングレートを透光性基板1のエッチングレートの $1/5$ 以下とすることができる(透光性基板1とエッチングストッパー膜2との間で5倍以上のエッチング選択比が得られる。))。

[0043] エッチングストッパー膜2は、ケイ素(Si)およびアルミニウム(Al)の $Si / [Si + Al]$ 比率が $1/5$ 以上であることが好ましい。エッチングストッパー膜2の $Si / [Si + Al]$ 比率を $1/5$ 以上とすることにより、露光光に対する透光性基板1(合成石英ガラス)の透過率を100%としたときのエッチングストッパー膜2の透過率を95%以上とすることができる。また、同時に、薬液洗浄に対する耐性も高くすることができる。また、エッチングストッパー膜2における $Si / [Si + Al]$ 比率は $1/3$ 以上であるとより好ましい。 $Si / [Si + Al]$ 比率が $1/3$ 以上の場合、露光光に対する透光性基板(合成石英ガラス)1の透過率を100%としたときのエッチングストッパー膜2の透過率を97%以上とすることができる。

[0044] エッチングストッパー膜2は、アルミニウム以外の金属の含有量を2原子%以下とすることが好ましく、1原子%以下とするとより好ましく、X線光電子分光法による組成分析を行った時に検出下限値以下であるとさらに好ましい。エッチングストッパー膜2がアルミニウム以外の金属を含有していると、露光光に対する透過率が低下する要因となるためである。また、エッチングストッパー膜2は、ケイ素、アルミニウムおよび酸素以外の元素の合計含有量が5原子%以下であることが好ましく、3原子%以下であるとより好ましい。

[0045] エッチングストッパー膜2は、ケイ素、アルミニウムおよび酸素からなる材料で形成するとよい。ケイ素、アルミニウムおよび酸素からなる材料とは、これらの構成元素のほか、スパッタ法で成膜する際、エッチングストッパー膜2に含有されることが不可避な元素（ヘリウム（H e）、ネオン（N e）、アルゴン（A r）、クリプトン（K r）およびキセノン（X e）等の希ガス、水素（H）、炭素（C）等）のみを含有する材料のことをいう。エッチングストッパー膜2中にケイ素やアルミニウムと結合する他の元素の存在を極小にすることにより、エッチングストッパー膜2中におけるケイ素および酸素の結合とアルミニウムおよび酸素の結合の比率を大幅に高めることができる。これにより、フッ素系ガスによるドライエッチングのエッチング耐性をより高くし、薬液洗浄に対する耐性をより高め、露光光に対する透過率をより高めることができる。エッチングストッパー膜2は、アモルファス構造とすることが好ましい。より具体的には、エッチングストッパー膜2は、ケイ素および酸素の結合とアルミニウムおよび酸素の結合を含む状態のアモルファス構造であることが好ましい。エッチングストッパー膜2の表面粗さを良好なものとすることができつつ、露光光に対する透過率を高めることができる。

[0046] エッチングストッパー膜2は、厚さが3 nm以上であることが好ましい。エッチングストッパー膜2をケイ素、アルミニウムおよび酸素を含有する材料で形成することにより、フッ素系ガスに対するエッチングレートが大幅に

小さくはなっても、全くエッチングされないわけではない。また、エッチングストッパー膜2を薬液洗浄した場合においても、全く膜減りしないというわけではない。マスクブランクから転写用マスクを製造するまでに行われるフッ素系ガスによるドライエッチングによる影響、薬液洗浄による影響を考慮すると、エッチングストッパー膜2の厚さは3 nm以上あることが望まれる。エッチングストッパー膜2の厚さは4 nm以上であると好ましく、5 nm以上であるとより好ましい。

[0047] エッチングストッパー膜2は、露光光に対する透過率が高い材料を適用してはいるが、厚さが厚くなるにつれて透過率は低下する。また、エッチングストッパー膜2は、透光性基板1を形成する材料よりも屈折率が高く、エッチングストッパー膜2の厚さが厚くなるほど、位相シフト膜3に実際に形成するマスクパターン（Bias補正やOPCやSRAF等を付与したパターン）を設計する際に与える影響が大きくなる。これらの点を考慮すると、一方、エッチングストッパー膜2は、20 nm以下であることが望まれ、15 nm以下であると好ましく、10 nm以下であるとより好ましい。

[0048] エッチングストッパー膜2は、ArFエキシマレーザーの露光光に対する屈折率 n （以下、単に屈折率 n という。）が1.73以下であると好ましく、1.72以下であるとより好ましい。位相シフト膜3に実際に形成するマスクパターンを設計する際に与える影響を小さくするためである。エッチングストッパー膜2は、アルミニウムを含有する材料で形成されるため、透光性基板1と同じ屈折率 n とすることができない。エッチングストッパー膜2は、屈折率 n が1.57以上で形成される。一方、エッチングストッパー膜2は、ArFエキシマレーザーの露光光に対する消衰係数 k （以下、単に消衰係数 k という。）が0.04以下であると好ましい。エッチングストッパー膜2の露光光に対する透過率が高くするためである。エッチングストッパー膜2は、消衰係数 k が0.000以上の材料で形成される。

[0049] エッチングストッパー膜2は、厚さ方向で組成の均一性が高い（厚さ方向における各構成元素の含有量の差が5原子%以内の変動幅に収まっている。

）ことが好ましい。他方、エッチングストッパー膜2を、厚さ方向で組成傾斜した膜構造としてもよい。この場合、エッチングストッパー膜2の透光性基板1側の $S_i / [S_i + A_i]$ 比率を位相シフト膜3側の $S_i / [S_i + A_i]$ 比率よりも高くなるような組成傾斜とすることが好ましい。エッチングストッパー膜2は、位相シフト膜3側がフッ素系ガスによるドライエッチングの耐性が高く、かつ薬液耐性が高いことが優先的に望まれる反面、透光性基板1側の方は、露光光に対する透過率が高いことが望まれるためである。

[0050] 透光性基板1とエッチングストッパー膜2の間に他の膜を介在させてもよい。この場合、その他の膜は、エッチングストッパー膜2よりも露光光に対する透過率が高く、屈折率 n が小さい材料を適用することが求められる。マスクブランクから位相シフトマスクが製造されたとき、その位相シフトマスクにおける位相シフト膜3のパターンがない領域の透光部には、この他の膜とエッチングストッパー膜2との積層構造が存在することになる。透光部は露光光に対する高い透過率が求められ、この積層構造の全体での露光光に対する透過率を高くする必要があるためである。他の膜の材料は、例えば、ケイ素と酸素からなる材料、あるいはこれらにハフニウム、ジルコニウム、チタン、バナジウムおよびホウ素から選ばれる1以上の元素を含有させた材料などが挙げられる。上記の他の膜を、ケイ素とアルミニウムおよび酸素を含有する材料であり、エッチングストッパー膜2よりも $S_i / [S_i + A_i]$ 比率が高い材料で形成してもよい。この場合においても、他の膜の方が露光光に対する透過率が高くなり、屈折率 n は小さくなる（透光性基板1の材料により近づく。）。

[0051] 位相シフト膜3は、ケイ素を含有する材料からなり、実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させるものであって、所定の位相差を有するものである。具体的には、この位相シフト膜3をパターンニングすることにより、位相シフト膜3が残る部分と残らない部分とを形成し、位相シフト膜3が無い部分を透過した光（ArFエキシマレーザー露光光）に対して、位相シフト膜

3を透過した光（実質的に露光に寄与しない強度の光）の位相が実質的に反転した関係（所定の位相差）になるようにする。こうすることにより、回折現象によって互いに相手の領域に回り込んだ光が打ち消しあうようにし、境界部における光強度をほぼゼロとし境界部のコントラスト、即ち解像度を向上させるものである。

[0052] 位相シフト膜3は、露光光を1%以上の透過率で透過させる機能（透過率）と、位相シフト膜を透過した前記露光光に対して前記位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した前記露光光との間で150度以上180度以下の位相差を生じさせる機能とを有することが好ましい。また、位相シフト膜3の透過率は、2%以上であるとより好ましい。位相シフト膜3の透過率は、30%以下であることが好ましく、20%以下であるとより好ましい。

[0053] 近年、ハーフトーン型の位相シフトマスクを露光装置のマスクステージにセットし、転写対象物（半導体ウェハ上のレジスト膜等）に露光転写する際、位相シフトパターンのパターン線幅（特にライン・アンド・スペースパターンのパターンピッチ）による露光転写のベストフォーカスの差が大きいことが問題となってきた。位相シフトパターンのパターン線幅によるベストフォーカスの変動幅を小さくするには、位相シフト膜3における所定の位相差を170度以下とするとよい。

[0054] 位相シフト膜3の厚さは80nm以下であることが好ましく、70nm以下であるとより好ましい。また、上記の位相シフトパターンのパターン線幅によるベストフォーカスの変動幅を小さくするには、位相シフト膜3の厚さは65nm以下とすることが特に好ましい。位相シフト膜3の厚さは50nm以上とすることが好ましい。アモルファスの材料で位相シフト膜3を形成しつつ、位相シフト膜3の位相差を150度以上とするためには50nm以上は必要なためである。

[0055] 位相シフト膜3において、前記の光学特性と膜の厚さに係る諸条件を満たすため、位相シフト膜の露光光（ArF露光光）に対する屈折率 n は、1.

9以上であると好ましく、2.0以上であるとより好ましい。また、位相シフト膜3の屈折率 n は、3.1以下であると好ましく、2.7以下であるとより好ましい。位相シフト膜3のArF露光光に対する消衰係数 k は、0.26以上であると好ましく、0.29以上であるとより好ましい。また、位相シフト膜3の消衰係数 k は、0.62以下であると好ましく、0.54以下であるとより好ましい。

[0056] 他方、後述のように、位相シフト膜3を露光光に対する透過率が相対的に低い材料で形成した低透過層と露光光に対する透過率が相対的に高い材料で形成した高透過層を1組以上積層した構造とする場合もある。この場合、低透過層は、ArF露光光に対する屈折率 n が2.5未満（好ましくは2.4以下、より好ましくは2.2以下、さらに好ましくは2.0以下）であり、かつ消衰係数 k が1.0以上（好ましくは1.1以上、より好ましくは1.4以上、さらに好ましくは1.6以上）である材料で形成されていることが好ましい。また、高透過層は、ArF露光光に対する屈折率 n が2.5以上（好ましくは2.6以上）であり、消衰係数 k が1.0未満（好ましくは0.9以下、より好ましくは0.7以下、さらに好ましくは0.4以下）である材料で形成されていることが好ましい。

[0057] なお、位相シフト膜3を含む薄膜の屈折率 n と消衰係数 k は、その薄膜の組成だけで決まるものではない。その薄膜の膜密度や結晶状態なども屈折率 n や消衰係数 k を左右する要素である。このため、反応性スパッタリングで薄膜を成膜する時の諸条件を調整して、その薄膜が所望の屈折率 n および消衰係数 k となるように成膜する。位相シフト膜3を、上記の屈折率 n と消衰係数 k の範囲にするには、反応性スパッタリングで成膜する際に、希ガスと反応性ガス（酸素ガス、窒素ガス等）の混合ガスの比率を調整することが有効であるが、それだけに限られることではない。反応性スパッタリングで成膜する際における成膜室内の圧力、スパッタターゲットに印加する電力、ターゲットと透光性基板1との間の距離等の位置関係など多岐に渡る。また、これらの成膜条件は成膜装置に固有のものであり、形成される位相シフト膜

3が所望の屈折率 n および消衰係数 k になるように適宜調整されるものである。

[0058] 一般に、ケイ素を含有する材料からなる位相シフト膜3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される。ガラス材料からなる透光性基板1は、フッ素系ガスによるドライエッチングでエッチングされやすく、特に炭素を含有するフッ素系ガスに対しては耐性が低い。このため、位相シフト膜3をパターニングする際には、炭素を含有しないフッ素系ガス（ SF_6 等）をエッチングガスとするドライエッチングが適用されることが多い。フッ素系ガスによるドライエッチングの場合、比較的エッチングの異方性を高めやすい。しかし、レジストパターン等のエッチングマスクパターンをマスクとして、位相シフト膜3を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とき、ドライエッチングを位相シフト膜3の下端に最初に到達した段階（これをジャストエッチングといい、エッチング開始からジャストエッチングの段階までに要した時間をジャストエッチングタイムという。）でやめてしまうと、位相シフトパターンの側壁の垂直性は低く、位相シフトマスクとしての露光転写性能に影響がある。また、位相シフト膜3に形成するパターンは、マスクブランクの面内で疎密差があり、パターンが比較的密な部分はドライエッチングの進行が遅くなる。

[0059] これらの事情から、位相シフト膜3のドライエッチング時、ジャストエッチングの段階まで到達しても、さらに追加のエッチングを継続（オーバーエッチング）し、位相シフトパターンの側壁の垂直性を高め、面内での位相シフトパターンのCD均一性を高めることが行われる（ジャストエッチング終了からオーバーエッチング終了までの時間をオーバーエッチングタイムという。）。透光性基板1と位相シフト膜3の間にエッチングストッパー膜2がない場合、位相シフト膜3に対してオーバーエッチングを行うと、位相シフト膜3のパターン側壁にエッチングが進むのと同時に透光性基板1の表面のエッチングが進んでしまうため、あまり長い時間のオーバーエッチングをすることはできず（透光性基板が表面から4 nm程度掘り込まれる程度までで

やめていた。）、位相シフトパターンの垂直性を高めるには限界があった。

[0060] 位相シフトパターンの側壁の垂直性をより高めることを目的に、位相シフト膜3のドライエッチング時に掛けるバイアス電圧を従来よりも高くする（以下、「高バイアスエッチング」という。）ことが行われている。この高バイアスエッチングにおいて、位相シフトパターンの側壁近傍の透光性基板1が局所的にエッチングで掘り込まれる現象、いわゆるマイクロレンチが発生することが問題となっている。このマイクロレンチの発生は、透光性基板1にバイアス電圧を掛けることで生じるチャージアップにより、イオン化したエッチングガスが透光性基板1よりも抵抗値の低い位相シフトパターンの側壁側へ回り込むことに起因していると考えられている。

[0061] 他方、透光性基板1と位相シフト膜3の間に Al_2O_3 からなるエッチングストッパー膜を設けた場合、位相シフト膜3に対してオーバーエッチングを行っても、エッチングストッパー膜がエッチングされる量は微小であるため、位相シフトパターンを精度よく形成することができ、高バイアスエッチングで生じやすいマイクロレンチも抑制できる。しかし、その後に薬液洗浄を行うことで、エッチングストッパー膜が溶解してしまい、位相シフトパターンが脱落する現象が発生しやすい。この第1の実施の形態のエッチングストッパー膜2は、ケイ素、アルミニウムおよび酸素を含有する材料で形成されているため、位相シフト膜3に対してオーバーエッチングを行っても、エッチングストッパー膜2が消失するようなことはなく、高バイアスエッチングで生じやすいマイクロレンチも抑制でき、さらにその後に行われる薬液洗浄に対する耐性も十分に高く、位相シフトパターンが脱落する現象も抑制される。

[0062] 位相シフト膜3は、ケイ素および窒素を含有する材料で形成することができる。ケイ素に窒素を含有させることで、ケイ素のみからなる材料よりも屈折率 n を大きく（より薄い厚さで大きな位相差が得られる。）、かつ消衰係数 k を小さく（透過率を高くすることができる。）することができ、位相シフト膜として好ましい光学特性を得ることができる。

[0063] 位相シフト膜3は、ケイ素と窒素からなる材料、またはケイ素と窒素からなる材料に半金属元素、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位相シフト膜3は、A r F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、A r F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。ケイ素系材料の位相シフト膜3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一以上の元素を含有させると、位相シフト膜3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。

[0064] ケイ素系材料の位相シフト膜3には、ヘリウム（H e）、ネオン（N e）、アルゴン（A r）、クリプトン（K r）およびキセノン（X e）等の希ガスを含有させてもよい。ケイ素系材料の位相シフト膜3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、位相ソフト膜3の全体の厚さが厚くなるためである。

[0065] ケイ素系材料の位相シフト膜3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。ケイ素系材料の単層膜（表層の酸化層を含む）で、A r F露光光に対し、所定の透過率で透過し、かつ所定の位相差を生じさせるような光学特性を有する位相シフト膜3を形成することは可能である。しかし、そのような光学特性を有する材料の位相シフト膜3を、スパッタリング法で成膜する場合、その方式によっては光学特性の均一性が高い膜や低欠陥の膜を安定的に形成することが難しい成膜条件になることがある。これらのことを考慮し、ケイ素系材料

の位相シフト膜3を、窒素含有量が比較的少ない低透過層と窒素含有量が比較的多い高透過層が積層した構造としてもよい。この場合、低透過層はメタルモードのスパッタリングで成膜されたケイ素系材料の窒化膜とし、高透過層は反応モード（ポイズンモード）のスパッタリングで成膜されたケイ素系材料の窒化膜とするとよい。このようにすることで、成膜条件が判定しにくい遷移モードでのスパッタリングを使用することなく、所望の透過率と所望の位相差の条件を満たす位相シフト膜3を形成することができる。

[0066] ケイ素系材料の位相シフト膜3における低透過層および高透過層は、他の膜を介さずに、直接互いに接して積層する構造であることが好ましい。また、低透過層および高透過層のいずれにも金属元素を含有する材料からなる膜が接しない膜構造であることが好ましい。ケイ素を含有する膜に金属元素を含有する膜が接した状態で加熱処理やA r F露光光の照射が行われると、金属元素がケイ素を含有する膜中に拡散しやすい傾向があるためである。

[0067] ケイ素系材料の位相シフト膜3における低透過層および高透過層は、同じ構成元素からなることが好ましい。低透過層および高透過層のいずれかが異なる構成元素を含んでおり、これらが接して積層している状態で加熱処理やA r F露光光の照射が行われた場合、その異なる構成元素が、その構成元素を含んでいない側の層に移動して拡散するおそれがある。そして、低透過層および高透過層の光学特性が、成膜当初から大きく変わってしまうおそれがある。位相シフト膜3における低透過層および高透過層のエッチングストッパー膜2側からの積層順は、いずれの順であってもよい。

[0068] ケイ素系材料の位相シフト膜3は、1層の低透過層と1層の高透過層とからなる1組の積層構造を2組以上有することが好ましい。また、低透過層および高透過層は、いずれの1層の厚さが20nm以下であることが好ましい。低透過層および高透過層は、求められる光学特性が大きく異なるため、両者間における膜中の窒素含有量の差が大きい。このため、低透過層および高透過層との間で、フッ素系ガスによるドライエッチングでのエッチングレート差が大きくなっている。位相シフト膜が、1層の低透過層と1層の高透過

層とからなる2層構造とした場合、フッ素系ガスによるドライエッチングでパターンを形成する際、エッチング後における位相シフト膜のパターンの断面で段差が生じやすくなる。位相シフト膜3を、1層の低透過層と1層の高透過層とからなる1組の積層構造を2組以上有する構造とすることで、低透過層および高透過層の各層（1層）の厚さが前記の2層構造（1組の積層構造）の場合に比べて薄くなるため、エッチング後における位相シフト膜のパターンの断面で生じる段差を小さくすることができる。また、低透過層および高透過層における各層（1層）の厚さを20nm以下に制限することで、エッチング後における位相シフト膜のパターンの断面で生じる段差をより抑制することができる。また、低透過層および高透過層における各層の厚さを20nm以下に制限することで、EB欠陥修正時に、低透過層がXeF₂等の非励起状態のフッ素系ガスによってエッチングされることをより抑制することができる。

[0069] ケイ素系材料の位相シフト膜3は、透光性基板1から最も離れた位置に、ケイ素、窒素および酸素からなる材料、または当該材料に半金属元素、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で形成された最上層を有する。ケイ素、窒素および酸素からなる材料、または当該材料に半金属元素、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で形成された最上層は、層の厚さ方向でほぼ同じ組成である構成のほか、層の厚さ方向で組成傾斜した構成（最上層が透光性基板1から遠ざかっていくに従い層中の酸素含有量が増加していく組成傾斜を有する構成）も含まれる。層の厚さ方向でほぼ同じ組成である構成の最上層に好適な材料としては、SiO₂やSiONが挙げられる。層の厚さ方向で組成傾斜した構成の最上層としては、透光性基板1側がSiNであり、透光性基板1から遠ざかっていくに従って酸素含有量が増加して表層がSiO₂あるいはSiONである構成であることが好ましい。

[0070] ケイ素系材料の位相シフト膜3における低透過層、高透過層および最上層は、スパッタリングによって形成されるが、DCスパッタリング、RFスパ

ッタリングおよびイオンビームスパッタリングなどのいずれのスパッタリングも適用可能である。導電性が低いターゲット（ケイ素ターゲット、半金属元素を含有しないあるいは含有量の少ないケイ素化合物ターゲットなど）を用いる場合においては、RFスパッタリングやイオンビームスパッタリングを適用することが好ましいが、成膜レートを考慮すると、RFスパッタリングを適用することがより好ましい。

[0071] EB欠陥修正のエッチング終点検出は、黒欠陥に対して電子線を照射した時に、照射を受けた部分から放出されるオージェ電子、2次電子、特性X線、後方散乱電子の少なくともいずれか1つを検出することによって行われている。例えば、電子線の照射を受けた部分から放出されるオージェ電子を検出する場合には、オージェ電子分光法（AES）によって、主に材料組成の変化を見ている。また、2次電子を検出する場合には、SEM像から主に表面形状の変化を見ている。さらに、特性X線を検出する場合には、エネルギー分散型X線分光法（EDX）や波長分散X線分光法（WDX）によって、主に材料組成の変化を見ている。後方散乱電子を検出する場合には、電子線後方散乱回折法（EBSD）によって、主に材料の組成や結晶状態の変化を見ている。

[0072] ガラス材料からなる透光性基板1の主表面に接してケイ素系材料の位相シフト膜（単層膜、多層膜とも）3が設けられた構成のマスクブランクは、位相シフト膜3がケイ素と窒素がほとんどの成分であるのに対し、透光性基板1がケイ素と酸素がほとんどの成分であり、両者の差は実質的に酸素と窒素しかない。このため、EB欠陥修正のエッチング修正の検出が難しい組み合わせであった。これに対し、エッチングストッパー膜2の表面に接して位相シフト膜3が設けられた構成の場合、位相シフト膜3がケイ素と窒素がほとんどの成分であるのに対し、エッチングストッパー膜2がケイ素と酸素の他にアルミニウムを含んでいる。このため、EB欠陥修正のエッチング修正では、アルミニウムの検出を目安にすればよく、終点検出が比較的容易となる。

[0073] 一方、位相シフト膜3は、遷移金属、ケイ素および窒素を含有する材料で形成することができる。この場合の遷移金属としては、モリブデン (M o)、タンタル (T a)、タングステン (W)、チタン (T i)、クロム (C r)、ハフニウム (H f)、ニッケル (N i)、バナジウム (V)、ジルコニウム (Z r)、ルテニウム (R u)、ロジウム (R h)、亜鉛 (Z n)、ニオブ (N b) およびパラジウム (P d) 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。位相シフト膜3の材料には、前記の元素に加え、窒素 (N)、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、位相シフト膜3の材料には、ヘリウム (H e)、アルゴン (A r)、クリプトン (K r) およびキセノン (X e) 等の不活性ガスが含まれてもよい。E B欠陥修正のエッチング終点の検出のことを考慮すると、この位相シフト膜3には、アルミニウムを含有させないことが好ましい。

[0074] 位相シフト膜3は、膜中の遷移金属 (M) の含有量 [原子%] を、遷移金属 (M) とケイ素 (S i) との合計含有量 [原子%] で除して算出した比率 (以下、 $M / [M + S i]$ 比率という。) が、0.15以下であることが求められる。この位相シフト膜3は、遷移金属の含有量が多くなるに従い、炭素を含有しないフッ素系ガス (S F₆等) によるドライエッチングのエッチングレートが速くなり、透光性基板1との間でのエッチング選択性が得られやすくなるが、それでも十分とはいえない。また、位相シフト膜3の $M / [M + S i]$ 比率がこれよりも多くなると、所望の透過率を得るために酸素を多く含有させる必要が生じ、位相シフト膜3の厚さが厚くなる恐れがあり、好ましくない。

[0075] 位相シフト膜3中の遷移金属の含有量が多いと、A r F露光光の照射に対する耐性 (A r F耐光性) が低下する技術的課題もある。この課題は、位相シフトマスクを露光装置のマスクステージにセットして露光転写するときに、位相シフトマスクの周囲を水分が極力少ない気体 (たとえば、ドライエアの雰囲気) とすることである程度解決可能である。しかし、そのような環境

でなくとも A r F 露光光の照射に対する耐性が高い位相シフトマスクに対するニーズも未だ存在する。これらの点を考慮した場合、位相シフト膜 3 の $M / [M + Si]$ 比率が、0.04 未満であることが好ましい。位相シフト膜 3 中における $M / [M + Si]$ 比率は、0.03 以下であるとより好ましく、0.02 以下であるとさらに好ましい。

[0076] 他方、位相シフト膜 3 における $M / (M + Si)$ 比率は、0.01 以上とすることが好ましい。マスクブランクから位相シフトマスクを作製する際、位相シフト膜 3 のパターンに存在する黒欠陥に対して電子線照射と XeF_2 等の非励起ガスによる欠陥修正を適用するときに、位相シフト膜 3 のシート抵抗が低い方が好ましいためである。

[0077] 遮光膜 4 は、単層構造および 2 層以上の積層構造のいずれも適用可能である。また、単層構造の遮光膜および 2 層以上の積層構造の遮光膜の各層は、膜または層の厚さ方向でほぼ同じ組成である構成であっても、層の厚さ方向で組成傾斜した構成であってもよい。

[0078] 図 1 に記載のマスクブランク 100 は、位相シフト膜 3 の上に、他の膜を介さずに遮光膜 4 を積層した構成となっている。この構成の場合の遮光膜 4 では、位相シフト膜 3 にパターンを形成する際に用いられるエッチングガスに対して十分なエッチング選択性を有する材料を適用する必要がある。

[0079] この場合の遮光膜 4 は、クロムを含有する材料で形成することが好ましい。遮光膜 4 を形成するクロムを含有する材料としては、クロム金属の他、クロム (Cr) に酸素 (O)、窒素 (N)、炭素 (C)、ホウ素 (B) およびフッ素 (F) から選ばれる 1 つ以上の元素を含有する材料が挙げられる。一般に、クロム系材料は、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスでエッチングされるが、クロム金属はこのエッチングガスに対するエッチングレートがあまり高くない。塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスのエッチングガスに対するエッチングレートを高める点を考慮すると、遮光膜 4 を形成する材料としては、クロムに酸素、窒素、炭素、ホウ素およびフッ素から選ばれる 1 つ以上の元素を含有する材料が好ましい。また、遮光膜 4 を形成するクロムを含有する

材料にモリブデン（Mo）、インジウム（In）およびスズ（Sn）のうち1つ以上の元素を含有させてもよい。モリブデン、インジウムおよびスズのうち1つ以上の元素を含有させることで、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスに対するエッチングレートをより速くすることができる。

[0080] なお、本発明のマスクブランクは、図1に示したものに限定されるものではなく、位相シフト膜3と遮光膜4の間に別の膜（エッチングマスク兼ストッパー膜）を介するように構成してもよい。この場合においては、前記のクロムを含有する材料でエッチングマスク兼ストッパー膜を形成し、ケイ素を含有する材料で遮光膜4を形成する構成とすることが好ましい。

[0081] 遮光膜4を形成するケイ素を含有する材料には、遷移金属を含有させてもよく、遷移金属以外の金属元素を含有させてもよい。遮光膜4に形成されるパターンは、基本的に外周領域の遮光帯パターンであり、転写用パターン領域に比べてArF露光光の積算照射量が少ないことや、この外周領域に微細パターンが配置されていることは稀であり、ArF耐光性が低くても実質的な問題が生じにくいためである。また、遮光膜4に遷移金属を含有させると、含有させない場合に比べて遮光性能が大きく向上し、遮光膜4の厚さを薄くすることが可能となるためである。遮光膜4に含有させる遷移金属としては、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）、パラジウム（Pd）等のいずれか1つの金属またはこれらの金属の合金が挙げられる。

[0082] 遮光膜4は、位相シフトマスクの完成後において、位相シフト膜3との積層構造で遮光帯等を形成する。このため、遮光膜4は、位相シフト膜3との積層構造で、2.0よりも大きい光学濃度（OD）を確保することが求められ、2.8以上のODであると好ましく、3.0以上のODがあるとより好ましい。

[0083] 本実施の形態では、遮光膜4上に積層したハードマスク膜5を、遮光膜4

をエッチングする時に用いられるエッチングガスに対してエッチング選択性を有する材料で形成している。これにより、以下に述べるように、レジスト膜を遮光膜4のマスクとして直接用いる場合よりもレジスト膜の厚さを大幅に薄くすることができる。

[0084] 遮光膜4は、上記のとおり、所定の光学濃度を確保して十分な遮光機能を有する必要があるため、その厚さの低減には限界がある。一方、ハードマスク膜5は、その直下の遮光膜4にパターンを形成するドライエッチングが終わるまでの間、エッチングマスクとして機能することができるだけの膜厚があれば十分であり、基本的に光学面での制限を受けない。このため、ハードマスク膜5の厚さは、遮光膜4の厚さに比べて大幅に薄くすることができる。そして、有機系材料のレジスト膜は、このハードマスク膜5にパターンを形成するドライエッチングが終わるまでの間、エッチングマスクとして機能するだけの膜厚があれば十分であるので、レジスト膜を遮光膜4のマスクとして直接用いる場合よりもレジスト膜の膜厚を大幅に薄くすることができる。このようにレジスト膜を薄膜化できるため、レジスト解像度を向上できるとともに、形成されるパターンの倒壊を防止することができる。

[0085] このように、遮光膜4上に積層したハードマスク膜5を上述の材料で形成することが好ましいが、本発明は、この実施の形態に限定されるものではなく、マスクブランク100において、ハードマスク膜5を形成せずに、遮光膜4上にレジストパターンを直接形成し、そのレジストパターンをマスクにして遮光膜4のエッチングを直接行うようにしてもよい。

[0086] このハードマスク膜5は、遮光膜4がクロムを含有する材料で形成されている場合は、前記のケイ素を含有する材料で形成されることが好ましい。ここで、この場合のハードマスク膜5は、有機系材料のレジスト膜との密着性が低い傾向があるため、ハードマスク膜5の表面をHMD S (Hexamethyldisilazane) 処理を施し、表面の密着性を向上させることが好ましい。なお、この場合のハードマスク膜5は、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 等で形成されるとより好ましい。

[0087] また、遮光膜4がクロムを含有する材料で形成されている場合におけるハードマスク膜5の材料として、タンタルを含有する材料も適用可能である。この場合におけるタンタルを含有する材料としては、タンタル金属の他、タンタルに窒素、酸素、ホウ素および炭素から選らばれる1つ以上の元素を含有させた材料などが挙げられる。例えば、Ta、Ta₂N₅、Ta₂O₅、Ta₂ON₃、TaBN、TaBO、TaBON、TaCN、TaCO、TaCON、TaBCN、TaBOCNなどが挙げられる。なお、この場合におけるハードマスク膜5のケイ素の含有量は、5原子%以下であることが好ましく、3原子%以下であることより好ましく、実質的に含有していないとさらに好ましい。また、ハードマスク膜5は、遮光膜4がケイ素を含有する材料で形成されている場合、前記のクロムを含有する材料で形成されることが好ましい。

[0088] マスクブランク100において、ハードマスク膜5の表面に接して、有機系材料のレジスト膜が100nm以下の膜厚で形成されていることが好ましい。DRAM 32nm世代に対応する微細パターンの場合、ハードマスク膜5に形成すべき転写用パターン（位相シフトパターン）に、線幅が40nmのSRAF（Sub-Resolution Assist Feature）が設けられることがある。このような場合でも、レジストパターンの断面アスペクト比は1：2.5と低くなるので、レジスト膜の現像時、リンス時等にレジストパターンが倒壊することや脱離することが抑制される。なお、レジスト膜の膜厚は、80nm以下であると、レジストパターンの倒壊や脱離がさらに抑制されるため、より好ましい。

[0089] エッチングストッパー膜2、位相シフト膜3、遮光膜4、ハードマスク膜5は、スパッタリングによって形成されるが、DCスパッタリング、RFスパッタリングおよびイオンビームスパッタリングなどのいずれのスパッタリングも適用可能である。導電性が低いターゲットを用いる場合においては、RFスパッタリングやイオンビームスパッタリングを適用することが好ましいが、成膜レートを考慮すると、RFスパッタリングを適用するとより好ましい。

- [0090] エッチングストッパー膜2の成膜方法に関しては、成膜室内にケイ素および酸素の混合ターゲットとアルミニウムおよび酸素の混合ターゲットの2つのターゲットを配置し、透光性基板1上にエッチングストッパー膜2を形成することが好ましい。具体的には、その成膜室内の基板ステージに透光性基板1を配置し、アルゴンガス等の希ガス雰囲気下（あるいは、酸素ガスまたは酸素を含有するガスとの混合ガス雰囲気）で、2つのターゲットのそれぞれに所定の電圧を印加する（この場合、RF電源が好ましい。）。これにより、プラズマ化した希ガス粒子が2つのターゲットに衝突してそれぞれスパッタ現象が起こり、透光性基板1の表面にケイ素、アルミニウムおよび酸素を含有するエッチングストッパー膜2が形成される。なお、この場合の2つのターゲットに SiO_2 ターゲットと Al_2O_3 ターゲットを適用するとより好ましい。
- [0091] このほか、ケイ素、アルミニウムおよび酸素の混合ターゲット（好ましくは、 SiO_2 と Al_2O_3 の混合ターゲット、以下同様。）のみでエッチングストッパー膜2を形成してもよく、ケイ素、アルミニウムおよび酸素の混合ターゲットとケイ素ターゲット、あるいはアルミニウムおよび酸素の混合ターゲットとアルミニウムターゲットの2つのターゲットを同時放電させ、エッチングストッパー膜2を形成してもよい。
- [0092] 以上のように、この実施の形態1のマスクブランク100は、透光性基板1とパターン形成用薄膜である位相シフト膜3の間に、ケイ素、アルミニウムおよび酸素を含有するエッチングストッパー膜2を備えている。そして、このエッチングストッパー膜2は、位相シフト膜3に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する耐性が透光性基板1に比べて高く、薬液洗浄に対する耐性も高く、露光光に対する透過率も高いという3つの特性を同時に満たす。これにより、フッ素系ガスによるドライエッチングで位相シフト膜3に転写パターンを形成する際、透光性基板1の主表面を掘り込むことなく、オーバーエッチングを行うことができるため、パターン側壁の垂直性を高めること、またパターンの面内のCD均一性

を高めることができる。また、位相シフトマスクの製造途上で発見された位相シフトパターンの黒欠陥をEB欠陥修正で修正するとき、エッチング終点を検出しやすいため、精度よく黒欠陥を修正することができる。

[0093] [位相シフトマスクとその製造]

この第1の実施形態に係る位相シフトマスク200（図2参照）は、マスクブランク100のエッチングストッパー膜2は透光性基板1の主表面上の全面で残され、位相シフト膜3に転写用パターン（位相シフトパターン3a）が形成され、遮光膜4に遮光帯を含むパターン（遮光パターン4b：遮光帯、遮光パッチ等）が形成されていることを特徴としている。マスクブランク100にハードマスク膜5が設けられている構成の場合、この位相シフトマスク200の作製途上でハードマスク膜5は除去される。

[0094] すなわち、この第1の実施形態に係る位相シフトマスク200は、透光性基板1の主表面上に転写パターンを有する位相シフト膜である位相シフトパターン3aを備え、位相シフトパターン3a上に遮光帯を含むパターンを有する遮光膜である遮光パターン4bを備え、透光性基板1と位相シフトパターン3aの間にエッチングストッパー膜2を備え、位相シフトパターン3aは、ケイ素を含有し、エッチングストッパー膜2は、ケイ素、アルミニウムおよび酸素を含有することを特徴とするものである。

[0095] この第1の実施形態に係る位相シフトマスクの製造方法は、前記のマスクブランク100を用いるものであり、ドライエッチングにより遮光膜4に転写用パターンを形成する工程と、転写用パターンを有する遮光膜4をマスクとし、フッ素系ガスを用いるドライエッチングにより位相シフト膜3に転写用パターンを形成する工程と、ドライエッチングにより遮光膜4に遮光帯を含むパターン（遮光帯、遮光パッチ等）を形成する工程とを備えることを特徴としている。以下、図3に示す製造工程にしたがって、この第1の実施形態に係る位相シフトマスク200の製造方法を説明する。なお、ここでは、遮光膜4の上にハードマスク膜5が積層したマスクブランク100を用いた位相シフトマスク200の製造方法について説明する。また、遮光膜4には

クロムを含有する材料を適用し、ハードマスク膜5にはケイ素を含有する材料を適用している場合について説明する。

[0096] まず、マスクブランク100におけるハードマスク膜5に接して、レジスト膜をスピン塗布法によって形成する。次に、レジスト膜に対して、位相シフト膜3に形成すべき転写用パターン（位相シフトパターン）である第1のパターンを電子線で描画し、さらに現像処理等の所定の処理を行い、位相シフトパターンを有する第1のレジストパターン6aを形成する（図3（A）参照）。続いて、第1のレジストパターン6aをマスクとして、フッ素系ガスを用いたドライエッチングを行い、ハードマスク膜5に第1のパターン（ハードマスクパターン5a）を形成する（図3（B）参照）。

[0097] 次に、レジストパターン6aを除去してから、ハードマスクパターン5aをマスクとして、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスを用いたドライエッチングを行い、遮光膜4に第1のパターン（遮光パターン4a）を形成する（図3（C）参照）。続いて、遮光パターン4aをマスクとして、フッ素系ガスを用いたドライエッチングを行い、位相シフト膜3に第1のパターン（位相シフトパターン3a）を形成し、かつ同時にハードマスクパターン5aも除去する（図3（D）参照）。

[0098] この位相シフト膜3のフッ素系ガスによるドライエッチングの際、位相シフトパターン3aのパターン側壁の垂直性を高めるため、また位相シフトパターン3aの面内のCD均一性を高めるために追加のエッチング（オーバーエッチング）を行っている。そのオーバーエッチング後においても、エッチングストッパー膜2の表面は微小にエッチングされた程度であり、位相シフトパターン3aの透光部において透光性基板1の表面は露出していない。

[0099] 次に、マスクブランク100上にレジスト膜をスピン塗布法によって形成する。その後、レジスト膜に対して、遮光膜4に形成すべきパターン（遮光パターン）である第2のパターンを電子線で描画し、さらに現像処理等の所定の処理を行い、遮光パターンを有する第2のレジストパターン7bを形成する（図3（E）参照）。ここで、第2のパターンは比較的大きなパターン

なので、電子線を用いた描画に換えて、スループットの高いレーザー描画装置によるレーザー光を用いた露光描画とすることも可能である。

- [0100] 続いて、第2のレジストパターン7bをマスクとして、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスを用いたドライエッチングを行い、遮光膜4に第2のパターン（遮光パターン4b）を形成する。さらに、第2のレジストパターン7bを除去し、洗浄等の所定の処理を経て、位相シフトマスク200を得る（図3（F）参照）。洗浄工程において、アンモニア過水を用いたが、エッチングストッパー膜2の表面はほとんど溶解しておらず、位相シフトパターン3aの透光部において透光性基板1の表面は露出していない。
- [0101] 前記のドライエッチングで使用される塩素系ガスとしては、塩素（Cl）が含まれていれば特に制限はない。例えば、 Cl_2 、 SiCl_2 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 BCl_3 等が挙げられる。また、マスクブランク100は、透光性基板1上にエッチングストッパー膜2を備えているため、前記のドライエッチングで使用されるフッ素系ガスは、フッ素（F）が含まれていれば特に制限はない。例えば、 CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_4F_8 、 SF_6 等が挙げられる。
- [0102] この実施の形態1の位相シフトマスク200は、前記のマスクブランク100を用いて作製されたものである。エッチングストッパー膜2は、位相シフト膜3に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する耐性が透光性基板に比べて高く、薬液洗浄に対する耐性も高く、露光光に対する透過率も高いという3つの特性を同時に満たしている。これにより、フッ素系ガスによるドライエッチングで位相シフト膜3に位相シフトパターン（転写パターン）3aを形成する際、透光性基板1の主表面を掘り込むことなく、オーバーエッチングを行うことができる。このため、この実施の形態1の位相シフトマスク200は、位相シフトパターン3aの側壁の垂直性が高く、位相シフトパターン3aの面内のCD均一性も高い。また、位相シフトマスク200の製造途上において、位相シフトパターン3aに黒欠陥が発見され、その黒欠陥に対してEB欠陥修正で修正するとき

、エッチング終点を検出しやすいため、精度よく黒欠陥を修正することができる。

[0103] [半導体デバイスの製造]

実施の形態1の半導体デバイスの製造方法は、実施の形態1の位相シフトマスク200または実施の形態1のマスクブランク100を用いて製造された位相シフトマスク200を用い、半導体基板上のレジスト膜に転写用パターンを露光転写することを特徴としている。実施の形態1の位相シフトマスク200は、位相シフトパターン3aの側壁の垂直性が高く、位相シフトパターン3aの面内のCD均一性も高い。このため、実施の形態1の位相シフトマスク200を用いて半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写すると、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。

[0104] また、その製造途上で黒欠陥部分をEB欠陥修正で修正した位相シフトマスク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場合においても、精度よく黒欠陥が修正されており、その位相シフトマスクの黒欠陥が存在していたパターン部分に対応する半導体デバイス上のレジスト膜に転写不良が発生することを防止できる。このため、このレジストパターンをマスクとして、被加工膜をドライエッチングして回路パターンを形成した場合、精度不足や転写不良に起因する配線短絡や断線のない高精度で歩留まりの高い回路パターンを形成することができる。

[0105] <第2の実施形態>

[マスクブランクとその製造]

本発明の第2の実施形態に係るマスクブランクは、パターン形成用薄膜を所定の光学濃度を有する遮光膜としたものであり、バイナリ型マスク（転写用マスク）、堀込レベンソン型位相シフトマスク（転写用マスク）、あるいはCPL（Chromelless Phase Lithography）マスク（転写用マスク）を製造するために用いられるものである。図4に、この第2の実施形態のマスクブランクの構成を示す。この第2の実施形態の

マスクブランク 110 は、透光性基板 1 上に、エッチングストッパー膜 2、遮光膜（パターン形成用薄膜）8、ハードマスク膜 9 が順に積層した構造からなるものである。なお、第 1 の実施形態のマスクブランクと同様の構成については同一の符号を使用し、ここでの説明を省略する。

[0106] 遮光膜 8 は、マスクブランクからバイナリ型マスクが製造されたときに、転写パターンが形成されるパターン形成用薄膜である。バイナリ型マスクは、遮光膜 8 のパターンに高い遮光性能が求められる。遮光膜 8 のみで露光光に対する OD が 2.8 以上であることが求められ、3.0 以上の OD があるとより好ましい。遮光膜 8 は、単層構造および 2 層以上の積層構造のいずれも適用可能である。また、単層構造の遮光膜および 2 層以上の積層構造の遮光膜の各層は、膜または層の厚さ方向でほぼ同じ組成である構成であっても、層の厚さ方向で組成傾斜した構成であってもよい。

[0107] 遮光膜 8 は、フッ素系ガスによるドライエッチングで転写パターンをパターンニング可能な材料で形成される。このような特性を有する材料としては、ケイ素を含有する材料のほか、遷移金属およびケイ素を含有する材料が挙げられる。遷移金属およびケイ素を含有する材料は、遷移金属を含有しないケイ素を含有する材料に比べて遮光性能が高く、遮光膜 8 の厚さを薄くすることが可能となる。遮光膜 8 に含有させる遷移金属としては、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）、パラジウム（Pd）等のいずれか 1 つの金属またはこれらの金属の合金が挙げられる。EB 欠陥修正のエッチング終点の検出のことを考慮すると、この遮光膜 8 には、アルミニウムを含有させないことが好ましい。

[0108] ケイ素を含有する材料で遮光膜 8 を形成する場合、遷移金属以外の金属（スズ（Sn）インジウム（In）、ガリウム（Ga）等）を含有させてもよい。ただし、ケイ素を含有する材料にアルミニウムを含有させると、エッチングストッパー膜 2 との間におけるフッ素系ガスによるドライエッチングの

エッチング選択性が低下する場合があること、遮光膜 8 に対して E B 欠陥修正を行ったときにエッチング終点を検出しづらくなることがある。

[0109] 遮光膜 8 は、ケイ素と窒素からなる材料、またはケイ素と窒素からなる材料に半金属元素、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で形成することができる。この場合の遮光膜 8 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、遮光膜 8 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。

[0110] 遮光膜 8 は、下層と上層を含む積層構造である場合、下層をケイ素からなる材料またはケイ素に炭素、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 以上の元素を含有する材料で形成し、上層をケイ素と窒素からなる材料またはケイ素と窒素からなる材料に半金属元素、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で形成することができる。

[0111] 遮光膜 8 は、タンタルを含有する材料で形成してもよい。この場合、遮光膜 8 のケイ素の含有量は、5 原子%以下であることが好ましく、3 原子%以下であるとより好ましく、実質的に含有していないとさらに好ましい。これらのタンタルを含有する材料は、フッ素系ガスによるドライエッチンで転写パターンをパターンニング可能な材料である。この場合におけるタンタルを含有する材料としては、タンタル金属の他、タンタルに窒素、酸素、ホウ素および炭素から選ばれる 1 つ以上の元素を含有させた材料などが挙げられる。例えば、Ta、Ta₂N₃、TaO、TaON、TaBN、TaBO、TaBON、TaCN、TaCO、TaCON、TaBCN、TaBOCNなどが挙げられる。

[0112] 遮光膜 8 を形成する材料には、光学濃度が大きく低下しない範囲であれば、酸素、窒素、炭素、ホウ素、水素から選ばれる 1 以上の元素を含有させてもよい。遮光膜 8 の透光性基板 1 とは反対側の表面における露光光に対する

反射率を低減させるために、その透光性基板 1 とは反対側の表層（下層と上層の 2 層構造の場合は上層。）に酸素や窒素を多く含有させてもよい。

[0113] この実施の形態 2 のマスクブランクにおいても、遮光膜 8 上にハードマスク膜 9 を備えている。このハードマスク膜 9 は、遮光膜 8 をエッチングする時に用いられるエッチングガスに対してエッチング選択性を有する材料で形成する必要がある。これにより、レジスト膜を遮光膜 8 のマスクとして直接用いる場合よりもレジスト膜の厚さを大幅に薄くすることができる。

[0114] 遮光膜 8 は、上記のとおり、所定の光学濃度を確保して十分な遮光機能を有する必要があるため、その厚さの低減には限界がある。一方、ハードマスク膜 9 は、その直下の遮光膜 8 にパターンを形成するドライエッチングが終わるまでの間、エッチングマスクとして機能することができるだけの膜厚があれば十分であり、基本的に光学面での制限を受けない。このため、ハードマスク膜 9 の厚さは、遮光膜 8 の厚さに比べて大幅に薄くすることができる。そして、有機系材料のレジスト膜は、このハードマスク膜 9 にパターンを形成するドライエッチングが終わるまでの間、エッチングマスクとして機能するだけの膜厚があれば十分であるので、レジスト膜を遮光膜 8 のマスクとして直接用いる場合よりもレジスト膜の膜厚を大幅に薄くすることができる。このようにレジスト膜を薄膜化できるため、レジスト解像度を向上できるとともに、形成されるパターンの倒壊を防止することができる。

[0115] このハードマスク膜 9 は、クロムを含有する材料で形成することが好ましい。また、ハードマスク膜 9 は、クロムのほかに、窒素、酸素、炭素、水素およびホウ素から選ばれる 1 以上の元素を含有させた材料で形成するとより好ましい。ハードマスク膜 9 は、これらのクロムを含有する材料に、インジウム（I n）、スズ（S n）およびモリブデン（M o）から選ばれる少なくとも 1 以上の金属元素（以下、これらの金属元素を「インジウム等金属元素」という。）を含有させた材料で形成してもよい。

[0116] このマスクブランク 110 において、ハードマスク膜 9 の表面に接して、有機系材料のレジスト膜が 100 nm 以下の膜厚で形成されていることが好

ましい。DRAM hp 32 nm世代に対応する微細パターンの場合、ハードマスク膜9に形成すべき転写用パターン（位相シフトパターン）に、線幅が40 nmのSRAF（Sub-Resolution Assist Feature）が設けられることがある。このような場合でも、レジストパターンの断面アスペクト比は1 : 2.5と低くなるので、レジスト膜の現像時、リンス時等にレジストパターンが倒壊することや脱離することが抑制される。なお、レジスト膜の膜厚は、80 nm以下であると、レジストパターンの倒壊や脱離がさらに抑制されるため、より好ましい。

[0117] 以上のように、この実施の形態2のマスクブランク110は、透光性基板1とパターン形成用薄膜である遮光膜8の間に、ケイ素、アルミニウムおよび酸素を含有するエッチングストッパー膜2を備えている。そして、このエッチングストッパー膜2は、遮光膜8に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する耐性が透光性基板1に比べて高く、薬液洗浄に対する耐性も高く、露光光に対する透過率も高いという3つの特性を同時に満たす。これにより、フッ素系ガスによるドライエッチングで遮光膜8に転写パターンを形成する際、透光性基板1の主表面を掘り込むことなく、オーバーエッチングを行うことができるため、パターン側壁の垂直性を高めること、またパターンの面内のCD均一性を高めることができる。また、転写用マスク（バイナリ型マスク）の製造途上で発見された遮光パターンの黒欠陥をEB欠陥修正で修正するとき、エッチング終点を検出しやすいため、精度よく黒欠陥を修正することができる。

[0118] [転写用マスクとその製造]

この第2の実施形態に係る転写用マスク210（図5参照）は、マスクブランク110のエッチングストッパー膜2は透光性基板1の主表面上の全面で残され、遮光膜8に転写パターン（遮光パターン8a）が形成されていることを特徴としている。マスクブランク110にハードマスク膜9が設けられている構成の場合、この転写用マスク210の作製途上でハードマスク膜9は除去される。

[0119] すなわち、この第2の実施形態に係る転写用マスク210は、透光性基板1の主表面上に転写パターンを有する遮光膜である遮光パターン8aを備え、透光性基板1と遮光パターン8aの間にエッチングストッパー膜2を備え、遮光パターン8aは、ケイ素を含有し、エッチングストッパー膜2は、ケイ素、アルミニウムおよび酸素を含有することを特徴とするものである。

[0120] この第2の実施形態に係る転写用マスク（バイナリ型マスク）の製造方法は、前記のマスクブランク110を用いるものであり、フッ素系ガスを用いるドライエッチングにより遮光膜8に転写用パターンを形成する工程を備えることを特徴としている。以下、図6に示す製造工程にしたがって、この第2の実施形態に係る転写用マスク210の製造方法を説明する。なお、ここでは、遮光膜8の上にハードマスク膜9が積層したマスクブランク110を用いた転写用マスク210の製造方法について説明する。また、遮光膜8には遷移金属およびケイ素を含有する材料を適用し、ハードマスク膜9にはクロムを含有する材料を適用している場合について説明する。

[0121] まず、マスクブランク110におけるハードマスク膜9に接して、レジスト膜をスピン塗布法によって形成する。次に、レジスト膜に対して、遮光膜8に形成すべき転写パターン（遮光パターン）を電子線で描画し、さらに現像処理等の所定の処理を行い、遮光パターンを有するレジストパターン10aを形成する（図6（A）参照）。続いて、レジストパターン10aをマスクとして、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスを用いたドライエッチングを行い、ハードマスク膜9に転写パターン（ハードマスクパターン9a）を形成する（図6（B）参照）。

[0122] 次に、レジストパターン10aを除去してから、ハードマスクパターン9aをマスクとして、フッ素系ガスを用いたドライエッチングを行い、遮光膜8に転写パターン（遮光パターン8a）を形成する（図6（C）参照）。この遮光膜8のフッ素系ガスによるドライエッチングの際、遮光パターン8aのパターン側壁の垂直性を高めるため、また遮光パターン8aの面内のCD均一性を高めるために追加のエッチング（オーバーエッチング）を行っている

。そのオーバーエッチング後においても、エッチングストッパー膜 2 の表面は微小にエッチングされた程度であり、遮光パターン 8 a の透光部においても透光性基板 1 の表面は露出していない。

[0123] さらに、残存するハードマスクパターン 9 a を塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスを用いたドライエッチングで除去し、洗浄等の所定の処理を経て、転写用マスク 210 を得る（図 6（D）参照）。洗浄工程において、アンモニア過水を用いたが、エッチングストッパー膜 2 の表面はほとんど溶解しておらず、遮光パターン 8 a の透光部において透光性基板 1 の表面は露出していない。なお、前記のドライエッチングで使用されている塩素系ガスおよびフッ素系ガスは、実施の形態 1 で使用されているものと同様である。

[0124] この実施の形態 2 の転写用マスク 210 は、前記のマスクブランク 110 を用いて作製されたものである。エッチングストッパー膜 2 は、遮光膜 8 に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する耐性が透光性基板に比べて高く、薬液洗浄に対する耐性も高く、露光光に対する透過率も高いという 3 つの特性を同時に満たしている。これにより、フッ素系ガスによるドライエッチングで遮光膜 8 に遮光パターン（転写パターン）8 a を形成する際、透光性基板 1 の主表面を掘り込むことなく、オーバーエッチングを行うことができる。このため、この実施の形態 2 の転写用マスク 210 は、遮光パターン 8 a の側壁の垂直性が高く、遮光パターン 8 a の面内の CD 均一性も高い。また、転写用マスク 210 の製造途中において、遮光パターン 8 a に黒欠陥が発見され、その黒欠陥に対して EB 欠陥修正で修正するとき、エッチング終点を検出しやすいため、精度よく黒欠陥を修正することができる。

[0125] [半導体デバイスの製造]

実施の形態 2 の半導体デバイスの製造方法は、実施の形態 2 の転写用マスク 210 または実施の形態 2 のマスクブランク 110 を用いて製造された転写用マスク 210 を用い、半導体基板上のレジスト膜に転写用パターンを露光転写することを特徴としている。実施の形態 2 の転写用マスク 200 は、

遮光パターン 8 a の側壁の垂直性が高く、遮光パターン 8 a の面内の CD 均一性も高い。このため、実施の形態 2 の転写用マスク 210 を用いて半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写すると、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。

実施例

[0126] 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。

(実施例 1)

[マスクブランクの製造]

主表面の寸法が約 152 mm × 約 152 mm で、厚さが約 6.35 mm 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以下（二乗平均平方根粗さ R_q で 0.2 nm 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る。

[0127] 次に、透光性基板 1 の表面に接して、アルミニウム、ケイ素および酸素からなるエッチングストッパー膜 2 (AlSiO 膜) を 10 nm の厚さで形成した。具体的には、枚葉式 RF スパッタリング装置内に透光性基板 1 を設置し、 Al_2O_3 ターゲットと SiO_2 ターゲットを同時放電させ、アルゴン (Ar) ガスをスパッタリングガスとするスパッタリング (RF スパッタリング) によって、エッチングストッパー膜 2 を形成した。別の透光性基板上に同条件で形成したエッチングストッパー膜に対して X 線光電子分光法による分析を行った結果、 $Al : Si : O = 21 : 19 : 60$ (原子%比) であった。すなわち、このエッチングストッパー膜 2 の $Si / [Si + Al]$ は、0.475 である。なお、X 線光電子分光分析法による分析では、RBS 分析 (ラザフォード後方散乱法による分析) の結果を基に数値補正を行っている (以下の分析においても同様。)。また、分光エリプソメーター (J. A. Woollam 社製 M-2000D) を用いてこのエッチングストッパー膜の各光学特性を測定したところ、波長 193 nm の光において屈折率 n が 1.625、消衰係数 k が 0.000 (測定下限) であった。

- [0128] 次に、エッチングストッパー膜2の表面に接して、モリブデン、ケイ素および窒素からなる位相シフト膜（MoSiN膜）3を64nmの厚さで形成した。具体的には、枚葉式DCスパッタリング装置内にエッチングストッパー膜2が形成された後の透光性基板1を設置し、モリブデン（Mo）とケイ素（Si）との混合焼結ターゲット（Mo：Si＝12：88（原子%比））を用い、アルゴン（Ar）、窒素（N₂）およびヘリウム（He）の混合ガス（流量比 Ar：N₂：He＝8：72：100，圧力＝0.2Pa）をスパッタリングガスとする反応性スパッタリング（DCスパッタリング）によって、位相シフト膜3を形成した。別の透光性基板上に同条件で形成した位相シフト膜に対してX線光電子分光法による分析を行った結果、Mo：Si：N＝4.1：35.6：60.3（原子%比）であった。
- [0129] 位相シフト膜3が形成された後の透光性基板1に対し、大気中での加熱処理を行った。この加熱処理は、450℃で30分間行った。この加熱処理後の位相シフト膜3に対し、位相シフト量測定装置 MPM193（レーザーテック社製）で、ArFエキシマレーザーの波長（193nm）における透過率と位相シフト量を測定したところ、透過率は7.35%、位相シフト量は162度であった。
- [0130] また、別の透光性基板上に同条件で形成し、加熱処理を施した後の位相シフト膜に対し、分光エリプソメーター（J. A. Woollam社製 M-2000D）を用いて位相シフト膜の各光学特性を測定したところ、波長193nmの光において屈折率nが2.415、消衰係数kが0.596であった。
- [0131] 次に、位相シフト膜3の表面に接して、クロム、酸素、炭素および窒素からなる遮光膜（CrOCN膜）4を46nmの厚さで形成した。具体的には、枚葉式DCスパッタリング装置内に加熱処理後の透光性基板1を設置し、クロム（Cr）ターゲットを用い、アルゴン（Ar）と二酸化炭素（CO₂）と窒素（N₂）とヘリウム（He）をスパッタリングガスとする反応性スパッタリング（DCスパッタリング）によって、遮光膜4を形成した。別の透光

性基板上に同条件で形成した遮光膜に対してX線光電子分光法による分析を行った結果、 $C : r : O : C : N = 55.2 : 22.1 : 11.6 : 11.1$ (原子%比)であった。なお、位相シフト膜3と遮光膜4の積層構造において、ArFエキシマレーザーの波長(193nm)の光学濃度は2.8以上であった。

[0132] 次に、遮光膜4の表面に接して、ケイ素、酸素および窒素からなるハードマスク膜(SiON膜)5を5nmの厚さで形成した。具体的には、枚葉式DCスパッタリング装置内に遮光膜4が形成された後の透光性基板1を設置し、ケイ素(Si)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)と一酸化窒素(NO)とヘリウム(He)の混合ガス(流量比 $Ar : NO : He = 8 : 29 : 32$ 、圧力0.3Pa)をスパッタリングガスとする反応性スパッタリングを行うことによって、ハードマスク膜5を形成した。別の透光性基板上に同条件で形成したハードマスク膜に対してX線光電子分光法による分析を行った結果、 $Si : O : N = 37 : 44 : 19$ (原子%比)であった。以上の手順で、実施例1のマスクブランクを製造した。

[0133] なお、別の透光性基板に形成されたエッチングストッパー膜のArFエキシマレーザーの波長(193nm)における透過率を前記の位相シフト量測定装置で測定したところ、透光性基板の透過率を100%としたときの透過率が98.3%であり、この実施例1のエッチングストッパー膜を設けることによって生じる透過率の低下の影響は小さいことがわかった。また、そのエッチングストッパー膜が形成された透光性基板を、濃度0.5%のアンモニア水に浸漬させてエッチングレートを測定したところ、0.1nm/minであった。この結果から、この実施例1のエッチングストッパー膜2は、マスクブランクから位相シフトマスクを製造する過程で行われる薬液洗浄に対して十分な耐性を有することが確認できた。

[0134] 別の透光性基板、別の透光性基板に形成されたエッチングストッパー膜、および別の透光性基板に形成された位相シフト膜のそれぞれに対し、 SF_6 とHeの混合ガスをエッチングガスに用いたドライエッチングを同条件で行っ

た。そして、それぞれのエッチングレートを出し、3者間のエッチング選択比を出した。透光性基板のエッチングレートに対する実施例1のエッチングストッパー膜のエッチング選択比は0.1であった。透光性基板のエッチングレートに対する実施例1の位相シフト膜のエッチング選択比は2.38であった。実施例1のエッチングストッパー膜のエッチングレートに対する実施例1の位相シフト膜のエッチング選択比は23.8であった。

[0135] [位相シフトマスクの製造]

次に、この実施例1のマスクブランク100を用い、以下の手順で実施例1の位相シフトマスク200を作製した。最初に、ハードマスク膜5の表面にHMDS処理を施した。続いて、スピン塗布法によって、ハードマスク膜5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レジスト膜を膜厚80nmで形成した。次に、このレジスト膜に対して、位相シフト膜3に形成すべき位相シフトパターンである第1のパターンを電子線描画し、所定の現像処理を行い、第1のパターンを有する第1のレジストパターン6aを形成した(図3(A)参照)。なお、このとき電子線描画した第1のパターンには、位相シフト膜に黒欠陥が形成されるように、本来形成されるべき位相シフトパターンの他にプログラム欠陥を加えておいた。

[0136] 次に、第1のレジストパターン6aをマスクとし、 CF_4 ガスを用いたドライエッチングを行い、ハードマスク膜5に第1のパターン(ハードマスクパターン5a)を形成した(図3(B)参照)。

[0137] 次に、第1のレジストパターン6aをTMAHにより除去した。続いて、ハードマスクパターン5aをマスクとし、塩素と酸素の混合ガス(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行い、遮光膜4に第1のパターン(遮光パターン4a)を形成した(図3(C)参照)。

[0138] 次に、遮光パターン4aをマスクとし、フッ素系ガス($\text{SF}_6 + \text{He}$)を用いたドライエッチングを行い、位相シフト膜3に第1のパターン(位相シフトパターン3a)を形成し、かつ同時にハードマスクパターン5aを除去した(図3(D)参照)。このフッ素系ガスによるドライエッチングでは、位

相シフト膜3のエッチングの開始からエッチングが位相シフト膜3の厚さ方向に進行してエッチングストッパー膜2の表面が露出し始めるまでのエッチング時間（ジャストエッチングタイム）に加え、そのジャストエッチングタイムの20%の時間（オーバーエッチングタイム）だけ追加のエッチング（オーバーエッチング）を行った。なお、このフッ素系ガスによるドライエッチングは10Wの電力でバイアスを掛けており、いわゆる高バイアスエッチングの条件で行われた。

[0139] 次に、遮光パターン4a上に、スピン塗布法によって、電子線描画用化学増幅型レジストからなるレジスト膜を膜厚150nmで形成した。次に、レジスト膜に対して、遮光膜4に形成すべきパターン（遮光パターン）である第2のパターンを描画し、さらに現像処理等の所定の処理を行い、遮光パターンを有する第2のレジストパターン7bを形成した（図3（E）参照）。続いて、第2のレジストパターン7bをマスクとして、塩素と酸素の混合ガス（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行い、遮光膜4に第2のパターン（遮光パターン4b）を形成した。さらに、第2のレジストパターン7bをTMAHにより除去し、アンモニア過水による洗浄等の所定の処理を経て、位相シフトマスク200を得た（図3（F）参照）。

[0140] 作製した実施例1のハーフトーン型の位相シフトマスク200に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の位相シフトパターン3aに黒欠陥が確認された。その黒欠陥部分に対し、電子線と XeF_2 ガスを用いるEB欠陥修正を行ったところ、エッチング終点を容易に検出することができ、エッチングストッパー膜2の表面へのエッチングを最小限にとどめることができた。

[0141] 別のマスクブランクを用い、同様の手順で位相シフトマスクを製造し、位相シフトパターンの面内のCD均一性を検査したところ、良好な結果であった。また、位相シフトパターンの断面をSTEMで観察したところ、位相シフトパターンの側壁の垂直性は高く、エッチングストッパー膜の堀込は1nm

m未満と微小であり、マイクロレンチも発生していなかった。

[0142] EB欠陥修正を行った後の実施例1のハーフトーン型位相シフトマスク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時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、設計仕様を十分に満たしていた。エッチングストッパー膜2を設けたことによる透光部の透過率の低下が露光転写に与える影響は微小であった。また、EB欠陥修正を行った部分の転写像は、それ以外の領域の転写像に比べて遜色のないものであった。この結果から、EB欠陥修正を行った後の実施例1の位相シフト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を高精度に形成できると言える。

[0143] (実施例2)

[マスクブランクの製造]

この実施例2のマスクブランクは、エッチングストッパー膜2、位相シフト膜3、ハードマスク膜5を除いて、実施例1のマスクブランクと同様に製造されるものである。以下、実施例1のマスクブランクと相違する箇所について説明する。

[0144] この実施例2のエッチングストッパー膜2には、アルミニウム、ケイ素および酸素からなるAlSiO膜 ($Al:Si:O=13:26:61$ (原子%比)) を適用し、透光性基板1の表面に接して、10nmの厚さで形成した。すなわち、このエッチングストッパー膜2の $Si/[Si+Al]$ は、0.67である。また、このエッチングストッパー膜2の波長193nmの光における屈折率 n は1.600、消衰係数 k は0.000 (測定下限) である。

[0145] この実施例2の位相シフト膜3は、エッチングストッパー膜2の表面に接して、低透過層、高透過層および最上層が積層した構造を備えるものである

。具体的な成膜工程は、以下のとおりである。枚葉式RFスパッタリング装置内にエッチングストッパー膜2が形成された透光性基板1を設置し、ケイ素(Si)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)および窒素(N₂)の混合ガス(流量比 Ar : N₂ = 2 : 3, 圧力 = 0.035 Pa)をスパッタリングガスとし、RF電源の電力を2.8 kWとし、メタルモードの領域での反応性スパッタリング(RFスパッタリング)により、エッチングストッパー膜2の表面に接して、ケイ素および窒素からなる低透過層(Si : N = 59 : 41 (原子%比))を12 nmの厚さで形成した。別の透光性基板の主表面に対して、同条件で低透過層のみを形成し、前記の分光エリプソメーターを用いてこの低透過層の光学特性を測定したところ、波長193 nmにおける屈折率nが1.85、消衰係数kが1.70であった。

[0146] 次に、枚葉式RFスパッタリング装置内に、低透過層が積層された透光性基板1を設置し、ケイ素(Si)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)および窒素(N₂)の混合ガス(流量比 Ar : N₂ = 1 : 3, 圧力 = 0.09 Pa)をスパッタリングガスとし、RF電源の電力を2.8 kWとし、反応モード(ポイズンモード)の領域での反応性スパッタリング(RFスパッタリング)により、低透過層上に、ケイ素および窒素からなる高透過層(Si : N = 46 : 54 (原子%比))を55 nmの厚さで形成した。別の透光性基板の主表面に対して、同条件で高透過層のみを形成し、前記の分光エリプソメーターを用いてこの高透過層の光学特性を測定したところ、波長193 nmにおける屈折率nが2.52、消衰係数kが0.39であった。

[0147] 次に、枚葉式RFスパッタリング装置内に、低透過層および高透過層が積層された透光性基板1を設置し、二酸化ケイ素(SiO₂)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)ガス(圧力 = 0.03 Pa)をスパッタリングガスとし、RF電源の電力を1.5 kWとし、RFスパッタリングにより、高透過層上に、ケイ素および酸素からなる最上層を4 nmの厚さで形成した。なお、別の透光性基板の主表面に対して、同条件で最上層のみを形成し、前記の分光エリプソメーターを用いてこの最上層の光学特性を測定したところ、波長

193 nmにおける屈折率 n が1.56、消衰係数 k が0.00であった。

[0148] この低透過層、高透過層および最上層からなる位相シフト膜3に対し、前記の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193 nm）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5.97%、位相差が177.7度であった。

[0149] この実施例2のハードマスク膜は、遮光膜4の表面に接して、ケイ素および酸素からなるハードマスク膜（SiO₂膜 Si：O=33：67（原子%比））5を5 nmの厚さで形成した。

[0150] 別の透光性基板に形成されたエッチングストッパー膜のArFエキシマレーザーの波長（193 nm）における透過率を前記の位相シフト量測定装置で測定したところ、透光性基板の透過率を100%としたときの透過率が99.4%であり、この実施例2のエッチングストッパー膜を設けることによって生じる透過率の低下の影響は小さいことがわかった。そのエッチングストッパー膜が形成された透光性基板を、濃度0.5%のアンモニア水に浸漬させてエッチングレートを測定したところ、0.1 nm/minであった。この結果から、この実施例2のエッチングストッパー膜2は、マスクブランクから位相シフトマスクを製造する過程で行われる薬液洗浄に対して十分な耐性を有することが確認できた。

[0151] 別の透光性基板、別の透光性基板に形成されたエッチングストッパー膜、および別の透光性基板に形成された位相シフト膜のそれぞれに対し、SF₆とHeの混合ガスをエッチングガスに用いたドライエッチングを同条件で行った。そして、それぞれのエッチングレートを算出し、3者間のエッチング選択比を算出した。透光性基板のエッチングレートに対する実施例2のエッチングストッパー膜のエッチング選択比は0.2であった。透光性基板のエッチングレートに対する実施例2の位相シフト膜のエッチング選択比は2.03であった。実施例2のエッチングストッパー膜のエッチングレートに対する実施例2の位相シフト膜のエッチング選択比は10.15であった。

[0152] [位相シフトマスクの製造]

次に、この実施例2のマスクブランク100を用い、実施例1と同様の手順で実施例2の位相シフトマスク200を作製した。作製した実施例2のハーフトーン型の位相シフトマスク200に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の位相シフトパターン3aに黒欠陥が確認された。その黒欠陥部分に対し、電子線とXeF₂ガスを用いるEB欠陥修正を行ったところ、エッチング終点を容易に検出することができ、エッチングストッパー膜2の表面へのエッチングを最小限にとどめることができた。

[0153] 別のマスクブランクを用い、同様の手順で位相シフトマスクを製造し、位相シフトパターンの面内のCD均一性を検査したところ、良好な結果であった。また、位相シフトパターンの断面をSTEMで観察したところ、位相シフトパターンの側壁の垂直性は高く、エッチングストッパー膜への堀込は1nm未満と微小であり、マイクロレンチも発生していなかった。

[0154] EB欠陥修正を行った後の実施例2のハーフトーン型位相シフトマスク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時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、設計仕様を十分に満たしていた。エッチングストッパー膜2を設けたことによる透光部の透過率の低下が露光転写に与える影響は微小であった。また、EB欠陥修正を行った部分の転写像は、それ以外の領域の転写像に比べて遜色のないものであった。この結果から、EB欠陥修正を行った後の実施例2の位相シフト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を高精度に形成できると言える。

[0155] (実施例3)

[マスクブランクの製造]

この実施例3のマスクブランクは、エッチングストッパー膜2を除いて、

実施例2のマスクブランクと同様にして製造されるものである。この実施例3のエッチングストッパー膜2には、アルミニウム、ケイ素および酸素からなるAlSiO膜（Al：Si：O＝7：28：65（原子%比））を適用し、透光性基板1の表面に接して、10nmの厚さで形成した。すなわち、このエッチングストッパー膜2のSi/[Si+Al]は、0.8である。また、このエッチングストッパー膜2の波長193nmの光における屈折率nは1.589、消衰係数kは0.000（測定下限）である。

[0156] 別の透光性基板に形成されたエッチングストッパー膜のArFエキシマレーザーの波長（193nm）における透過率を前記の位相シフト量測定装置で測定したところ、透光性基板の透過率を100%としたときの透過率が99.8%であり、この実施例3のエッチングストッパー膜を設けることによって生じる透過率の低下の影響は小さいことがわかった。そのエッチングストッパー膜が形成された透光性基板を、濃度0.5%のアンモニア水に浸漬させてエッチングレートを測定したところ、0.1nm/minであった。この結果から、この実施例3のエッチングストッパー膜2は、マスクブランクから位相シフトマスクを製造する過程で行われる薬液洗浄に対して十分な耐性を有することが確認できた。

[0157] 別の透光性基板、別の透光性基板に形成されたエッチングストッパー膜、および別の透光性基板に形成された位相シフト膜のそれぞれに対し、SF₆とHeの混合ガスをエッチングガスに用いたドライエッチングを同条件で行った。そして、それぞれのエッチングレートを算出し、3者間のエッチング選択比を算出した。透光性基板のエッチングレートに対する実施例3のエッチングストッパー膜のエッチング選択比は0.34であった。透光性基板のエッチングレートに対する実施例3の位相シフト膜のエッチング選択比は2.03であった。実施例3のエッチングストッパー膜のエッチングレートに対する実施例3の位相シフト膜のエッチング選択比は5.97であった。

[0158] [位相シフトマスクの製造]

次に、この実施例3のマスクブランク100を用い、実施例1と同様の手

順で実施例3の位相シフトマスク200を作製した。作製した実施例3のハーフトーン型の位相シフトマスク200に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の位相シフトパターン3aに黒欠陥が確認された。その黒欠陥部分に対し、電子線とXeF₂ガスを用いるEB欠陥修正を行ったところ、エッチング終点を容易に検出することができ、エッチングストッパー膜2の表面へのエッチングを最小限にとどめることができた。

[0159] 別のマスクブランクを用い、同様の手順で位相シフトマスクを製造し、位相シフトパターンの面内のCD均一性を検査したところ、良好な結果であった。また、位相シフトパターンの断面をSTEMで観察したところ、位相シフトパターンの側壁の垂直性は高く、エッチングストッパー膜への堀込は1nm程度と微小であり、マイクロレンチも発生していなかった。

[0160] EB欠陥修正を行った後の実施例3のハーフトーン型位相シフトマスク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時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、設計仕様を十分に満たしていた。エッチングストッパー膜2を設けたことによる透光部の透過率の低下が露光転写に与える影響は微小であった。また、EB欠陥修正を行った部分の転写像は、それ以外の領域の転写像に比べて遜色のないものであった。この結果から、EB欠陥修正を行った後の実施例3の位相シフト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を高精度に形成できると言える。

[0161] (実施例4)

[マスクブランクの製造]

この実施例4のマスクブランクは、エッチングストッパー膜2を除いて、実施例2のマスクブランクと同様にして製造されるものである。この実施例

4のエッチングストッパー膜2には、アルミニウム、ケイ素および酸素からなるAlSiO膜（Al：Si：O＝31：8：61（原子%比））を適用し、透光性基板1の表面に接して、10nmの厚さで形成した。すなわち、このエッチングストッパー膜2のSi/[Si+Al]は、0.205である。また、このエッチングストッパー膜2の波長193nmの光における屈折率nは1.720、消衰係数kは0.032である。

[0162] 別の透光性基板に形成されたエッチングストッパー膜のArFエキシマレーザーの波長（193nm）における透過率を前記の位相シフト量測定装置で測定したところ、透光性基板の透過率を100%としたときの透過率が95.2%であり、この実施例4のエッチングストッパー膜を設けることによって生じる透過率の低下の影響は小さいことがわかった。そのエッチングストッパー膜が形成された透光性基板を、濃度0.5%のアンモニア水に浸漬させてエッチングレートを測定したところ、0.2nm/minであった。この結果から、この実施例4のエッチングストッパー膜2は、マスクブランクから位相シフトマスクを製造する過程で行われる薬液洗浄に対して十分な耐性を有することが確認できた。

[0163] 別の透光性基板、別の透光性基板に形成されたエッチングストッパー膜、および別の透光性基板に形成された位相シフト膜のそれぞれに対し、SF₆とHeの混合ガスをエッチングガスに用いたドライエッチングを同条件で行った。そして、それぞれのエッチングレートを算出し、3者間のエッチング選択比を算出した。透光性基板のエッチングレートに対する実施例4のエッチングストッパー膜のエッチング選択比は0.042であった。透光性基板のエッチングレートに対する実施例4の位相シフト膜のエッチング選択比は2.03であった。実施例4のエッチングストッパー膜のエッチングレートに対する実施例4の位相シフト膜のエッチング選択比は48.3であった。

[0164] [位相シフトマスクの製造]

次に、この実施例4のマスクブランク100を用い、実施例1と同様の手順で実施例4の位相シフトマスク200を作製した。作製した実施例4のハ

ーフトーン型の位相シフトマスク200に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の位相シフトパターン3aに黒欠陥が確認された。その黒欠陥部分に対し、電子線とXeF₂ガスを用いるEB欠陥修正を行ったところ、エッチング終点を容易に検出することができ、エッチングストッパー膜2の表面へのエッチングを最小限にとどめることができた。

[0165] 別のマスクブランクを用い、同様の手順で位相シフトマスクを製造し、位相シフトパターンの面内のCD均一性を検査したところ、良好な結果であった。また、位相シフトパターンの断面をSTEMで観察したところ、位相シフトパターンの側壁の垂直性は高く、エッチングストッパー膜への堀込は1nm未満と微小であり、マイクロレンチも発生していなかった。

[0166] EB欠陥修正を行った後の実施例4のハーフトーン型位相シフトマスク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時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、設計仕様を十分に満たしていた。エッチングストッパー膜2を設けたことによる透光部の透過率の低下が露光転写に与える影響は微小であった。また、EB欠陥修正を行った部分の転写像は、それ以外の領域の転写像に比べて遜色のないものであった。この結果から、EB欠陥修正を行った後の実施例4の位相シフト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を高精度に形成できると言える。

[0167] (実施例5)

[マスクブランクの製造]

この実施例5のマスクブランクは、バイナリ型マスク(転写用マスク)を製造するためのものであり、図4に示すように、透光性基板1上に、エッチングストッパー膜2、下層および上層の積層構造からなる遮光膜8、ハード

マスク膜9が積層した構造を備える。以下、実施例1のマスクブランクと相違する箇所について説明する。

[0168] 実施例1と同様の手順で、透光性基板1を準備し、その透光性基板1の表面に接してアルミニウム、ケイ素および酸素からなるエッチングストッパー膜2（ AlSiO 膜 $\text{Al}:\text{Si}:\text{O}=21:19:60$ （原子%比））を10nmの厚さで形成した。すなわち、このエッチングストッパー膜2の $\text{Si}/[\text{Si}+\text{Al}]$ は、0.475である。この実施例5のエッチングストッパー膜2は、実施例1のエッチングストッパー膜と同様の手順で形成されたものであり、その諸特性は実施例1のエッチングストッパー膜と同等である。

[0169] 次に、エッチングストッパー膜2の表面に接して、モリブデン、ケイ素および窒素からなる遮光膜8の下層（ MoSiN 膜）を47nmの厚さで形成し、さらに上層（ MoSiN 膜）を13nmの厚さで形成した。具体的には、枚葉式DCスパッタリング装置内にエッチングストッパー膜2が形成された後の透光性基板1を設置し、モリブデン（ Mo ）とケイ素（ Si ）との混合焼結ターゲット（ $\text{Mo}:\text{Si}=13:87$ （原子%比））を用い、アルゴン（ Ar ）および窒素（ N_2 ）の混合ガスをスパッタリングガスとする反応性スパッタリング（DCスパッタリング）によって、遮光膜8の下層と上層を形成した。

[0170] 次に、遮光膜8を備えた透光性基板1に対して、450℃で30分間の加熱処理を行い、遮光膜8の膜応力を低減させる処理を行った。なお、別の透光性基板に同様の手順で形成し、アニール処理まで行った遮光膜に対し、X線光電子分光法による分析を行った。その結果、遮光膜の下層が、 $\text{Mo}:\text{Si}:\text{N}=9.2:68.3:22.5$ （原子%比）であり、下層側近傍の上層が、 $\text{Mo}:\text{Si}:\text{N}:\text{O}=5.8:64.4:27.7:2.1$ （原子%比）であることが確認できた。また、遮光膜の上層の表層については、窒素が14.4原子%、酸素が38.3原子%であった。また、前記の分光エリプソメーターを用いて、遮光膜の光学濃度を測定したところ、3.0であっ

た。

[0171] 次に、遮光膜8の上層の表面に接して、クロムおよび窒素からなるハードマスク膜9（CrN膜）を5nmの厚さで形成した。具体的には、枚葉式DCスパッタリング装置内に加熱処理後の遮光膜8を備える透光性基板1を設置し、クロム（Cr）ターゲットを用い、アルゴン（Ar）および窒素（N₂）の混合ガスをスパッタリングガスとする反応性スパッタリング（DCスパッタリング）によって、ハードマスク膜9を形成した。別の透光性基板上に同条件で形成したハードマスク膜に対してX線光電子分光法による分析を行った結果、Cr：N＝72：28（原子%比）であった。以上の手順で、実施例5のマスクブランクを製造した。

[0172] なお、別の透光性基板に形成されたエッチングストッパー膜のArFエキシマレーザーの波長（193nm）における透過率を前記の位相シフト量測定装置で測定したところ、透光性基板の透過率を100%としたときの透過率が98.3%であり、この実施例5のエッチングストッパー膜を設けることによって生じる透過率の低下の影響は小さいことがわかった。また、そのエッチングストッパー膜が形成された透光性基板を、濃度0.5%のアンモニア水に浸漬させてエッチングレートを測定したところ、0.1nm/minであった。この結果から、この実施例5のエッチングストッパー膜2は、マスクブランクから転写用マスクを製造する過程で行われる薬液洗浄に対して十分な耐性を有することが確認できた。

[0173] 別の透光性基板、別の透光性基板に形成されたエッチングストッパー膜、および別の透光性基板に形成された遮光膜のそれぞれに対し、SF₆とHeの混合ガスをエッチングガスに用いたドライエッチングを同条件で行った。そして、それぞれのエッチングレートを算出し、3者間のエッチング選択比を算出した。透光性基板のエッチングレートに対する実施例5のエッチングストッパー膜のエッチング選択比は0.1であった。透光性基板のエッチングレートに対する実施例5の遮光膜のエッチング選択比は1.9であった。実施例5のエッチングストッパー膜のエッチングレートに対する実施例5の遮

光膜のエッチング選択比は19.0であった。

[0174] [転写用マスクの製造]

次に、この実施例5のマスクブランク110を用い、以下の手順で実施例5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ハードマスク膜9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レジスト膜を膜厚80nmで形成した。次に、このレジスト膜に対して、遮光膜8に形成すべき転写パターンを電子線描画し、所定の現像処理を行い、レジストパターン10aを形成した(図6(A)参照)。なお、このとき電子線描画したパターンには、遮光膜8に黒欠陥が形成されるように、本来形成されるべき転写パターンの他にプログラム欠陥を加えておいた。

[0175] 次に、レジストパターン10aをマスクとし、塩素と酸素の混合ガス(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行い、ハードマスク膜9に遮光パターン(ハードマスクパターン9a)を形成した(図6(B)参照)。

[0176] 次に、レジストパターン10aをTMAHにより除去した。続いて、ハードマスクパターン9aをマスクとし、フッ素系ガス($\text{SF}_6 + \text{He}$)を用いたドライエッチングを行い、遮光膜8に転写パターン(遮光パターン8a)を形成した(図6(C)参照)。このフッ素系ガスによるドライエッチングでは、遮光膜8のエッチングの開始からエッチングが遮光膜8の厚さ方向に進行してエッチングストッパー膜2の表面が露出し始めるまでのエッチング時間(ジャストエッチングタイム)に加え、そのジャストエッチングタイムの20%の時間(オーバーエッチングタイム)だけ追加のエッチング(オーバーエッチング)を行った。なお、このフッ素系ガスによるドライエッチングは10Wの電力でバイアスを掛けており、いわゆる高バイアスエッチングの条件で行われた。

[0177] さらに、残存するハードマスクパターン9aを塩素系ガスと酸素ガスの混合ガス(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で除去し、アンモニア過水による洗浄等の所定の処理を経て、転写用マスク21

0を得た（図6（D）参照）。

[0178] 作製した実施例5の転写用マスク210に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の遮光パターン8aに黒欠陥が確認された。その黒欠陥部分に対し、電子線とXeF₂ガスを用いるEB欠陥修正を行ったところ、エッチング終点を容易に検出することができ、エッチングストッパー膜2の表面へのエッチングを最小限にとどめることができた。

[0179] 別のマスクブランクを用い、同様の手順で転写用マスクを製造し、遮光パターンの面内のCD均一性を検査したところ、良好な結果であった。また、遮光パターンの断面をSTEMで観察したところ、遮光パターンの側壁の垂直性は高く、またエッチングストッパー膜への堀込は1nm未満と微小であり、マイクロレンチも発生していなかった。

[0180] EB欠陥修正を行った後の実施例5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時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、設計仕様を十分に満たしていた。エッチングストッパー膜2を設けたことによる透光部の透過率の低下が露光転写に与える影響は微小であった。また、EB欠陥修正を行った部分の転写像は、それ以外の領域の転写像に比べて遜色のないものであった。この結果から、EB欠陥修正を行った後の実施例5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を高精度に形成できると言える。

[0181]（比較例1）

[マスクブランクの製造]

比較例1のマスクブランクは、エッチングストッパー膜2をアルミニウムと酸素からなる材料で形成したことを除き、実施例1のマスクブランクと同様の構成を備える。この比較例1のエッチングストッパー膜2は、透光性基

板 1 の表面に接して、アルミニウムおよび酸素からなるエッチングストッパー膜 2 (AlO 膜) を 10 nm の厚さで形成した。具体的には、枚葉式 RF スパッタリング装置内に透光性基板 1 を設置し、Al₂O₃ ターゲットを用い、アルゴン (Ar) ガスをスパッタリングガスとするスパッタリング (RF スパッタリング) によって、エッチングストッパー膜 2 を形成した。別の透光性基板上に同条件で形成したエッチングストッパー膜に対して X 線光電子分光法による分析を行った結果、Al : O = 42 : 58 (原子%比) であった。すなわち、このエッチングストッパー膜 2 の Si / [Si + Al] は 0 である。また、このエッチングストッパー膜の波長 193 nm の光における屈折率 n は 1.864、消衰係数 k は 0.069 である。

[0182] 別の透光性基板に形成されたエッチングストッパー膜の ArF エキシマレーザーの波長 (193 nm) における透過率を前記の位相シフト量測定装置で測定したところ、透光性基板の透過率を 100% としたときの透過率が 91.7% であり、この比較例 1 のエッチングストッパー膜を設けることによって生じる透過率の低下の影響は比較的大きいことがわかった。そのエッチングストッパー膜が形成された透光性基板を、濃度 0.5% のアンモニア水に浸漬させてエッチングレートを測定したところ、4.0 nm/min であった。この結果から、この比較例 1 のエッチングストッパー膜 2 は、マスクブランクから位相シフトマスクを製造する過程で行われる薬液洗浄に対して十分な耐性を有していないことがわかる。

[0183] 別の透光性基板、別の透光性基板に形成されたエッチングストッパー膜、および別の透光性基板に形成された位相シフト膜のそれぞれに対し、SF₆ と He の混合ガスをエッチングガスに用いたドライエッチングを同条件で行った。そして、それぞれのエッチングレートを算出し、3 者間のエッチング選択比を算出した。透光性基板のエッチングレートに対する比較例 1 のエッチングストッパー膜のエッチング選択比は 0.025 であった。透光性基板のエッチングレートに対する比較例 1 の位相シフト膜のエッチング選択比は 2.38 であった。比較例 1 のエッチングストッパー膜のエッチングレートに

対する比較例 1 の位相シフト膜のエッチング選択比は 95.2 であった。

[0184] [位相シフトマスクの製造]

次に、この比較例 1 のマスクブランク 100 を用い、実施例 1 と同様の手順で比較例 1 の位相シフトマスク 200 を作製した。作製した比較例 1 のハーフトーン型の位相シフトマスク 200 に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥以外の欠陥が多数検出された。各欠陥箇所を調べたところ、位相シフトパターン 3a が脱落していることに起因する欠陥がほとんどであった。なお、プログラム欠陥を配置していた箇所の黒欠陥部分に対し、電子線と XeF_2 ガスを用いる EB 欠陥修正を行ったところ、エッチング終点を容易に検出することができ、エッチングストッパー膜 2 の表面へのエッチングを最小限にとどめることはできた。

[0185] 別のマスクブランクを用い、同様の手順で位相シフトマスクを製造し、位相シフトパターンが脱落していない箇所について、位相シフトパターンの断面を STEM で観察したところ、透光部のエッチングストッパー膜が消失（薬液洗浄による溶解）しており、位相シフトパターンが存在している領域の直下のエッチングストッパー膜も、位相シフトパターンの側壁側から内側に向かって溶解が進行しているのが確認できた。この結果から、エッチングストッパー膜が薬液洗浄によって溶解したことが、位相シフトパターンの脱落が多発した要因であると推察できる。

[0186] EB 欠陥修正を行った後の比較例 1 のハーフトーン型位相シフトマスク 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時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、設計仕様を満たすことができていなかった。位相シフトパターン 3a の脱落によって正常な露光転写ができていない箇所が多数見つかった。また、位相シフトパターン 3a 自体は精度よく形成されている箇所においても、エッチングストッパー膜 2 の ArF 露光光に対する透過率が低いことに起因するものと思われる転写像の精度低下がみられた。この結果か

ら、E B欠陥修正の有無にかかわらず、比較例1の位相シフト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は、回路パターンの断線や短絡が多発することが予想される。

符号の説明

- [0187] 1 透光性基板
2 エッチングストッパー膜
3 位相シフト膜（パターン形成用薄膜）
3 a 位相シフトパターン（転写パターン）
4 遮光膜
4 a, 4 b 遮光パターン
5, 9 ハードマスク膜
5 a, 9 a ハードマスクパターン
6 a 第1のレジストパターン
7 b 第2のレジストパターン
8 遮光膜（パターン形成用薄膜）
8 a 遮光パターン（転写パターン）
10 a レジストパターン
100, 110 マスクブランク
200 位相シフトマスク（転写用マスク）
210 転写用マスク

請求の範囲

- [請求項1] 透光性基板の主表面上にパターン形成用薄膜を備えたマスクブラン
クであって、
前記パターン形成用薄膜は、ケイ素を含有し、
前記透光性基板と前記パターン形成用薄膜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、ケイ素、アルミニウムおよび酸素
を含有することを特徴とするマスクブランク。
- [請求項2] 前記エッチングストッパー膜は、酸素含有量が60原子%以上であ
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] 前記エッチングストッパー膜は、前記ケイ素および前記アルミニウ
ムの合計含有量に対する前記ケイ素の含有量の原子%による比率が、
4/5以下であることを特徴とする請求項1または2記載のマスクブ
ランク。
- [請求項4] 前記エッチングストッパー膜は、ケイ素、アルミニウムおよび酸素
からな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] 前記エッチングストッパー膜は、前記透光性基板の主表面に接して
形成されてい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] 前記エッチングストッパー膜は、厚さが3nm以上であることを特
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] 前記パターン形成用薄膜は、ケイ素および窒素を含有することを特
徴とする請求項1から6のいずれかに記載のマスクブランク。
- [請求項8] 前記パターン形成用薄膜は、遷移金属、ケイ素および窒素を含有す
ることを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載のマスクブラン
ク。
- [請求項9] 前記パターン形成用薄膜は、位相シフト膜であることを特徴とする

請求項 1 から 8 のいずれかに記載のマスクブランク。

[請求項10] 前記位相シフト膜は、露光光を 1 %以上の透過率で透過させる機能と、前記位相シフト膜を透過した前記露光光に対して前記位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した前記露光光との間で 1 5 0 度以上 1 8 0 度以下の位相差を生じさせる機能とを有することを特徴とする請求項 9 記載のマスクブランク。

[請求項11] 前記位相シフト膜上に、遮光膜を備えることを特徴とする請求項 9 または 1 0 に記載のマスクブランク。

[請求項12] 請求項 1 から 8 のいずれかに記載のマスクブランクの前記パターン形成用薄膜に転写パターンを有することを特徴とする転写用マスク。

[請求項13] 請求項 1 1 記載のマスクブランクの前記位相シフト膜に転写パターンを有し、前記遮光膜に遮光帯を含むパターンを有す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 8 のいずれかに記載のマスクブランクを用いた転写用マスクの製造方法であって、

ドライエッチングにより前記パターン形成用薄膜に転写パターンを形成する工程を備え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 1 1 記載のマスクブランクを用いた転写用マスクの製造方法であって、

ドライエッチングにより前記遮光膜に転写パターンを形成する工程と、

前記転写パターンを有する遮光膜をマスクとし、フッ素系ガスを用いるドライエッチングにより前記位相シフト膜に転写パターンを形成する工程と、

ドライエッチングにより前記遮光膜に遮光帯を含むパターンを形成する工程と

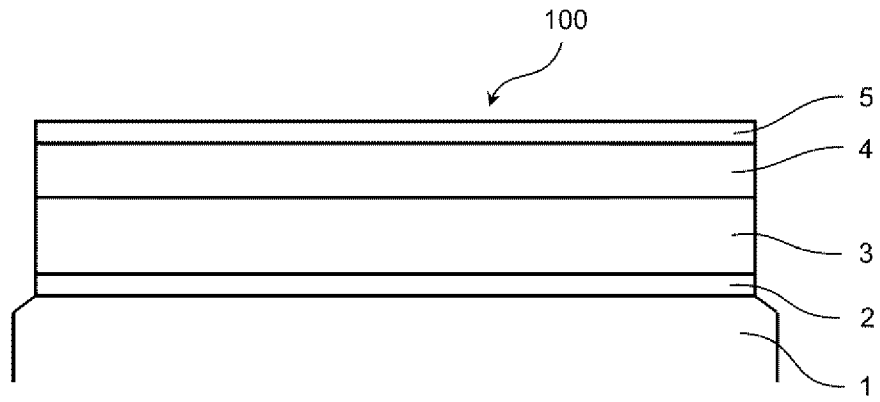
を備えることを特徴とする転写用マスクの製造方法。

[請求項16] 請求項 1 2 または 1 3 に記載の転写用マスクを用い、半導体基板上

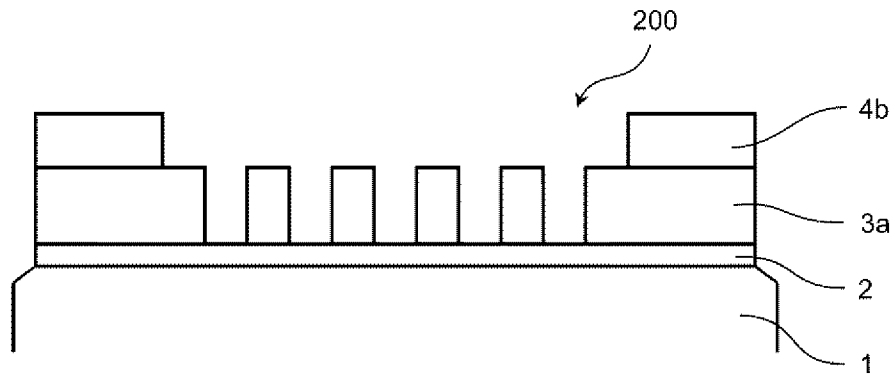
のレジスト膜に転写パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

[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り製造された転写用マスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

[図1]

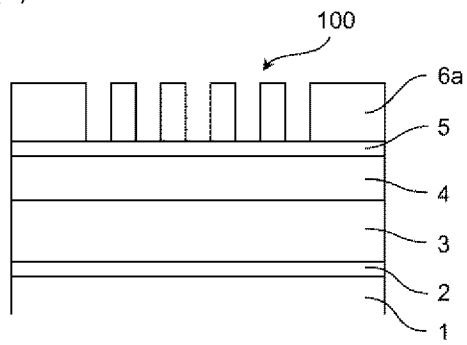


[図2]

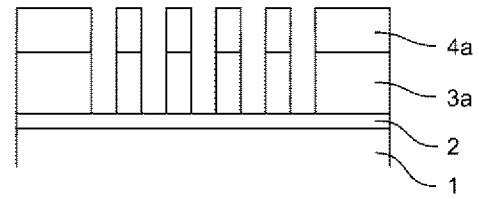


[図3]

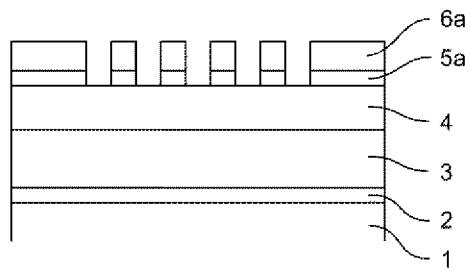
(A)



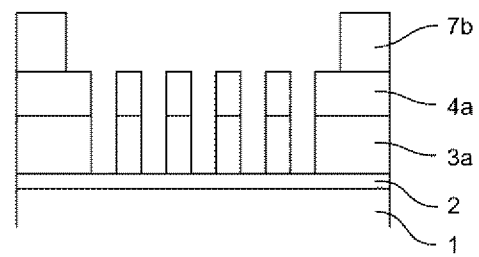
(D)



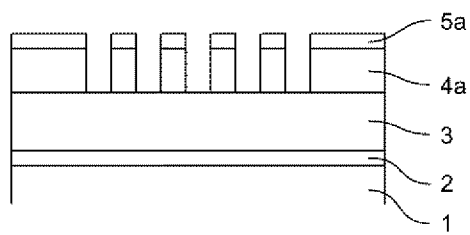
(B)



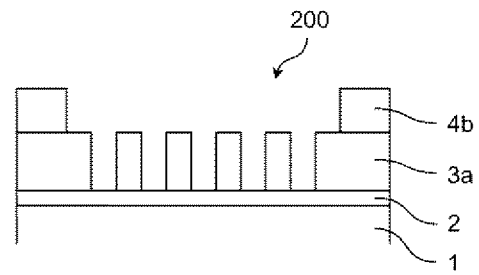
(E)



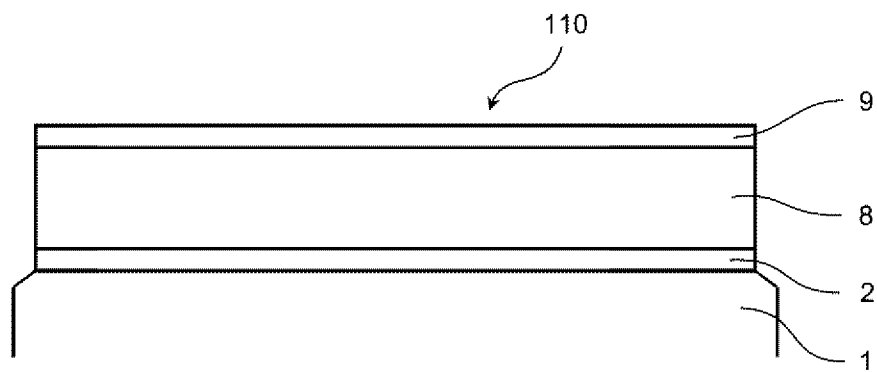
(C)



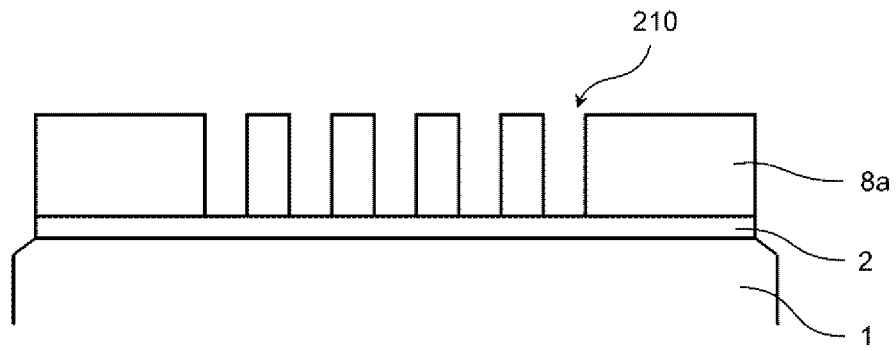
(F)



[図4]

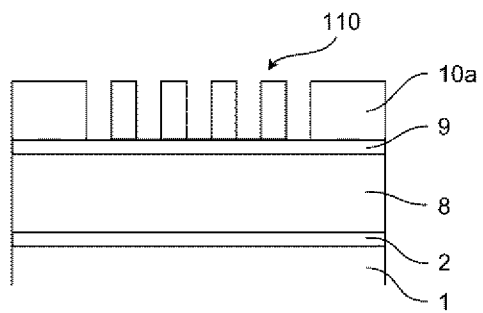


[図5]

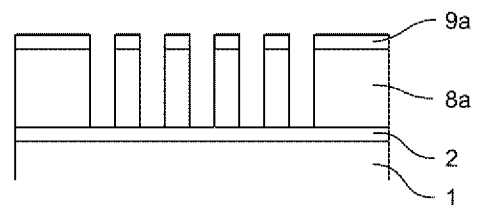


[図6]

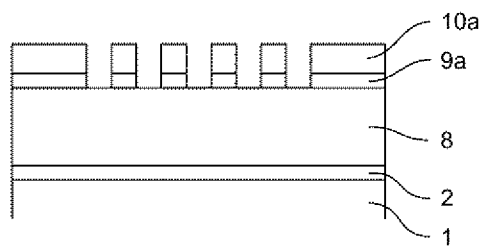
(A)



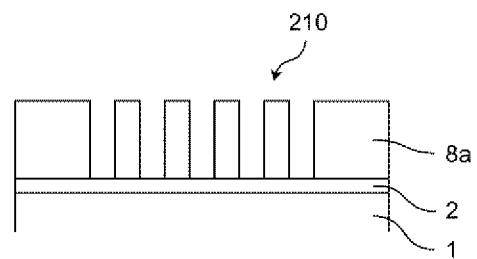
(C)



(B)



(D)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/063843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F1/26(2012.01)i, G03F1/48(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)

G03F1/00-1/86

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.
X Y	JP 4-233541 A (Fujitsu Ltd.), 21 August 1992 (21.08.1992), paragraphs [0017], [0018], [0025], [0030], [0038]; fig. 6 (Family: none)	1-6, 9-17 7-8
Y	JP 2002-162726 A (Hoya Corp.), 07 June 2002 (07.06.2002), claim 1 & US 2002/0058186 A1 claim 1 & DE 10144894 A1 & DE 10165081 B4 & TW 522286 B	7-8

☒ 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
06 July 2016 (06.07.16)

Date of mailing of the international search report
02 August 2016 (02.08.16)

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/JP2016/063843

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-9038 A (Hoya Corp.), 14 January 2010 (14.01.2010), paragraph [0040] & US 2010/0092874 A1 paragraph [0075] & DE 102009027150 A1 & KR 10-2010-0002162 A & TW 201024912 A	7-8
A	JP 2005-208660 A (Schott AG.), 04 August 2005 (04.08.2005), entire text; all drawings & US 2005/0190450 A1 entire text; all drawings & WO 2005/024518 A2 & EP 1584979 A1 & KR 10-2005-0076827 A & TW 200528915 A	1-17
A	JP 2014-211501 A (Ulvac Coating Corp.), 13 November 2014 (13.11.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-17
A	JP 6-167802 A (Mitsubishi Electric Corp.), 14 June 1994 (14.06.1994), entire text; all drawings (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F1/26(2012.01)i, G03F1/48(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. G03F1/00-1/86

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
X Y	JP 4-233541 A（富士通株式会社）1992.08.21, 段落0017, 0018, 0025, 0030, 0038、図6（ファミリーなし）	1-6, 9-17 7-8
Y	JP 2002-162726 A（ホーヤ株式会社）2002.06.07, 請求項1 & US 2002/0058186 A1, 請求項1 & DE 10144894 A1 & DE 10165081 B4 & TW 522286 B	7-8

☒ 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

06.07.2016

国際調査報告の発送日

02.08.2016

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）

赤尾 隼人

2G

4456

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
Y	JP 2010-9038 A (HOYA株式会社) 2010.01.14, 段落0040 & US 2010/0092874 A1, 段落[0075] & DE 102009027150 A1 & KR 10-2010-0002162 A & TW 201024912 A	7-8
A	JP 2005-208660 A (ショット アクチェンゲゼルシャフト) 2005.08.04, 全文、全図 & US 2005/0190450 A1, 全文、全図 & WO 2005/024518 A2 & EP 1584979 A1 & KR 10-2005-0076827 A & TW 200528915 A	1-17
A	JP 2014-211501 A (アルバック成膜株式会社) 2014.11.13, 全文、 全図 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 6-167802 A (三菱電機株式会社) 1994.06.14, 全文、全図 (ファ ミリーなし)	1-17