

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年10月11日(11.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/186320 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 1/80 (2012.01) H01L 21/3065 (2006.01)
G03F 1/00 (2012.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/014039

(22) 国際出願日: 2018年4月2日(02.04.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-077200 2017年4月8日(08.04.2017) 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: 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). 穴戸 博明

(SHISHIDO, Hiroaki); 〒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). 打田 崇(UCHIDA, Takashi); 〒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: 池田 憲保, 外(IKEDA, Noriyasu et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目19番4号 難波ビル Tokyo (JP).

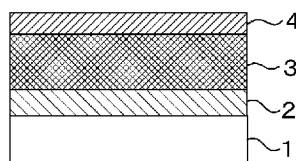
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

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

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

【図1】

10



(57) Abstract: In the present invention, an etching stopper film (2), a light-blocking film (3) comprising a material containing one or more elements selected from among silicon and tantalum, and a hard mask film (4) are laminated in that order on a translucent substrate (1). The etching stopper film is made of a material containing chromium, oxygen and carbon, the chromium content is 50 atom% or more, the maximum peak in a N1s narrow spectrum obtained by means of analysis using X-Ray photoelectron spectroscopy is below the detection limit, and a Cr2p narrow spectrum obtained by means of analysis using X-Ray photoelectron spectroscopy has a maximum peak at a bond energy of 574 eV or less.

(57) 要約: 透光性基板(1)上に、エッチングストッパー膜(2)、ケイ素及びタンタルから選ばれる1以上の元素を含有する材料からなる遮光膜(3)、ハードマスク膜(4)がこの順に積層されている。上記エッチングストッパー膜は、クロム、酸素及び炭素を含有する材料からなり、クロム含有量が50原子%以上であり、X線光電子分光法で分析して得られるN1s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り、X線光電子分光法で分析して得られるCr2pのナロースペクトルが574 eV以下の結合エネルギーで最大ピークを有する。

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

マスクブランク、転写用マスクの製造方法、及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、該マスクブランクを用いる転写用マスクの製造方法、及び該製造方法により製造された転写用マスクを用いる半導体デバイスの製造方法に関する。本発明は特に、波長200nm以下の短波長の露光光を露光光源とする露光装置に好適に用いられるマスクブランク、転写用マスクの製造方法、及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。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（フォトマスク）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] この転写用マスクは同じ微細パターンを大量に転写するための原版となるため、転写用マスク上に形成されたパターンの寸法精度は、この転写用マスクを用いて作製される微細パターンの寸法精度に直接影響する。近年、半導体デバイスのパターンの微細化が著しく進んできており、それに応じて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、そのパターン精度もより高いものが要求されている。他方、転写用マスクの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波長の短波長化が進んでいる。具体的には、半導体デバイス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248nm）から、200nm以下の波長、例えば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] また、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有するバイナリマスクのほかに、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。そして、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、同じ距離だけ空气中を透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] 近年では、透光性基板上に、ケイ素系材料やタンタル系材料からなる遮光膜を有するバイナリマスクブランクなども出現している。また、位相シフト膜上に、遷移金属とケイ素を含有する材料からなる遮光膜を設けた位相シフトマスクブランクも知られている（特許文献1）。この位相シフトマスクブランクでは、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。そのため、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。そこで、特許文献1に開示された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系材料からなるエッチングストッパー膜を設けている。

[0006] また、上記の透光性基板上にケイ素系材料やタンタル系材料からなる遮光膜を有するバイナリマスクブランクにおいても、例えば透光性基板として用いるガラス基板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容易ではなく、ガラス基板と遮光膜との間にクロム系材料からなるエッチングストッパー膜を設けることがある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2007-241065号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 例えば上記のような透光性基板（ガラス基板）上に、クロム系材料からなるエッチングストッパー膜及びケイ素系材料またはタンタル系材料からなる遮光膜がこの順に積層された構造のマスクブランクを用いて転写用マスク（バイナリマスク）を作製するには、以下の工程を実行する。まず、マスクブランクの表面に形成した転写パターン（この転写パターンとは、遮光膜に形成すべきパターンのことである。）を有するレジスト膜をマスクとし、フッ素系ガスを用いたドライエッチングにより、上記遮光膜に転写パターンを形成する。次いで、この転写パターンが形成された遮光膜をマスクとし、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、上記エッチングストッパー膜に転写パターンを形成する。こうして、透光性基板上にケイ素系材料またはタンタル系材料からなる遮光膜パターンを有する転写用マスクが出来上がる。

[0009] 上記のとおり、転写パターンが形成された遮光膜をマスクとし、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、上記クロム系材料のエッチングストッパー膜に転写パターンが形成されるが、この塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスをエッチングガスに用いるドライエッチングは、異方性エッチングの傾向が小さく、等方性エッチングの傾向が大きい。一般に、ドライエッチングによって薄膜にパターンを形成する場合、薄膜の厚さ方向のエッチングのみならず、薄膜に形成されるパターンの側壁方向へのエッチング、所謂サイドエッチングが進む。このサイドエッチングの進行を抑制するために、ドライエッチングの際、薄膜が形成されている透光性基板の主表面の反対側からバイアス電圧を印加し、エッチングガスが膜の厚さ方向により多く接触するように制御することがこれまでも行われていた。上記遮光膜のドライエッチングに適用するフッ素系ガスのようにイオン性のプラズマになる傾向が大きいエッチングガスを用いるイオン主体のドライエッチングの場合には、バイアス電圧を印加することによるエッチング方向の制御性が高く、エッチングの異方性が高められるため、エッチングされる薄膜の

サイドエッチング量を微小にできる。一方、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスによるドライエッチングの場合、酸素ガスはラジカル性のプラズマになる傾向が高いため、バイアス電圧を印加することによるエッチング方向の制御の効果が小さく、エッチングの異方性を高めることが難しい。このため、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いるドライエッチングによって、クロム系材料からなる薄膜にパターンを形成する場合、サイドエッチング量が大きくなりやすい。

[0010] 例えばライン・アンド・スペースパターンでは、上記のエッチングストッパー膜のパターンの両側からサイドエッチングが進行することにより、エッチングストッパー膜のパターンの細りによって転写パターン（遮光膜パターン）が倒れてしまうことがある。また、上記特許文献1に開示された位相シフトマスクブランクにおいても、このマスクブランクから位相シフトマスクを製造する途上において、上記のようなエッチングストッパー膜のパターンの細りによって遮光膜パターンの倒れが生じると、エッチングストッパー膜の直下の位相シフト膜を精度良くパターンニングすることが困難になる。

[0011] 上述のように、近年、マスクパターンの微細化が著しく進んでおり、例えば寸法が50nm以下のSRAF（Sub Resolution Assist Features）のような微細なパターンを高いパターン精度で形成することが要求されるようになってきている。形成するパターンが微細化するほど、アスペクト比が大きくなり、パターン倒れが生じやすくなるため、上述のエッチングストッパー膜のパターンの細りによる転写パターンの倒れを抑制することは重大な課題となっている。

[0012] 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、その第1の目的は、透光性基板上に、クロム系材料からなるエッチングストッパー膜及びケイ素系材料またはタンタル系材料からなるパターン形成用薄膜がこの順に積層された構造のマスクブランクであって、転写パターンが形成されたパターン形成用薄膜をマスクとし、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用い、高バイアス条件のドライエッチングでエッチングストッパー膜をパタ

ーニングした場合においても、エッチングストッパー膜のパターン側壁に生じるサイドエッチング量を低減できることにより、エッチングストッパー膜のパターンの細りによる転写パターンの倒れを抑制できるマスクブランクを提供することである。

本発明の第2の目的は、このマスクブランクを用いることにより、高精度の微細な転写パターンが形成された転写用マスクの製造方法を提供することである。

本発明の第3の目的は、この転写用マスクを用いて、半導体基板上のレジスト膜に高精度のパターン転写を行うことが可能な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

[0013] 本発明者は、以上の課題を解決するため、特に薄膜の深さ方向の化学結合状態を分析することに着目し、さらに鋭意研究を続けた結果、本発明を完成したものである。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。

[0014] (構成1)

透光性基板上に、エッチングストッパー膜及びパターン形成用薄膜がこの順に積層した構造を備えるマスクブランクであって、前記パターン形成用薄膜は、ケイ素及びタンタルから選ばれる1以上の元素を含有する材料からなり、前記エッチングストッパー膜は、クロム、酸素及び炭素を含有する材料からなり、前記エッチングストッパー膜は、クロム含有量が50原子%以上であり、前記エッチングストッパー膜は、X線光電子分光法で分析して得られるN1s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り、前記エッチングストッパー膜は、X線光電子分光法で分析して得られるCr2pのナロースペクトルが574eV以下の結合エネルギーで最大ピークを有することを特徴とするマスクブランク。

[0015] (構成2)

前記エッチングストッパー膜における炭素の含有量〔原子%〕をクロム、

炭素及び酸素の合計含有量〔原子％〕で除した比率は、0.1以上であることを特徴とする構成1に記載のマスクブランク。

(構成3)

前記エッチングストッパー膜は、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を特徴とする構成1又は2に記載のマスクブランク。

[0016] (構成4)

前記エッチングストッパー膜は、クロム含有量が80原子％以下であることを特徴とする構成1乃至3のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成5)

前記エッチングストッパー膜は、炭素含有量が10原子％以上20原子％以下であることを特徴とする構成1乃至4のいずれかに記載のマスクブランク。

[0017] (構成6)

前記エッチングストッパー膜は、酸素含有量が10原子％以上35原子％以下であることを特徴とする構成1乃至5のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成7)

前記エッチングストッパー膜は、厚さ方向における各構成元素の含有量の差がいずれも10原子％未満であることを特徴とする構成1乃至6のいずれかに記載のマスクブランク。

[0018] (構成8)

前記パターン形成用薄膜上にクロムを含有する材料からなるハードマスク膜を備えることを特徴とする構成1乃至7のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成9)

前記透光性基板と前記エッチングストッパー膜の間に、ケイ素を含有する材料からなる位相シフト膜を備えることを特徴とする構成8に記載のマスク

ブランク。

[0019] (構成 10)

構成 8 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、前記ハードマスク膜上に形成された転写パターンを有するレジスト膜をマスクとし、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、前記ハードマスク膜に転写パターンを形成する工程と、前記転写パターンが形成されたハード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と、前記転写パターンが形成されたパターン形成用薄膜をマスクとし、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、前記エッチングストッパー膜に転写パターンを形成するとともに、前記ハードマスク膜を除去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。

[0020] (構成 11)

構成 9 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、前記ハードマスク膜上に形成された転写パターンを有するレジスト膜をマスクとし、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、前記ハードマスク膜に転写パターンを形成する工程と、前記転写パターンが形成されたハード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と、前記ハードマスク膜上に遮光パターンを有するレジスト膜を形成する工程と、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、前記転写パターンが形成されたパターン形成用薄膜をマスクとして前記エッチングストッパー膜に転写パターンを形成するとともに、前記遮光パターンを有するレジスト膜をマスクとして前記ハードマスク膜に遮光パターンを形成する工程と、フッ素系ガスを用いたドライエッチングにより、前記転写パターンが形成されたエッチングストッパー膜をマスクとして前記位相シフト膜に転写パターンを形成するとともに、前記遮光パターンを有するハードマスク膜をマスクとして前記パターン形成用薄膜に遮光パターンを形成す

る工程と、前記遮光パターンが形成されたパターン形成用薄膜をマスクとし、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、前記エッチングストッパー膜に遮光パターンを形成するとともに、前記ハードマスク膜を除去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。

[0021] (構成 1 2)

構成 1 0 又は 1 1 に記載の転写用マスクの製造方法により製造される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

[0022] 本発明のマスクブランクによれば、透光性基板上に、本発明の構成のクロム系材料からなるエッチングストッパー膜及びケイ素系材料またはタンタル系材料からなるパターン形成用薄膜がこの順に積層された構造のマスクブランクであって、転写パターンが形成されたパターン形成用薄膜をマスクとし、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用い、高バイアス条件のドライエッチングでエッチングストッパー膜をパターニングした場合においても、エッチングストッパー膜のパターン側壁に生じるサイドエッチング量を低減できる。これにより、エッチングストッパー膜のパターンの細りによる転写パターンの倒れを抑制でき、微細な転写パターンを精度良く形成することが可能となる。また、このマスクブランクを用いることにより、高精度の微細な転写パターンが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て、半導体基板上のレジスト膜にパターン転写を行うことにより、パターン精度の優れたデバイスパターンが形成された高品質の半導体デバイスを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明に係るマスクブランクの第 1 の実施形態を示す断面概略図である。

[図2]本発明に係るマスクブランクの第 2 の実施形態を示す断面概略図である

。

[図3]本発明の第1の実施形態のマスクブランクを用いた転写用マスクの製造工程を示す断面概略図である。

[図4]本発明の第2の実施形態のマスクブランクを用いた転写用マスクの製造工程を示す断面概略図である。

[図5]転写用マスク（位相シフトマスク）の製造工程を示す断面概略図である。

。

[図6]本発明の実施例1に係るマスクブランクのハードマスク膜に対し、X線光電子分析法（XPS）で分析して得られたCr 2pのナロースペクトルを示す図である。

[図7]本発明の実施例1に係るマスクブランクのハードマスク膜に対し、X線光電子分析法（XPS）で分析して得られたO 1sのナロースペクトルを示す図である。

[図8]本発明の実施例1に係るマスクブランクのハードマスク膜に対し、X線光電子分析法（XPS）で分析して得られたN 1sのナロースペクトルを示す図である。

[図9]本発明の実施例1に係るマスクブランクのハードマスク膜に対し、X線光電子分析法（XPS）で分析して得られたC 1sのナロースペクトルを示す図である。

[図10]本発明の実施例1に係るマスクブランクのハードマスク膜に対し、X線光電子分析法（XPS）で分析して得られたSi 2pのナロースペクトルを示す図である。

[図11]本発明の実施例2に係るマスクブランクのハードマスク膜に対し、X線光電子分析法（XPS）で分析して得られたCr 2pのナロースペクトルを示す図である。

[図12]本発明の実施例2に係るマスクブランクのハードマスク膜に対し、X線光電子分析法（XPS）で分析して得られたO 1sのナロースペクトルを示す図である。

[図13]本発明の実施例2に係るマスクブランクのハードマスク膜に対し、X線光電子分析法（XPS）で分析して得られたN 1 sのナロースペクトルを示す図である。

[図14]本発明の実施例2に係るマスクブランクのハードマスク膜に対し、X線光電子分析法（XPS）で分析して得られたC 1 sのナロースペクトルを示す図である。

[図15]本発明の実施例2に係るマスクブランクのハードマスク膜に対し、X線光電子分析法（XPS）で分析して得られたS i 2 pのナロースペクトルを示す図である。

[図16]比較例1のマスクブランクのハードマスク膜に対し、X線光電子分析法（XPS）で分析して得られたC r 2 pのナロースペクトルを示す図である。

[図17]比較例1のマスクブランクのハードマスク膜に対し、X線光電子分析法（XPS）で分析して得られたO 1 sのナロースペクトルを示す図である。

[図18]比較例1のマスクブランクのハードマスク膜に対し、X線光電子分析法（XPS）で分析して得られたN 1 sのナロースペクトルを示す図である。

[図19]比較例1のマスクブランクのハードマスク膜に対し、X線光電子分析法（XPS）で分析して得られたC 1 sのナロースペクトルを示す図である。

[図20]比較例1のマスクブランクのハードマスク膜に対し、X線光電子分析法（XPS）で分析して得られたS i 2 pのナロースペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明を実施するための形態について図面を参照しながら詳述する。

まず、本発明に至った経緯について説明する。

クロム系材料の薄膜のドライエッチングにおけるサイドエッチングの問題を解決する手段として、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いるドライエッチングにおいて、混合ガス中の塩素系ガスの混合比率を大幅に高めることが検討されている。その理由は、塩素系ガスは、イオン性のプラズマになる傾向が大きいからである。ただし、塩素系ガスの混合比率を高めた塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングでは、クロム系材料の薄膜のエッチングレートが低下することは避けられない。このクロム系材料の薄膜のエッチングレートの低下を補うために、ドライエッチング時に印加されるバイアス電圧を大幅に高くすることも検討されている。なお、このような塩素系ガスの混合比率を高めた塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用い、且つ高いバイアス電圧を印加した状態で行われるドライエッチングのことを、以降の説明において、単に「高バイアス条件のドライエッチング」と呼ぶこととする。

[0025] クロム系材料膜に対する高バイアス条件のドライエッチングでは、同じエッチングガスの条件を用いて通常のバイアス電圧で行うドライエッチング（以下、「通常条件のドライエッチング」とも呼ぶ。）に比べて膜厚方向のエッチングのエッチングレートを大幅に速くすることができる。通常、薄膜をドライエッチングする際には、化学反応によるドライエッチングと物理的作用によるドライエッチングの両方が行われる。化学反応によるドライエッチングは、プラズマ状態のエッチングガスが薄膜の表面に接触し、薄膜中の金属元素と結合して低沸点の化合物を生成して昇華するプロセスで行われる。これに対し、物理的作用によるドライエッチングは、バイアス電圧によって加速されたエッチングガス中のイオン性のプラズマが薄膜の表面に衝突することで、薄膜表面の金属元素を含む各元素を物理的にはじき飛ばし、その金属元素と低沸点の化合物を生成して昇華するプロセスで行われる。

[0026] 高バイアス条件のドライエッチングは、通常条件のドライエッチングに比べて物理的作用によるドライエッチングを高めたものである。物理的作用によるドライエッチングは、膜厚方向へのエッチングに対して大きく寄与する

が、パターンの側壁方向へのエッチングにはあまり寄与しない。これに対し、化学反応によるドライエッチングは、膜厚方向へのエッチング及びパターンの側壁方向へのエッチングのいずれにも寄与する。従って、サイドエッチング量を従来よりも小さくするためには、クロム系材料膜における化学反応によるドライエッチングのされやすさを従来よりも低減しつつ、物理的作用によるドライエッチングのされやすさを従来と同等程度に維持することが必要となる。

[0027] クロム系材料膜における化学反応によるドライエッチングに係るエッチング量を小さくするためには、例えばクロム系材料膜中のクロム含有量を増やすことが挙げられる。しかし、クロム系材料膜中のクロム含有量が多すぎると、物理的作用によるエッチング量が大幅に小さくなってしまい、クロム系材料膜のエッチングレートが大幅に低下してしまう。クロム系材料膜のエッチングレートが大幅に低下すると、クロム系材料膜をパターンニングするときのエッチング時間が大幅に長くなり、パターンの側壁がエッチングガスに晒される時間が長くなるので、サイドエッチング量が増加することにつながる。従って、クロム系材料膜中のクロム含有量を単に増やすといった方法は、膜のエッチングレートが大きく低下し、サイドエッチング量の抑制には結びつかない。

[0028] そこで、本発明者は、クロム系材料膜中のクロム以外の構成元素について検討した。サイドエッチング量を抑制するためには、化学反応によるドライエッチングを促進する酸素ラジカルを消費する軽元素を含有させることが効果的である。本発明におけるエッチングストッパー膜を形成するクロム系材料に、一定量以上含有させることができる軽元素としては、酸素、窒素、炭素などが挙げられる。

[0029] 例えば、本発明におけるエッチングストッパー膜を形成するクロム系材料に酸素を含有させることで、高バイアス条件のドライエッチング及び通常条件のドライエッチングのいずれの場合もエッチングレートが大幅に速くなる。同時にサイドエッチングも進行しやすくなるが、エッチングストッパー膜

の厚さは通常20nm以下であり、膜厚方向のエッチング時間が大きく短縮されることを考慮すると、高バイアス条件のドライエッチングの場合、エッチングストッパー膜を形成するクロム系材料には酸素を含有させる必要がある。

[0030] また、エッチングストッパー膜を形成するクロム系材料に窒素を含有させると、上述の酸素を含有させる場合ほど顕著ではないが、高バイアス条件のドライエッチング及び通常条件のドライエッチングのいずれの場合もエッチングレートが速くなる。しかし、同時にサイドエッチングも進行しやすくなる。クロム系材料に窒素を含有させた場合、膜厚方向のエッチング時間が短縮される度合いに比べ、サイドエッチングの進行しやすさが大きくなることを考慮すると、高バイアス条件のドライエッチングの場合、エッチングストッパー膜を形成するクロム系材料には窒素を含有させない方が望ましいといえる。

[0031] また、通常条件のドライエッチングの場合、クロム系材料に炭素を含有させると、クロムのみからなる膜の場合よりもエッチングレートがわずかに遅くなる。しかし、クロム系材料に炭素を含有させると、クロムのみからなる膜の場合よりも物理的作用によるドライエッチングに対する耐性が低くなる。このため、物理的作用によるドライエッチングの傾向が大きい高バイアス条件のドライエッチングの場合には、クロム系材料に炭素を含有させると、クロムのみからなる膜の場合よりもエッチングレートが速くなる。また、クロム系材料に炭素を含有させると、サイドエッチングを促進する酸素ラジカルを消費するため、酸素や窒素を含有させる場合に比べてサイドエッチングが進行しにくい。これらを考慮すると、高バイアス条件のドライエッチングの場合、エッチングストッパー膜を形成するクロム系材料には炭素を含有させる必要がある。

[0032] クロム系材料に窒素を含有させた場合と炭素を含有させた場合とでは上記のような大きな相違が生じるのは、Cr-N結合とCr-C結合との間の相違に起因する。Cr-N結合は結合エネルギーが低く、結合の解離がし易い

傾向があるため、プラズマ状態の塩素と酸素が接触すると、C r - N 結合が解離して低沸点の塩化クロミルを形成し易い。他方、C r - C 結合は結合エネルギーが高く、結合の解離がし難い傾向があるため、プラズマ状態の塩素と酸素が接触しても、C r - C 結合が解離して低沸点の塩化クロミルを形成し難い。

[0033] 高バイアス条件のドライエッチングは、前記のように、物理的作用によるドライエッチングの傾向が大きく、この物理的作用によるドライエッチングでは、イオン衝撃によって薄膜中の各元素がはじき飛ばされて、その際に各元素間の結合が断ち切られた状態になる。このため、元素間の結合エネルギーの高さの相違によって生じる塩化クロミルの形成し易さの差は、化学反応によるドライエッチングの場合に比べて小さい。前述のように、物理的作用によるドライエッチングは、膜厚方向のエッチングに対して大きく寄与する反面、パターンの側壁方向へのエッチングへはあまり寄与しない。従って、クロム系材料で形成するエッチングストッパー膜の膜厚方向への高バイアス条件のドライエッチングでは、C r - N 結合とC r - C 結合との間でのエッチングの進行の程度の差は小さい。

[0034] これに対し、パターンの側壁方向に進行するサイドエッチングでは、化学反応によるドライエッチングの傾向が高いため、エッチングストッパー膜を形成するクロム系材料中のC r - N 結合の存在比率が高いとサイドエッチングが進行しやすい。他方、エッチングストッパー膜を形成するクロム系材料中のC r - C 結合の存在比率が高いとサイドエッチングが進行し難いことになる。

[0035] 本発明者は、これらのことを総合的に考慮し、さらには薄膜の深さ方向の化学結合状態を分析することにも着目して検討した。その結果、上記課題を解決するため、透光性基板上にエッチングストッパー膜及びパターン形成用薄膜（例えば遮光膜）がこの順に積層した構造を備え、上記パターン形成用薄膜はケイ素及びタンタルから選ばれる1以上の元素を含有する材料からなるマスクブランクであって、転写パターンが形成された上記パターン形成用

薄膜をマスクとし、例えば高バイアス条件のドライエッチングでパターンニングされる上記エッチングストッパー膜は、クロム、酸素及び炭素を含有する材料からなり、このエッチングストッパー膜は、クロム含有量が50原子%以上であり、このエッチングストッパー膜は、X線光電子分光法で分析して得られるN 1 s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り、このエッチングストッパー膜は、X線光電子分光法で分析して得られるC 1 sのナロースペクトルが285 eV以下の結合エネルギーで最大ピークを有するものであることがよいとの結論に至り、本発明を完成するに至った。

[0036] 以下、実施形態に基づいて本発明を詳細に説明する。

[第1の実施形態]

図1は、本発明に係るマスクブランクの第1の実施形態を示す断面概略図である。

図1に示されるとおり、本発明の第1の実施形態に係るマスクブランク10は、透光性基板1上に、エッチングストッパー膜2、及びパターン形成用薄膜である遮光膜3がこの順に積層され、さらにこの遮光膜3上にハードマスク膜4を備える構造のバイナリマスクブランクである。

[0037] ここで、上記マスクブランク10における透光性基板1としては、半導体デバイス製造用の転写用マスクに用いられる基板であれば特に限定されない。透光性基板1は、半導体デバイス製造の際の半導体基板上へのパターン露光転写に使用する露光波長に対して透明性を有する材料であれば特に制限されず、合成石英基板や、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）が用いられる。この中でも合成石英基板は、微細パターン形成に有効なArFエキシマレーザー（波長193 nm）又はそれよりも短波長の領域で透明性が高いので、特に好ましく用いられる。

[0038] 上記エッチングストッパー膜2は、直上の遮光膜3とエッチング選択性の高い素材であることが必要である。本発明では、エッチングストッパー膜2の素材にクロム系材料を選択することにより、ケイ素系材料またはタンタル

系材料からなる遮光膜 3 との間で高いエッチング選択性を確保することができる。

[0039] 次に、本発明における上記エッチングストッパー膜 2 の構成をさらに詳しく説明する。

上記エッチングストッパー膜 2 は、クロム (Cr)、酸素 (O) 及び炭素 (C) を含有する材料からなる。

このエッチングストッパー膜 2 は組成がほぼ一定であり、具体的には厚さ方向における各構成元素の含有量の差がいずれも 10 原子%未満であることが好ましい。

[0040] また、本発明において、上記エッチングストッパー膜 2 は、クロム含有量が 50 原子%以上である。クロム含有量が 50 原子%以上であれば、転写パターンが形成された上記遮光膜 3 をマスクとし、このエッチングストッパー膜 2 を高バイアス条件のドライエッチングでパターニングするときに生じるサイドエッチングを抑制することができる。

[0041] また、上記エッチングストッパー膜 2 は、クロム含有量が 80 原子%以下であることが好ましい。クロム含有量が 80 原子%よりも多いと、エッチングストッパー膜 2 を高バイアス条件のドライエッチングでパターニングするときのエッチングレートが大幅に低下してしまう。従って、エッチングストッパー膜 2 を高バイアス条件のドライエッチングでパターニングするときのエッチングレートを十分に確保するためには、上記のとおり、エッチングストッパー膜 2 は、クロム含有量が 80 原子%以下であることが好ましい。

[0042] また、本発明において、上記エッチングストッパー膜 2 は、X線光電子分光法 (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) 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値以下である。

この N 1s のナロースペクトルのピークが存在すると、上記エッチングストッパー膜 2 を形成するクロム系材料中に Cr-N 結合が所定比率以上存在することになる。上記エッチングストッパー膜 2 を形成する材料中に Cr-N 結合が所定比率以上存在すると、エッチングストッパー膜 2 を高バイアス

条件のドライエッチングでパターニングするときのサイドエッチングの進行を抑制することが困難となる。本発明では、上記エッチングストッパー膜2における窒素（N）の含有量は検出限界値以下であることが望ましい。

[0043] また、本発明においては、上記エッチングストッパー膜2は、X線光電子分光法で分析して得られるC r 2 pのナロースペクトルが5 7 4 e V以下の結合エネルギーで最大ピークを有する。

クロム系材料において、C r 2 pのナロースペクトルが5 7 4 e Vよりも高い結合エネルギーで最大ピークを有している状態、すなわちケミカルシフトしている状態である場合、他の原子（特に窒素）と結合しているクロム原子の存在比率が高い状態であることを示している。このようなクロム系材料は、パターンの側壁方向へのエッチングに寄与する化学反応によるドライエッチングに対する耐性が低い傾向があるため、サイドエッチングの進行を抑制することが困難である。これに対し、本発明のように上記エッチングストッパー膜2が、X線光電子分光法で分析して得られるC r 2 pのナロースペクトルが5 7 4 e V以下の結合エネルギーで最大ピークを有するクロム系材料で形成されている場合、このようなエッチングストッパー膜2を高バイアス条件のドライエッチングでパターニングするときのサイドエッチングの進行を抑制することができる。

[0044] また、本発明において、上記エッチングストッパー膜2における炭素の含有量C c [原子%] を、クロム、炭素及び酸素の合計含有量C t [原子%] で除した比率C c / C t は、0. 1 以上であることが好ましく、より好ましくは、0. 1 4 以上である。本発明において、上記エッチングストッパー膜2は、クロム、酸素及び炭素を含有する材料からなり、エッチングストッパー膜2中のクロムは、C r - O結合の形態、C r - C結合の形態、酸素及び炭素のいずれとも結合していない形態のいずれかの形態で存在するものが大勢となっている。従って、炭素の含有量C c [原子%] を、クロム、炭素及び酸素の合計含有量C t [原子%] で除した比率C c / C t が高いクロム系材料は、材料中のC r - C結合の存在比率が高く、このようなクロム系材料

を高バイアス条件のドライエッチングでパターニングしたときのサイドエッチングの進行を抑制することができる。

[0045] 上記のとおり、エッチングストッパー膜2は、クロム、酸素及び炭素を含有する材料からなるが、これらクロム、酸素及び炭素の合計含有量が95原子%以上であることが好ましく、より好ましくは98原子%以上である。上記エッチングストッパー膜2は、例えば成膜時に混入することが不可避な不純物を除き、上記のクロム、酸素及び炭素で構成されていることが特に好ましい。ここでいう混入することが不可避な不純物とは、エッチングストッパー膜2をスパッタリング法で成膜するときのスパッタリングガスに含まれる例えばアルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、水素等の元素である。

[0046] 本発明においては、上記エッチングストッパー膜2は、酸素含有量が10原子%以上35原子%以下であることが好ましい。エッチングストッパー膜2を形成するクロム系材料中にこのような範囲の含有量で酸素を含有することにより、高バイアス条件のドライエッチングの場合のエッチングレートが大幅に速くなり、膜厚方向のエッチング時間を大幅に短縮することができる。

[0047] また、上記エッチングストッパー膜2は、炭素含有量が10原子%以上20原子%以下であることが好ましい。エッチングストッパー膜2を形成するクロム系材料中にこのような範囲の含有量で炭素を含有することにより、高バイアス条件のドライエッチングの場合のエッチングレートを速めるとともに、サイドエッチングの進行を抑制することができる。

[0048] また、上記エッチングストッパー膜2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好ましい。Si2pのナロースペクトルのピークが存在すると、エッチングストッパー膜2を形成する材料中に、未結合のケイ素や、他の原子と結合したケイ素が所定比率以上存在することになる。このような材料は、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスによるドライエッチングに対するエッチング

レートが低下する傾向があるため好ましくない。従って、上記エッチングストッパー膜 2 は、ケイ素の含有量が 1 原子%以下であることが好ましく、検出限界値以下であることが望ましい。

[0049] 上記エッチングストッパー膜 2 を形成する方法については、特に制約されないが、なかでもスパッタリング成膜法が好ましく挙げられる。スパッタリング成膜法によると、均一で膜厚の一定な膜を形成することができるので好適である。上記エッチングストッパー膜 2 の形成には導電性の高いターゲットを用いるため、成膜速度が比較的速い DC スパッタリングを用いることがより好ましい。

[0050] 上記エッチングストッパー膜 2 の膜厚は、特に制約されないが、例えば 3 nm 以上 20 nm 以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは 3.5 nm 以上 15 nm 以下である。

[0051] 次に、上記遮光膜 3 について説明する。本実施形態において、上記遮光膜 3 は、ケイ素及びタンタルから選ばれる 1 以上の元素を含有する材料からなる。

本発明では、上記遮光膜 3 の素材にケイ素系材料やタンタル系材料を選択することにより、上述のクロム系材料からなる上記エッチングストッパー膜 2 との間で高いエッチング選択性を確保することができる。

[0052] 上記遮光膜 3 を形成する、ケイ素及びタンタルから選ばれる 1 以上の元素を含有する材料としては、本発明では以下の材料が挙げられる。

ケイ素を含有する材料としては、ケイ素及び窒素からなる材料、またはこの材料に半金属元素及び非金属元素から選ばれる 1 以上の元素を含有する材料が挙げられる。この場合の半金属元素は、ホウ素、ゲルマニウム、アンチモン及びテルルから選ばれる 1 以上の元素であると好ましい。また、この場合の非金属元素には、狭義の非金属元素（窒素、炭素、酸素、リン、硫黄、セレン）、ハロゲン、及び貴ガスが含まれる。

[0053] また、このほかの遮光膜 3 に好適なケイ素を含有する材料としては、ケイ素及び遷移金属に、酸素、窒素、炭素、ホウ素及び水素から選ばれる 1 以上

の元素を含有する材料が挙げられる。この場合の遷移金属としては、例えば、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、チタン（Ti）、タンタル（Ta）、ジルコニウム（Zr）、ハフニウム（Hf）、ニオブ（Nb）、バナジウム（V）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、ルテニウム（Ru）、スズ（Sn）、クロム（Cr）などが挙げられる。このようなケイ素と遷移金属を含有する材料は遮光性能が高く、遮光膜3の厚さを薄くすることが可能となる。

[0054] また、タンタルを含有する材料としては、タンタル金属のほか、タンタルに窒素、酸素、ホウ素及び炭素から選ばれる1以上の元素を含有する材料が用いられ、具体的には、例えば、Ta、Ta₂N₃O₅、Ta₂O₅、Ta₂ON₃O₅、Ta₂BN₃O₅、Ta₂BO₅、Ta₂BON₃O₅、Ta₂CN₃O₅、Ta₂CO₅、Ta₂CON₃O₅、Ta₂BCN₃O₅、Ta₂BOCN₃O₅などが好ましく挙げられる。

[0055] 上記遮光膜3を形成する方法についても特に制約されないが、なかでもスパッタリング成膜法が好ましく挙げられる。スパッタリング成膜法によると、均一で膜厚の一定な膜を形成することができるので好適である。遮光膜3がケイ素及び窒素からなる材料、またはこの材料に半金属元素及び非金属元素から選ばれる1以上の元素を含有する材料で形成される場合、ターゲットの導電性が低いため、RF（Radio Frequency）スパッタリングやイオンビームスパッタリングを用いて成膜することが好ましい。一方、遮光膜3が、ケイ素及び遷移金属に、酸素、窒素、炭素、ホウ素及び水素から選ばれる1以上の元素を含有する材料あるいはタンタルを含有する材料で形成される場合、ターゲットの導電性が比較的高いため、成膜速度が比較的速いDCスパッタリングを用いて成膜することが好ましい。

[0056] 上記遮光膜3は、単層構造でも、積層構造でもよい。例えば、遮光層と表面反射防止層の2層構造や、さらに裏面反射防止層を加えた3層構造とすることができる。

[0057] 上記遮光膜3は、所定の遮光性を確保することが求められ、例えば微細パターン形成に有効なArFエキシマレーザー（波長193nm）の露光光に

対する光学濃度（OD）が2.8以上であることが求められ、3.0以上であるとより好ましい。

[0058] また、上記遮光膜3の膜厚は特に制約されないが、バイナリマスクブランクにおいて微細パターンを精度良く形成できるためには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。他方、遮光膜3は、上記のとおり所定の遮光性（光学濃度）を確保することが求められることから、上記遮光膜3の膜厚は、30nm以上であることが好ましく、40nm以上であることがより好ましい。

[0059] また、本実施形態のように、マスクブランク10の表面に形成するレジスト膜の薄膜化を目的として、上記遮光膜3上に、この遮光膜3とはエッチング選択性を有する材料からなるハードマスク膜（「エッチングマスク膜」と呼ばれることもある。）4を設けることが好ましい。

[0060] このハードマスク膜4は、ドライエッチングで遮光膜3にパターンを形成する際のエッチングマスクとして機能するため、ハードマスク膜4の材料は、遮光膜3のドライエッチング環境に対して十分な耐性を有する材料で形成する必要がある。ケイ素系材料またはタンタル系材料からなる遮光膜3のドライエッチングには、通常、フッ素系ガスがエッチングガスとして用いられる。このため、ハードマスク膜4の材料としては、このフッ素系ガスのドライエッチングに対し、遮光膜3との間で十分なエッチング選択性を有するクロムを含有するクロム系材料を用いることが好適である。

[0061] 上記ハードマスク膜4を形成するクロム系材料としては、例えば、クロムに、酸素、炭素、窒素、水素、及びホウ素などの元素から選ばれる1種以上の元素を添加したクロム化合物などが挙げられる。このハードマスク膜4は、マスクブランク10の表面に形成されたレジスト膜のパターンをマスクとし、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングによりパターンニングされるので、この塩素系ガスと酸素ガスとの混合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速いことが好ましい。この観点からは、上記ハードマスク膜4は少なくともクロム及び酸素を含有する材料か

らなることが好ましい。なお、ハードマスク膜4は、エッチングストッパー膜2と同じ材料を用いた単層膜とするとより好ましい。この場合、ハードマスク膜4の透光性基板1側とは反対側の表面及びその近傍の領域は、酸化の進行が避け難いため、酸素含有量が増加した組成傾斜部を有する単層膜となる。

[0062] 上記ハードマスク膜4を形成する方法については特に制約されないが、なかでもスパッタリング成膜法が好ましく挙げられる。スパッタリング成膜法によると、均一で膜厚の一定な膜を形成することができるので好適である。上記ハードマスク膜4の形成には導電性の高いターゲットを用いるため、成膜速度が比較的速いDCスパッタリングを用いることがより好ましい。

[0063] 上記ハードマスク膜4の膜厚は特に制約されないが、このハードマスク膜4は、フッ素系ガスを用いたドライエッチングにより、直下の遮光膜3をパターンニングするときのエッチングマスクとして機能するものであるため、少なくとも直下の遮光膜3のエッチングが完了する前に消失しない程度の膜厚が必要である。一方、ハードマスク膜4の膜厚が厚すぎると、直上のレジスト膜パターンを薄膜化することが困難である。このような観点から、上記ハードマスク膜4の膜厚は、例えば3nm以上15nm以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは3.5nm以上10nm以下である。

[0064] また、図1には示されていないが、以上の構成のマスクブランク10の表面にレジスト膜を有する形態のものも本発明のマスクブランクに含まれる。

上記レジスト膜は有機材料からなるもので、電子線描画用のレジスト材料であると好ましく、特に化学増幅型のレジスト材料が好ましく用いられる。

上記レジスト膜は、通常、スピコート法等の塗布法によってマスクブランクの表面に形成される。このレジスト膜は、微細パターン形成の観点から、例えば200nm以下の膜厚とすることが好ましいが、上記ハードマスク膜4を備えることにより、レジスト膜をより薄膜化することができ、例えば100nm以下の膜厚とすることが可能である。

[0065] 以上説明した構成を有する本実施形態のマスクブランク10によれば、透

光性基板 1 上に、本発明の構成のクロム系材料からなるエッチングストッパー膜 2、ケイ素系材料またはタンタル系材料からなる遮光膜（パターン形成用薄膜） 3、及びハードマスク膜 4 がこの順に積層された構造のマスクブランクであって、転写パターンが形成された遮光膜 3 をマスクとし、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用い、高バイアス条件のドライエッチングでエッチングストッパー膜 2 をパターンニングした場合においても、エッチングストッパー膜 2 のパターン側壁に生じるサイドエッチング量を低減できる。これにより、エッチングストッパー膜 2 のパターンの細りによる転写パターンの倒れを抑制でき、微細な転写パターンを精度良く形成することが可能となる。

従って、本発明のマスクブランクは、微細なパターン（例えば寸法が 50 nm 以下の S R A F（Sub Resolution Assist Features）パターンなど）を高いパターン精度で形成することが要求される場合に特に好適である。

[0066] 本発明は、上記の本発明に係るマスクブランクから作製される転写用マスクの製造方法も提供する。

図 3 は、上述した第 1 の実施形態のマスクブランクを用いた転写用マスクの製造工程を示す断面概略図である。

[0067] マスクブランク 10 の表面に、例えばスピンコート法で電子線描画用のレジスト膜を所定の膜厚で形成する。このレジスト膜に対して、所定のパターンを電子線描画し、描画後、現像することにより、所定のレジスト膜パターン 6 a を形成する（図 3（a）参照）。このレジスト膜パターン 6 a は、最終的な転写パターンとなる遮光膜 3 に形成されるべき所望のデバイスパターンを有する。

[0068] 次に、上記レジスト膜パターン 6 a をマスクとして、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、クロム系材料からなるハードマスク膜 4 に、ハードマスク膜パターン 4 a を形成する（図 3（b）参照）。

[0069] 次に、残存する上記レジスト膜パターン 6 a を除去した後、上記ハードマ

スク膜パターン 4 a 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により、ケイ素系材料またはタンタル系材料からなる遮光膜 3 に、遮光膜パターン 3 a を形成する（図 3（c）参照）。

[0070] 次に、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、上記ハードマスク膜パターン 4 a を除去するとともに、上記遮光膜パターン 3 a をマスクとして、本発明の構成のクロム系材料からなるエッチングストッパー膜 2 にパターン 2 a を形成する（図 3（d）参照）。本発明では、この場合、前述の高バイアス条件のドライエッチングを適用することが好ましい。

[0071] 本実施形態のマスクブランク 10 を用いることにより、上記エッチングストッパー膜 2 を塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングでパターニングする際のエッチングストッパー膜 2 のパターン側壁に生じるサイドエッチングを抑制できる。このことにより、エッチングストッパー膜 2 のパターン 2 a の細りによる転写パターン（上記遮光膜パターン 3 a）の倒れを抑制でき、微細な転写パターンであっても精度良く形成することが可能となる。

[0072] 以上のようにして、透光性基板 1 上に転写パターンとなる微細な遮光膜パターン 3 a を備えたバイナリ型の転写用マスク 20 が出来上がる（図 3（d）参照）。このように、本実施形態のマスクブランク 10 を用いることにより、高精度の微細な転写パターンが形成された転写用マスク 20 を製造することができる。

[0073] また、このような本実施形態のマスクブランクを使用して製造される転写用マスク 20 を用いて、リソグラフィー法により当該転写用マスクの転写パターンを半導体基板上のレジスト膜に露光転写する工程を備える半導体デバイスの製造方法によれば、パターン精度の優れたデバイスパターンが形成された高品質の半導体デバイスを製造することができる。

[0074] なお、上述の実施形態では、本発明をバイナリマスクブランクに適用し、さらにこの実施形態のバイナリマスクブランクを用いて製造されるバイナリ

型の転写用マスクについて説明したが、上述の実施形態のマスクブランク 10 と同様の構成のマスクブランクを用いて、例えば基板掘り込みタイプの位相シフトマスク（例えば、掘り込みレベンソン型位相シフトマスク、クロムレス位相シフトマスクなど）を製造することも可能である。すなわち、本実施形態のマスクブランクは、上記位相シフトマスク作製のマスクブランクとしても使用することができる。

[0075] [第 2 の実施形態]

図 2 は、本発明に係るマスクブランクの第 2 の実施形態を示す断面概略図である。

図 2 に示されるとおり、本発明の第 2 の実施形態に係るマスクブランク 30 は、透光性基板 1 上に、位相シフト膜 5、エッチングストッパー膜 2、ケイ素系材料またはタンタル系材料からなる遮光膜 3、及びクロム系材料からなるハードマスク膜 4 をこの順に積層した構造の位相シフト型マスクブランクである。

[0076] 本実施形態においても、上記エッチングストッパー膜 2 は本発明の構成を備えるものである。すなわち、本実施形態の上記エッチングストッパー膜 2 は、クロム、酸素及び炭素を含有する材料からなり、クロム含有量が 50 原子%以上であり、また、このエッチングストッパー膜 2 は、X線光電子分光法で分析して得られる N 1 s 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り、また、X線光電子分光法で分析して得られる C 1 s のナロースペクトルが 574 eV 以下の結合エネルギーで最大ピークを有するものである。本実施形態のエッチングストッパー膜 2 の詳細については、上述の第 1 の実施形態のエッチングストッパー膜の場合と同様であるので、ここでは重複説明を省略する。

[0077] また、本実施形態のマスクブランク 30 における上記透光性基板 1、上記遮光膜 3、及び上記ハードマスク膜 4 の詳細についても、上述の第 1 の実施形態の場合と同様であるので、ここでは重複説明を省略する。

[0078] なお、本実施形態のマスクブランク 30 における上記エッチングストッパ

一膜 2、上記遮光膜 3、及び上記ハードマスク膜 4 を形成する方法についても、第 1 の実施形態の場合と同様、スパッタリング成膜法が好適である。また、これらの各膜の膜厚についても第 1 の実施形態の場合と同様であるが、本実施形態においては、上記位相シフト膜 5、上記エッチングストッパー膜 2 及び上記遮光膜 3 の積層構造において、例えば ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）の露光光に対する光学濃度（OD）が 2.8 以上であることが求められ、3.0 以上であるとより好ましい。

[0079] また、上記位相シフト膜 5 は、ケイ素を含有する材料から形成されるが、本実施形態に適用される上記位相シフト膜 5 の構成は特に限定される必要はなく、例えばこれまで使用されている位相シフトマスクにおける位相シフト膜の構成を適用することができる。

上記位相シフト膜 5 は、例えばケイ素を含有する材料、遷移金属とケイ素を含有する材料のほか、膜の光学特性（光透過率、位相差など）、物性（エッチングレート、他の膜（層）との間のエッチング選択性など）等を改良するために、さらに窒素、酸素及び炭素のうち少なくとも 1 つの元素を含む材料で形成される。

[0080] 上記ケイ素を含有する材料としては、具体的には、ケイ素の窒化物、酸化物、炭化物、酸窒化物（酸化窒化物）、炭酸化物（炭化酸化物）、あるいは炭酸窒化物（炭化酸化窒化物）を含む材料が好適である。

また、上記遷移金属とケイ素を含有する材料としては、具体的には、遷移金属及びケイ素からなる遷移金属シリサイド、または遷移金属シリサイドの窒化物、酸化物、炭化物、酸窒化物、炭酸化物、あるいは炭酸窒化物を含む材料が好適である。遷移金属には、モリブデン、タンタル、タングステン、チタン、クロム、ハフニウム、ニッケル、バナジウム、ジルコニウム、ルテニウム、ロジウム、ニオブ等が適用可能である。この中でも特にモリブデンが好適である。

[0081] また、上記位相シフト膜 5 は、単層構造、あるいは、低透過率層と高透過率層とからなる積層構造のいずれにも適用することができる。

上記位相シフト膜5の好ましい膜厚は、材質によっても異なるが、特に位相シフト機能、光透過率の観点から適宜調整されることが望ましい。上記位相シフト膜5の膜厚は、通常は、例えば100nm以下、さらに好ましくは80nm以下の範囲である。上記位相シフト膜5を形成する方法についても特に制約されないが、スパッタリング成膜法が好ましく挙げられる。

[0082] また、図2には示されていないが、以上の構成のマスクブランク30の表面にレジスト膜を有する形態も本発明のマスクブランクに含まれる。このレジスト膜については、前述の第1の実施形態の場合と同様である。

[0083] 次に、第2の実施形態のマスクブランク30を用いた転写用マスクの製造方法について説明する。

図4は、上述した第2の実施形態のマスクブランク30を用いた転写用マスク（ハーフトーン型位相シフトマスク）の製造工程を示す断面概略図である。

[0084] まず、マスクブランク30の表面に、例えばスピコート法で電子線描画用のレジスト膜を所定の膜厚で形成する。このレジスト膜に対して、所定のパターンを電子線描画し、描画後、現像することにより、所定のレジスト膜パターン7aを形成する（図4（a）参照）。このレジスト膜パターン7aは最終的な転写パターンとなる位相シフト膜5に形成されるべき所望のデバイスパターンを有する。

[0085] 次に、上記レジスト膜パターン7aをマスクとして、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、クロム系材料からなるハードマスク膜4に、ハードマスク膜パターン4aを形成する（図4（b）参照）。

[0086] 次に、残存する上記レジスト膜パターン7aを除去した後、上記ハードマスク膜パターン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により、ケイ素系材料またはタンタル系材料からなる遮光膜3に、遮光膜パターン3aを形成する（図4（c）参照）。

[0087] 次に、上記の遮光膜パターン3aが形成されたマスクブランクの全面に上

記と同様のレジスト膜を形成し、このレジスト膜に対して、所定の遮光パターン（例えば遮光帯パターン）を描画し、描画後、現像することにより、上記ハードマスク膜4（ハードマスク膜パターン4 a）上に、所定の遮光パターンを有するレジスト膜パターン7 bを形成する（図4（d）参照）。

[0088] 次に、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、上記遮光膜3に形成された遮光膜パターン3 aをマスクとして、本発明の構成のクロム系材料からなるエッチングストッパー膜2にパターン2 aを形成するとともに、上記レジストパターン7 bをマスクとして、上記ハードマスク膜4に上記遮光パターンを有するパターン4 bを形成する（図4（e）参照）。本発明では、この場合、前述の高バイアス条件のドライエッチングを適用することが好ましい。

[0089] 次に、上記レジスト膜パターン7 bを除去した後、フッ素系ガスを用いたドライエッチングにより、上記エッチングストッパー膜2に形成されたパターン2 aをマスクとして、上記位相シフト膜5に位相シフト膜パターン5 aを形成するとともに、上記ハードマスク膜パターン4 bをマスクとして、上記遮光膜遮光パターン3 aの一部を除去して遮光膜パターン3 bを形成する（図4（f）参照）。

[0090] 次に、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、上記遮光パターンが形成された遮光膜パターン3 bをマスクとし、上記エッチングストッパー膜2（パターン2 a）に遮光パターンを有するパターン2 bを形成するとともに、残存する上記ハードマスク膜パターン4 bを除去する（図4（g）参照）。

以上のようにして、透光性基板1上に転写パターンとなる位相シフト膜の微細パターン5 a及び外周領域の遮光パターン（遮光帯パターン）を備えたハーフトーン型位相シフトマスク（転写用マスク）4 0が出来上がる（図4（g）参照）。

[0091] 本実施形態のマスクブランク3 0を用いることにより、上記遮光膜3に形成された遮光膜パターン3 aをマスクとし、上記エッチングストッパー膜2

を塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングでパターンニングする際（図4（e）の工程）のエッチングストッパー膜2のパターン側壁に生じるサイドエッチングを抑制できる。このことにより、エッチングストッパー膜2のパターン2aの細りによる上記遮光膜パターン3aの倒れを抑制でき、微細なパターンであっても精度良く形成することが可能となる。さらにこのエッチングストッパー膜2のパターン2aをマスクとして位相シフト膜5をパターンニングすることで（図4（f）の工程）、位相シフト膜5にも微細な転写パターンを精度良く形成することが可能となる。

[0092] このように、本実施形態のマスクブランク30を用いることにより、高精度の微細な転写パターンが形成された転写用マスク（ハーフトーン型位相シフトマスク）40を製造することができる。

また、このような本実施形態のマスクブランク30から製造される転写用マスク40を用いて、リソグラフィー法により当該転写用マスクの転写パターンを半導体基板上のレジスト膜に露光転写する工程を備える半導体デバイスの製造方法によれば、パターン精度の優れたデバイスパターンが形成された高品質の半導体デバイスを製造することができる。

実施例

[0093] 以下、実施例により、本発明の実施形態をさらに具体的に説明する。

（実施例1）

実施例1は、波長193nmのArFエキシマレーザーを露光光として用いる転写用マスク（バイナリマスク）の製造に使用するマスクブランク及び転写用マスクの製造に関するもので、前述の第1の実施形態に対応する実施例である。

実施例1に使用するマスクブランク10は、図1に示すような、透光性基板1上に、エッチングストッパー膜2、遮光膜3及びハードマスク膜4をこの順に積層した構造のものである。このマスクブランク10は、以下のようにして作製した。

[0094] 合成石英ガラスからなる透光性基板1（大きさ約152mm×152mm

×厚み約6.35mm)を準備した。この透光性基板1は、主表面及び端面が所定の表面粗さ(例えば主表面は二乗平均平行根粗さ R_q で0.2nm以下)に研磨されている。

[0095] まず、枚葉式DCスパッタリング装置内に、上記透光性基板1を設置し、クロムからなるターゲットを用い、アルゴン(Ar)と二酸化炭素(CO₂)とヘリウム(He)の混合ガス雰囲気中で、反応性スパッタリングを行うことにより、上記透光性基板1の主表面上に、クロム、酸素及び炭素を含有するCrOC膜からなるエッチングストッパー膜2を厚さ10nmで形成した。

[0096] 次に、枚葉式DCスパッタリング装置内に上記エッチングストッパー膜2を形成した透光性基板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=13原子%:87原子%)を用い、窒素(N₂)とアルゴン(Ar)の混合ガスをスパッタリングガスとし、DCスパッタリングにより、上記エッチングストッパー膜2の表面に接して、モリブデン、ケイ素及び窒素を含有するMoSiN膜(Mo:9.2原子%、Si:68.3原子%、N:22.5原子%)からなる遮光膜の下層を47nmの厚さで形成した。続いて、上記と同じMoSi混合ターゲットを用い、窒素(N₂)とアルゴン(Ar)の混合ガスによるDCスパッタリングにより、上記遮光膜の下層の上に、モリブデン、ケイ素及び窒素を含有するMoSiN膜(Mo:5.8原子%、Si:64.4原子%、N:27.7原子%)からなる遮光膜の上層を4nmの厚さで形成した。こうして、合計の厚さが51nmの二層構造のMoSi系の遮光膜3を形成した。形成したMoSi系遮光膜3の積層膜の光学濃度は、ArFエキシマレーザーの波長(193nm)において3.0以上であった。

[0097] 次に、枚葉式DCスパッタリング装置内に、上記エッチングストッパー膜2及び遮光膜3を形成した透光性基板1を設置し、クロムからなるターゲットを用い、アルゴン(Ar)と二酸化炭素(CO₂)とヘリウム(He)の混合ガスによるDCスパッタリングを、上記エッチングストッパー膜2を形成

するときと同じ成膜条件で行うことにより、上記遮光膜 3 の表面に、クロム、酸素及び炭素を含有する CrO₂ 膜からなるハードマスク膜 4 を厚さ 10 nm で形成した。

以上のようにして、実施例 1 のマスクブランク 10 を作製した。

[0098] 別の透光性基板の主表面上に上記と同じ条件で上記エッチングストッパー膜 2 のみを形成したものを準備した。このエッチングストッパー膜 2 に対し、X線光電子分光法（RBS（Rutherford Backscattering Spectrometry）補正有り）で分析を行った。この結果、上記エッチングストッパー膜 2 における各構成元素の含有量は、平均値で Cr : 71 原子%、O : 15 原子%、C : 14 原子%であることが確認できた。さらに、上記エッチングストッパー膜 2 の厚さ方向における各構成元素の含有量の差がいずれも 3 原子%以下（ただし、分析結果が大気の影響を受けるエッチングストッパー膜 2 の表面近傍の領域を除く。）であり、厚さ方向の組成傾斜は実質的に無いことが確認できた。また、同様に、別の透光性基板の主表面上に上記と同じ条件でハードマスク膜 4 のみを形成したものを準備した。このハードマスク膜 4 に対し、X線光電子分光法（RBS 補正有り）で分析を行ったところ、エッチングストッパー膜 2 の場合と同様の組成であることが確認できた。

[0099] 別の透光性基板 1 上に形成されたこの実施例 1 のエッチングストッパー膜 2 に対して X線光電子分光法で分析を行うことによって得られた、Cr 2p ナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果を図 6 に、O 1s ナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果を図 7 に、N 1s ナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果を図 8 に、C 1s ナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果を図 9 に、Si 2p ナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果を図 10 に、それぞれ示す。

[0100] 上記エッチングストッパー膜 2 に対する X線光電子分光法による分析では、まずエッチングストッパー膜 2 の表面に向かって X線を照射してエッチングストッパー膜 2 から放出される光電子のエネルギー分布を測定し、次いで Ar ガススパッタリングでエッチングストッパー膜 2 を所定時間だけ掘り込

み、掘り込んだ領域のエッチングストッパー膜2の表面に対してX線を照射してエッチングストッパー膜2から放出される光電子のエネルギー分布を測定するというステップを繰返すことで、エッチングストッパー膜2の膜厚方向の分析を行う。なお、本実施例1では、このX線光電子分光法での分析は、X線源に単色化Al（1486.6 eV）を用い、光電子の検出領域は100 μmφ、検出深さが約4～5 nm（取り出し角45 deg）の条件で行った（以降の実施例及び比較例においても同様である。）。

[0101] また、図6～図10における各深さ方向化学結合状態分析では、エッチングストッパー膜2の最表面から1.60 minだけArガススパッタリングで掘り込んだ後におけるエッチングストッパー膜2の膜厚方向の位置での分析結果が各図中の「1.60 min」のプロットにそれぞれ示されている。

[0102] なお、エッチングストッパー膜2の最表面から1.60 minだけArガススパッタリングで掘り込んだ後におけるエッチングストッパー膜2の膜厚方向の位置は、表面から約6 nmの深さの位置であり、「1.60 min」のプロットは、その深さの位置における測定結果である。

[0103] また、図6～図10の各ナロースペクトルにおける縦軸のスケールは同じではない。図8のN1sナロースペクトルと図10のSi2pナロースペクトルは、図6、図7及び図9の各ナロースペクトルに比べて縦軸のスケールを大きく拡大している。従って、図8のN1sナロースペクトルと図10のSi2pナロースペクトルにおける振動の波は、ピークの存在が表れているのではなく、ノイズが表れているだけである。

[0104] 図6のCr2pナロースペクトルの結果から、上記実施例1のエッチングストッパー膜2は、結合エネルギーが574 eVで最大ピークを有していることがわかる。この結果は、上記エッチングストッパー膜2では、酸素等の原子と未結合のクロム原子が一定比率以上存在していることを意味している。

[0105] 図7のO1sナロースペクトルの結果から、上記実施例1のエッチングストッパー膜2は、結合エネルギーが約530 eVで最大ピークを有している

ことがわかる。この結果は、上記エッチングストッパー膜2では、C r - O結合が一定比率以上存在していることを意味している。

[0106] 図8のN 1 sナロースペクトルの結果から、上記実施例1のエッチングストッパー膜2は、最大ピークが検出下限値以下であることがわかる。この結果は、上記エッチングストッパー膜2では、C r - N結合を含め、窒素と結合した原子が検出されなかったことを意味している。

[0107] 図9のC 1 sナロースペクトルの結果から、上記実施例1のエッチングストッパー膜2は、結合エネルギーが282 eV~283 eVで最大ピークを有していることがわかる。この結果は、上記エッチングストッパー膜2では、C r - C結合が一定比率以上存在していることを意味している。

[0108] 図10のS i 2 pナロースペクトルの結果から、上記実施例1のエッチングストッパー膜2は、最大ピークが検出下限値以下であることがわかる。この結果は、上記エッチングストッパー膜2では、C r - S i結合を含め、ケイ素と結合した原子が検出されなかったことを意味している。

[0109] 次に、上記マスクブランク10を用いて、前述の図3に示される製造工程に従って、転写用マスク（バイナリマスク）を製造した。なお、以下の符号は図3中の符号と対応している。

まず、上記マスクブランク10の上面に、スピン塗布法によって、電子線描画用の化学増幅型レジスト（富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製 PRL009）を塗布し、所定のベーク処理を行って、膜厚80 nmのレジスト膜を形成した。次に、電子線描画機を用いて、上記レジスト膜に対して所定のデバイスパターン（遮光膜3に形成すべき転写パターンに対応するパターン）を描画した後、レジスト膜を現像してレジスト膜パターン6aを形成した（図3（a）参照）。なお、このレジスト膜パターン6aは、線幅50 nmのSRAFパターンを含むものとした。

[0110] 次に、上記レジスト膜パターン6aをマスクとし、前述の高バイアス条件のドライエッチングでハードマスク膜4のドライエッチングを行い、ハードマスク膜パターン4aを形成した（図3（b）参照）。エッチングガスとし

ては塩素ガス (Cl_2) と酸素ガス (O_2) との混合ガス ($\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 13 : 1$ (流量比)) を用い、バイアス電圧を印加した時の電力が50Wの高バイアスでドライエッチングを行った。

[0111] 次に、上記レジスト膜パターン6aを除去した後、上記ハードマスク膜パターン4aをマスクとし、MoSi系の二層構造の遮光膜3のドライエッチングを連続して行い、遮光膜パターン3aを形成した(図3(c)参照)。エッチングガスとしてはフッ素系ガス(SF_6)を用いた。

[0112] 次に、前述の高バイアス条件のドライエッチングにより、上記遮光膜パターン3aをマスクとして、エッチングストッパー膜2のエッチングを行い、エッチングストッパー膜2にパターン2aを形成するとともに、上記ハードマスク膜パターン4aを除去した(図3(d)参照)。エッチングガスとしては塩素ガス(Cl_2) と酸素ガス(O_2) との混合ガス ($\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 13 : 1$ (流量比)) を用い、バイアス電圧を印加した時の電力が50Wの高バイアスでドライエッチングを行った。

このようにして、透光性基板1上にエッチングストッパー膜のパターン2a及び遮光膜パターン3aの積層からなる転写パターンを備えた転写用マスク(バイナリマスク)20を完成した(図3(d)参照)。

[0113] 上記と同様の手順で、実施例1の転写用マスク20を別に製造し、SRAFパターンが形成されている領域の断面STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) 像を取得し、遮光膜パターン3a及びエッチングストッパー膜のパターン2aのそれぞれのライン幅の測長を行った。

[0114] そして、上記遮光膜パターン3aのライン幅と上記エッチングストッパー膜のパターン2aのライン幅との間の変化量であるエッチングバイアスを算出した。その結果、エッチングバイアスは6nm程度であり、従来のクロム系材料膜に対するドライエッチングの場合よりも大幅に小さい値であった。

[0115] このことは、上記遮光膜パターン3aをマスクとし、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用い、高バイアス条件のドライエッチングでエッチングストッパー膜2をパターンニングした場合においても、エッチングストッパー膜

2のパターン側壁に生じるサイドエッチングを抑制できることを示している。また、このことにより、エッチングストッパー膜2のパターン2aの細りによる上記遮光膜パターン3aの倒れを抑制でき、例えばライン幅50nm以下のSRAFパターンのような微細なパターンを有する転写パターンであっても精度良く形成できることを示している。

[0116] 得られた上記転写用マスク20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結果、パターンの倒れは無く、設計値から許容範囲内で微細パターンが形成されていることが確認できた。

以上のように、本実施例1のマスクブランクを用いることにより、高精度の微細な転写パターンが形成された転写用マスク20を製造することができる。

[0117] さらに、この転写用マスク20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露光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で得られた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。以上のことから、本実施例1のマスクブランクから製造された転写用マスク20は、露光装置にセットしてArFエキシマレーザの露光光による露光転写を行うと、半導体デバイス上のレジスト膜に対して高精度で露光転写を行うことができるといえる。

[0118] (実施例2)

実施例2のマスクブランク10は、エッチングストッパー膜2以外については、実施例1と同様にして作製した。実施例2におけるエッチングストッパー膜2は、以下のように実施例1のエッチングストッパー膜2とは成膜条件を変更して形成した。

[0119] 具体的には、枚葉式DCスパッタリング装置内に、上記実施例1と同じ透光性基板1を設置し、クロムからなるターゲットを用い、アルゴン (Ar) と二酸化炭素 (CO₂) とヘリウム (He) の混合ガス雰囲気中で、反応性スパッタリングを行うことにより、上記透光性基板1の主表面上に、クロム、

酸素及び炭素を含有するC r O C膜からなるエッチングストッパー膜2を厚さ10nmで形成した。

次に、上記エッチングストッパー膜2の上に、実施例1と同じ条件でMoSi系遮光膜3を形成した。

[0120] 次に、枚葉式DCスパッタリング装置内に、上記エッチングストッパー膜2と遮光膜3を形成した透光性基板1を設置し、クロムからなるターゲットを用い、アルゴン(Ar)と二酸化炭素(CO₂)とヘリウム(He)の混合ガスによるDCスパッタリングを、この実施例2のエッチングストッパー膜2を形成するときと同じ成膜条件で行うことにより、上記遮光膜3の表面に、クロム、酸素及び炭素を含有するC r O C膜からなるハードマスク膜4を厚さ10nmで形成した。

以上のようにして、実施例2のマスクブランク10を作製した。

[0121] 次に、別の透光性基板の主表面上に上記と同じ条件で上記実施例2のエッチングストッパー膜2のみを形成したものを準備した。この実施例2のエッチングストッパー膜2に対し、X線光電子分光法(RBS補正有り)で分析を行った。この結果、上記エッチングストッパー膜2における各構成元素の含有量は、平均値でCr:55原子%、O:30原子%、C:15原子%であることが確認できた。さらに、上記エッチングストッパー膜2の厚さ方向における各構成元素の含有量の差がいずれも3原子%以下(ただし、分析結果が大気の影響を受けるエッチングストッパー膜2の表面近傍の領域を除く。)であり、厚さ方向の組成傾斜は実質的に無いことが確認できた。また、同様に、別の透光性基板の主表面上に上記と同じ条件でハードマスク膜4のみを形成したものを準備した。このハードマスク膜4に対し、X線光電子分光法(RBS補正有り)で分析を行ったところ、エッチングストッパー膜2の場合と同様の組成であることが確認できた。

[0122] 実施例1の場合と同様に、別の透光性基板1上に形成されたこの実施例2におけるエッチングストッパー膜2に対するX線光電子分光法での分析を行うことによって得られた、Cr2pナロースペクトルの深さ方向化学結合状

態分析の結果を図 1 1 に、O 1 s ナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果を図 1 2 に、N 1 s ナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果を図 1 3 に、C 1 s ナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果を図 1 4 に、S i 2 p ナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果を図 1 5 に、それぞれ示す。

[0123] なお、図 1 1 ～図 1 5 における各深さ方向化学結合状態分析では、エッチングストッパー膜 2 の最表面から 1. 6 0 m i n だけ A r ガススパッタリングで掘り込んだ後におけるエッチングストッパー膜 2 の膜厚方向の位置（最表面から約 6 n m の深さの位置）での分析結果が各図中の「1. 6 0 m i n」のプロットにそれぞれ示されている。

[0124] また、図 1 1 ～図 1 5 の各ナロースペクトルにおける縦軸のスケールは同じではない。図 1 3 の N 1 s ナロースペクトルと図 1 5 の S i 2 p ナロースペクトルは、図 1 1、図 1 2 及び図 1 4 の各ナロースペクトルに比べて縦軸のスケールを大きく拡大している。従って、図 1 3 の N 1 s ナロースペクトルと図 1 5 の S i 2 p ナロースペクトルにおける振動の波は、ピークの存在が表れているのではなく、ノイズが表れているだけである。

[0125] 図 1 1 の C r 2 p ナロースペクトルの結果から、上記実施例 2 のエッチングストッパー膜 2 は、結合エネルギーが 5 7 4 e V で最大ピークを有していることがわかる。この結果は、上記エッチングストッパー膜 2 では、酸素等の原子と未結合のクロム原子が一定比率以上存在していることを意味している。

[0126] 図 1 2 の O 1 s ナロースペクトルの結果から、上記実施例 2 のエッチングストッパー膜 2 は、結合エネルギーが約 5 3 0 e V で最大ピークを有していることがわかる。この結果は、上記エッチングストッパー膜 2 では、C r - O 結合が一定比率以上存在していることを意味している。

[0127] 図 1 3 の N 1 s ナロースペクトルの結果から、上記実施例 2 のエッチングストッパー膜 2 は、最大ピークが検出下限値以下であることがわかる。この結果は、上記エッチングストッパー膜 2 では、C r - N 結合を含め、窒素と

結合した原子が検出されなかったことを意味している。

[0128] 図14のC 1 sナロースペクトルの結果から、上記実施例2のエッチングストッパー膜2は、結合エネルギーが282 eV～283 eVで最大ピークを有していることがわかる。この結果は、上記エッチングストッパー膜2では、C r－C結合が一定比率以上存在していることを意味している。

[0129] 図15のS i 2 pナロースペクトルの結果から、上記実施例2のエッチングストッパー膜2は、最大ピークが検出下限値以下であることがわかる。この結果は、上記エッチングストッパー膜2では、C r－S i結合を含め、ケイ素と結合した原子が検出されなかったことを意味している。

[0130] 次に、この実施例2のマスキングブランク10を用いて、前述の実施例1と同様の製造工程に従って、透光性基板1上にエッチングストッパー膜2のパターン2a及び遮光膜パターン3aの積層からなる転写パターンを備える転写用マスク（バイナリマスク）20を製造した。

[0131] 実施例1と同様の手順で、上記実施例2の転写用マスク20を別に製造し、SRAFパターンが形成されている領域の断面STEM像を取得し、遮光膜パターン3a及びエッチングストッパー膜2のパターン2aのそれぞれのライン幅の測長を行った。

[0132] そして、上記遮光膜パターン3aのライン幅と上記エッチングストッパー膜2のパターン2aのライン幅との間の変化量であるエッチングバイアスを算出した結果、エッチングバイアスは10 nm程度であり、従来のクロム系材料膜に対するドライエッチングの場合よりも大幅に小さい値であった。

[0133] このことは、実施例2のマスキングブランクにおいても、上記遮光膜パターン3aをマスクとし、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用い、高バイアス条件のドライエッチングでエッチングストッパー膜2をパターンニングした場合において、エッチングストッパー膜2のパターン側壁に生じるサイドエッチングを抑制できる。このことにより、エッチングストッパー膜2のパターン2aの細りによる上記遮光膜パターン3aの倒れを抑制でき、例えばライン幅50 nm以下のSRAFパターンのような微細なパターンを有する転写

パターンであっても精度良く形成できることを示している。

[0134] 得られた実施例2の転写用マスク20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結果、パターンの倒れは無く、設計値から許容範囲内で微細パターンが形成されていることが確認できた。

以上のように、本実施例2のマスクブランクを用いることにより、高精度の微細な転写パターンが形成された転写用マスク20を製造することができる。

[0135] さらに、この実施例2の転写用マスク20に対し、実施例1と同様にA1MS193 (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露光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で得られた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。以上のことから、実施例2のマスクブランクから製造された転写用マスク20は、露光装置にセットしてArFエキシマレーザーの露光光による露光転写を行うと、半導体デバイス上のレジスト膜に対して高精度で露光転写を行うことができるといえる。

[0136] (実施例3)

実施例3は、波長193nmのArFエキシマレーザーを露光光として用いるハーフトーン型位相シフトマスク(転写用マスク)の製造に使用するマスクブランク及びハーフトーン型位相シフトマスク(転写用マスク)の製造に関するもので、前述の第2の実施形態に対応する実施例である。

本実施例3に使用するマスクブランク30は、図2に示すような、透光性基板1上に、位相シフト膜5、エッチングストッパー膜2、遮光膜3及びハードマスク膜4をこの順に積層した構造のものである。このマスクブランク30は、以下のようにして作製した。

[0137] 実施例1と同様にして準備した透光性基板1(合成石英基板)を枚葉式DCスパッタリング装置内に設置し、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) 及びヘリウム (He) の混合ガス (流量比 Ar : N₂ : He = 8 : 72 : 100、圧力 0.2 Pa) をスパッタリングガスとし、DCスパッタリングにより、上記透光性基板 1 の表面に、モリブデン、ケイ素及び窒素を含有する MoSiN 膜 (Mo : 4.1 原子%、Si : 35.6 原子%、N : 60.3 原子%) からなる位相シフト膜 5 を 69 nm の厚さで形成した。

[0138] 次に、スパッタリング装置から上記位相シフト膜 5 を形成した透光性基板 1 を取り出し、上記透光性基板上の位相シフト膜 5 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 5 に対し、位相シフト量測定装置を使用して ArF エキシマレーザの波長 (193 nm) における透過率と位相シフト量を測定した結果、透過率は 6.44%、位相シフト量は 174.3 度であった。

[0139] 次に、上記位相シフト膜 5 を形成した透光性基板を再びスパッタリング装置内に導入し、上記位相シフト膜 5 の上に、実施例 1 と同じ成膜条件で、実施例 1 の CrOC 膜からなるエッチングストッパー膜 2、二層構造の MoSi 系材料からなる遮光膜 3 (ただし、遮光膜 3 の下層は 35 nm の厚さで形成した。)、及び CrOC 膜からなるハードマスク膜 4 をこの順に形成した。

以上のようにして、実施例 3 のマスクブランク 30 を作製した。

[0140] 次に、上記マスクブランク 30 を用いて、前述の図 4 に示される製造工程に従って、ハーフトーン型位相シフトマスクを製造した。なお、以下の符号は図 4 中の符号と対応している。

まず、上記マスクブランク 30 の上面に、スピン塗布法によって、電子線描画用の化学増幅型レジスト (富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製 PRL009) を塗布し、所定のベーク処理を行って、膜厚 80 nm のレジスト膜を形成した。次に、電子線描画機を用いて、上記レジスト膜に対して所定のデバイスパターン (位相シフト膜 5 に形成すべき転写パターンに対応するパターン) を描画した後、レジスト膜を現像してレジスト膜パタ

ーン7 aを形成した（図4（a）参照）。なお、このレジスト膜パターン7 aは、線幅（50 nm）のSRAFパターンを含むものとした。

[0141] 次に、上記レジスト膜パターン7 aをマスクとし、前述の高バイアス条件のドライエッチングでハードマスク膜4のドライエッチングを行い、ハードマスク膜パターン4 aを形成した（図4（b）参照）。エッチングガスとしては塩素ガス（ Cl_2 ）と酸素ガス（ O_2 ）との混合ガス（ $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 13 : 1$ （流量比））を用い、バイアス電圧を印加した時の電力が50 Wの高バイアスでドライエッチングを行った。

[0142] 次に、残存する上記レジスト膜パターン7 aを除去した後、上記ハードマスク膜パターン4 a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り、MoSi系の二層構造の遮光膜3のドライエッチングを連続して行い、遮光膜パターン3 aを形成した（図4（c）参照）。エッチングガスとしてはフッ素系ガス（ SF_6 ）を用いた。

[0143] 次に、上記遮光膜パターン3 aが形成されたマスクブランクの全面に上記と同様のレジスト膜を形成し、このレジスト膜に対して、所定の遮光パターン（遮光帯パターン）を描画し、描画後、現像することにより、上記ハードマスク膜4（ハードマスク膜パターン4 a）上に、所定の遮光パターンを有するレジスト膜パターン7 bを形成した（図4（d）参照）。

[0144] 次に、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、上記遮光膜パターン3 aをマスクとして、本発明の構成のクロム系材料からなるエッチングストッパー膜2にパターン2 aを形成するとともに、上記レジスト膜パターン7 bをマスクとして、上記ハードマスク膜4に上記遮光パターンを有するパターン4 bを形成した（図4（e）参照）。エッチングガスとしては塩素ガス（ Cl_2 ）と酸素ガス（ O_2 ）との混合ガス（ $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 13 : 1$ （流量比））を用い、バイアス電圧を印加した時の電力が50 Wの高バイアスでドライエッチングを行った。

ドライエッチング終了後に、パターンの検査を行ったところ、上記遮光膜パターン3 aの倒れは生じていなかった。

[0145] 次に、上記レジスト膜パターン7bを除去した後、フッ素系ガスを用いたドライエッチングにより、上記エッチングストッパー膜2に形成されたパターン2aをマスクとして、位相シフト膜5に位相シフト膜パターン5aを形成するとともに、上記遮光パターンを有するハードマスク膜パターン4bをマスクとして、上記遮光膜パターン3aの一部を除去して遮光膜パターン3bを形成した（図4（f）参照）。エッチングガスとしてはフッ素系ガス（ SF_6 ）を用いた。

[0146] 次に、塩素ガス（ Cl_2 ）と酸素ガス（ O_2 ）との混合ガス（ $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ （流量比））を用いたドライエッチングにより、上記遮光パターンが形成された遮光膜パターン3bをマスクとし、上記エッチングストッパー膜2（パターン2a）に上記遮光パターンを有するパターン2bを形成するとともに、残存する上記ハードマスク膜パターン4bを除去した（図4（g）参照）。

[0147] 以上のようにして、透光性基板1上に転写パターンとなる位相シフト膜パターン5a及び外周領域の遮光パターン（遮光帯パターン）を備えたハーフトーン型位相シフトマスク（転写用マスク）40を完成した（図4（g）参照）。

得られた上記位相シフトマスク40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結果、設計値から許容範囲内で位相シフト膜の微細パターンが形成されていることが確認できた。

[0148] 実施例3のマスクブランク30を用いることにより、上記遮光膜3に形成された遮光膜パターン3aをマスクとし、上記エッチングストッパー膜2を塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングでパターンニングする際（図4（e）の工程）のエッチングストッパー膜2のパターン側壁に生じるサイドエッチングを抑制でき、エッチングストッパー膜2のパターン2aの細りによる上記遮光膜パターン3aの倒れを抑制できるため、微細な遮光膜パターン（転写パターン）であっても精度良く形成することができる。さらに、サイドエッチングによるパターン幅の細りの無いエッチングス

トッパ膜2のパターン2aをマスクとして位相シフト膜5をパターンニングすることで(図4(f)の工程)、位相シフト膜5にも微細な転写パターンを精度良く形成することができる。

[0149] さらに、この位相シフトマスク40に対し、実施例1と同様にA I M S 193 (C a r l Z e i s s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露光転写像のシミュレーションを行い、このシミュレーションで得られた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。従って、実施例3のマスクブランクから製造された位相シフトマスク40は、半導体デバイス上のレジスト膜に対して高精度で露光転写を行うことが可能である。

[0150] (実施例4)

実施例4は、実施例1のマスクブランク10と同様の構成のマスクブランクを用いた基板掘り込みタイプの位相シフトマスク(クロムレス位相シフトマスク)の製造に関するものであり、図5に示される製造工程に従って説明する。

本実施例4に使用するマスクブランクは、透光性基板1上に、エッチングストッパ膜2、遮光膜3及びハードマスク膜4をこの順に積層した構造のものであり、以下のようにして作製した。

[0151] 実施例1と同様にして準備した透光性基板1(合成石英基板)を枚葉式DCスパッタリング装置内に設置し、上記基板上に、実施例1と同じ成膜条件で、実施例1のCrOC膜からなるエッチングストッパ膜2を形成した。

次に、上記エッチングストッパ膜2上に、実施例1と同じ成膜条件で、MoSiN膜の下層31とMoSiN膜の上層32の二層構造のMoSi系遮光膜3を形成した。次いで、この遮光膜3上に、実施例1と同じ成膜条件で、CrOC膜からなるハードマスク膜4を形成した。

以上のようにして、実施例4のマスクブランクを作製した。

[0152] 次に、上記実施例4のマスクブランクを用いて、図5に示される製造工程に従って、位相シフトマスクを製造した。

まず、上記マスクブランクの上面に、スピン塗布法によって、電子線描画用の化学増幅型レジスト（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製 PRL009）を塗布し、所定のベーク処理を行って、膜厚 80 nm のレジスト膜を形成した。次に、電子線描画機を用いて、上記レジスト膜に対して所定のデバイスパターン（基板に掘り込む転写パターンに対応するパターン）を描画した後、レジスト膜を現像してレジスト膜パターン 8 a を形成した（図 5（a）参照）。なお、このレジスト膜パターン 8 a は、線幅 50 nm のライン・アンド・スペースパターンを含むものとした。

[0153] 次に、上記レジスト膜パターン 8 a をマスクとし、前述の高バイアス条件のドライエッチングでハードマスク膜 4 のドライエッチングを行い、ハードマスク膜パターン 4 a を形成した（図 5（b）参照）。エッチングガスとしては塩素ガス（ Cl_2 ）と酸素ガス（ O_2 ）との混合ガス（ $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 13 : 1$ （流量比））を用い、バイアス電圧を印加した時の電力が 50 W の高バイアスでドライエッチングを行った。

[0154] 次に、上記レジスト膜パターン 8 a を除去した後、上記ハードマスク膜パターン 4 a をマスクとし、エッチングガスとしてフッ素系ガス（ SF_6 ）を用い、MoSi 系の二層構造の遮光膜 3 のドライエッチングを連続して行い、遮光膜パターン 3 a を形成した（図 5（c）参照）。

[0155] 次に、前述の高バイアス条件のドライエッチングにより、上記遮光膜パターン 3 a をマスクとして、エッチングストッパー膜 2 のドライエッチングを行い、エッチングストッパー膜 2 にパターン 2 a を形成するとともに、上記ハードマスク膜パターン 4 a を除去した（図 5（d）参照）。エッチングガスとしては塩素ガス（ Cl_2 ）と酸素ガス（ O_2 ）との混合ガス（ $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 13 : 1$ （流量比））を用い、バイアス電圧を印加した時の電力が 50 W の高バイアスでドライエッチングを行った。

ドライエッチング終了後に、パターンの検査を行ったところ、上記遮光膜パターン 3 a の倒れは生じていなかった。

[0156] 次に、上記遮光膜パターン 3 a が形成されたマスクブランクの全面に上記

と同様のレジスト膜を形成し、このレジスト膜に対して、所定の遮光パターン（遮光帯パターン）を描画し、描画後、現像することにより、遮光パターンを有するレジスト膜パターン 8 b を形成した（図 5（e）参照）。

[0157] 次に、上記レジスト膜パターン 8 b 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り、露出している遮光膜パターン 3 a を剥離除去するとともに、エッチングストッパー膜 2 に形成されたパターン 2 a をマスクとして、透光性基板 1（合成石英基板）のドライエッチングを行い、基板掘り込みタイプの位相シフトパターン 1 a を形成した（図 5（f）参照）。このとき、180度の位相差が得られる深さ（約173nm）に透光性基板を掘り込んだ。なお、ドライエッチングのエッチングガスにはフッ素系ガス（ CF_4 ）とヘリウム（ He ）との混合ガスを用いた。

[0158] 次に、レジスト膜パターン 8 b をマスクとし、塩素ガス（ Cl_2 ）と酸素ガス（ O_2 ）との混合ガス（ $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ （流量比））を用いたドライエッチングにより、露出している上記エッチングストッパー膜 2 のパターン 2 a を剥離除去するとともに、残存するレジスト膜パターン 8 b を除去した（図 5（g）参照）。

[0159] 以上のようにして、透光性基板 1 に、掘り込みタイプの位相シフトパターン 1 a が形成され、外周領域の遮光パターン（遮光帯パターン）を備えた基板掘り込みタイプの位相シフトマスク（転写用マスク）50を完成した（図 5（g）参照）。

得られた上記位相シフトマスク 50 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結果、設計値から許容範囲内で位相シフトパターンが形成されていることが確認できた。

[0160] 本実施例 4 においても、上記遮光膜 3 に形成された遮光膜パターン 3 a をマスクとし、上記エッチングストッパー膜 2 を塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングでパターニングする際（図 5（d）の工程）のエッチングストッパー膜 2 のパターン側壁に生じるサイドエッチングを抑制でき、エッチングストッパー膜 2 のパターン 2 a の細りによる上記遮光

膜パターン3aの倒れを抑制できる。さらに、サイドエッチングによるパターン幅の細りの無いエッチングストッパー膜2のパターン2aをマスクとして基板を掘り込むことで（図5（f）の工程）、基板掘り込みによる微細な位相シフトパターンを精度良く形成することができる。

[0161] さらに、この位相シフトマスク50に対し、実施例1と同様にA I M S 193（C a r l Z e i s s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露光転写像のシミュレーションを行い、このシミュレーションで得られた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。従って、実施例4のマスクブランクから製造された位相シフトマスク50は、半導体デバイス上のレジスト膜に対して高精度で露光転写を行うことが可能である。

[0162] （比較例1）

比較例1のマスクブランクは、エッチングストッパー膜以外については、実施例1と同様にして作製した。比較例1におけるエッチングストッパー膜は、以下のように実施例1のエッチングストッパー膜2とは成膜条件を変更して形成した。

具体的には、枚葉式DCスパッタリング装置内に、上記実施例1と同じ透光性基板（合成石英基板）を設置し、クロムからなるターゲットを用い、アルゴン（Ar）と二酸化炭素（CO₂）と窒素（N₂）とヘリウム（He）の混合ガス雰囲気中で、反応性スパッタリングを行うことにより、上記透光性基板の主表面上に、クロム、酸素、炭素及び窒素を含有するCrOCN膜からなるエッチングストッパー膜を厚さ10nmで形成した。次に、上記エッチングストッパー膜の上に、実施例1と同じ条件で実施例1のMoSi系遮光膜3及びハードマスク膜4を順に形成した。

以上のようにして、比較例1のマスクブランクを作製した。

[0163] 次に、別の透光性基板の主表面上に上記と同じ条件で上記比較例1のエッチングストッパー膜のみを形成したものを準備した。この比較例1のエッチングストッパー膜に対し、X線光電子分光法（RBS補正有り）で分析を行

った。この結果、上記比較例1のエッチングストッパー膜における各構成元素の含有量は、平均値でCr：55原子%、O：22原子%、C：12原子%、N：11原子%であることが確認できた。さらに、上記エッチングストッパー膜の厚さ方向における各構成元素の含有量の差がいずれも3原子%以下（ただし、分析結果が大気の影響を受けるエッチングストッパー膜の表面近傍の領域を除く。）であり、厚さ方向の組成傾斜は実質的に無いことが確認できた。

[0164] 実施例1の場合と同様に、この比較例1におけるエッチングストッパー膜に対するX線光電子分光法での分析の結果得られた、Cr 2pナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果を図16に、O 1sナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果を図17に、N 1sナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果を図18に、C 1sナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果を図19に、Si 2pナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果を図20に、それぞれ示す。

[0165] なお、図16～図20における各深さ方向化学結合状態分析では、エッチングストッパー膜の最表面から1.60minだけArガススパッタリングで掘り込んだ後におけるエッチングストッパー膜の膜厚方向の位置（最表面から約7nmの深さの位置）での分析結果が各図中の「1.60min」のプロットにそれぞれ示されている。

[0166] 図16のCr 2pナロースペクトルの結果から、上記比較例1のエッチングストッパー膜は、574eVよりも大きい結合エネルギーで最大ピークを有していることがわかる。この結果は、いわゆるケミカルシフトしている状態で、窒素、酸素等の原子と未結合のクロム原子の存在比率がかなり低い状態であることを意味している。そのため、化学反応が主体のエッチングに対する耐性が低く、サイドエッチングを抑制することが困難である。

[0167] 図17のO 1sナロースペクトルの結果から、上記比較例1のエッチングストッパー膜は、結合エネルギーが約530eVで最大ピークを有していることがわかる。この結果は、Cr-O結合が一定比率以上存在していること

を意味している。

[0168] 図18のN1sナロースペクトルの結果から、上記比較例1のエッチングストッパー膜は、結合エネルギーが約397 eVで最大ピークを有していることがわかる。この結果は、比較例1のエッチングストッパー膜では、Cr-N結合が一定比率以上存在していることを意味している。そのためサイドエッチングが進行しやすいといえる。

[0169] 図19のC1sナロースペクトルの結果から、上記比較例1のエッチングストッパー膜は、結合エネルギーが283 eVで最大ピークを有していることがわかる。この結果は、Cr-C結合が一定比率以上存在していることを意味している。

[0170] 図20のSi2pナロースペクトルの結果から、上記比較例1のエッチングストッパー膜は、最大ピークが検出下限値以下であることがわかる。この結果は、比較例1のエッチングストッパー膜では、Cr-Si結合を含め、ケイ素と結合した原子が検出されなかったことを意味している。

[0171] 次に、この比較例1のマスクブランクを用いて、前述の実施例1と同様の製造工程に従って、比較例1の転写用マスク（バイナリマスク）を製造した。

さらに、実施例1と同様の手順で、この比較例1の転写用マスクを別に製造し、SRAFパターンが形成されている領域の断面STEM像を取得し、遮光膜パターン及びエッチングストッパー膜のパターンのそれぞれのライン幅の測長を行った。

[0172] そして、上記遮光膜パターンのライン幅と上記エッチングストッパー膜のパターンのライン幅との間の変化量であるエッチングバイアスを算出した結果、エッチングバイアスは27 nmであり、従来のクロム系材料膜に対するドライエッチングの場合と同様、比較的大きい値であった。

[0173] このことは、比較例1のマスクブランクにおいては、上記遮光膜パターンをマスクとし、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用い、高バイアス条件の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た場合、エ

ッチングストッパー膜のパターン側壁に生じるサイドエッチングを抑制することが難しく、そのためエッチングストッパー膜のパターンの細りによる遮光膜パターンの倒れが起こり、例えばライン幅50nm以下の微細な転写パターンを精度良く形成することが困難であることを示している。

[0174] 実際、得られた比較例1の転写用マスク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結果、遮光膜パターンの倒れが生じていることが確認できた。

さらに、この比較例1の転写用マスクに対し、実施例1と同様にAIMS 193 (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露光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で得られた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、上記の遮光膜パターンの倒れが要因であると推察される。

[0175] (比較例2)

比較例2のマスクブランクは、エッチングストッパー膜以外については、実施例1と同様にして作製した。比較例2におけるエッチングストッパー膜は、以下のように実施例1のエッチングストッパー膜とは成膜条件を変更して形成した。

具体的には、枚葉式DCスパッタリング装置内に、上記実施例1と同じ透光性基板を設置し、クロムからなるターゲットを用い、アルゴン(Ar)と一酸化窒素(NO)とヘリウム(He)の混合ガス雰囲気中で、反応性スパッタリングを行うことにより、上記透光性基板の主表面上に、クロム、酸素及び窒素を含有するCrON膜からなるエッチングストッパー膜を厚さ10nmで形成した。次に、このエッチングストッパー膜の上に、実施例1と同じ条件で実施例1のMoSi系遮光膜3及びハードマスク膜4を順に形成した。

以上のようにして、比較例2のマスクブランクを作製した。

[0176] 次に、別の透光性基板の主表面上に上記と同じ条件で上記比較例2のエッ

チングストッパー膜のみを形成したものを準備した。この比較例2のエッチングストッパー膜に対し、X線光電子分光法（RBS補正有り）で分析を行った。この結果、上記比較例2のエッチングストッパー膜における各構成元素の含有量は、平均値でCr：58原子%、O：17原子%、N：25原子%であることが確認できた。さらに、上記エッチングストッパー膜の厚さ方向における各構成元素の含有量の差がいずれも3原子%以下（ただし、分析結果が大気の影響を受けるエッチングストッパー膜の表面近傍の領域を除く。）であり、厚さ方向の組成傾斜は実質的に無いことが確認できた。

[0177] 実施例1の場合と同様に、この比較例2のエッチングストッパー膜に対するX線光電子分光法での分析を行い、Cr2pナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果、O1sナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果、N1sナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果、C1sナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果、Si2pナロースペクトルの深さ方向化学結合状態分析の結果をそれぞれ取得した。

[0178] Cr2pナロースペクトルの分析結果から、上記比較例2のエッチングストッパー膜は、574 eVよりも大きい結合エネルギーで最大ピークを有していることがわかった。この結果は、いわゆるケミカルシフトしている状態で、窒素、酸素等の原子と未結合のクロム原子の存在比率がかなり低い状態であることを意味している。そのため、化学反応が主体のエッチングに対する耐性が低く、サイドエッチングを抑制することが困難である。

[0179] O1sナロースペクトルの分析結果から、上記比較例2のエッチングストッパー膜は、結合エネルギーが約530 eVで最大ピークを有していることがわかった。この結果は、Cr-O結合が一定比率以上存在していることを意味している。

[0180] N1sナロースペクトルの分析結果から、上記比較例2のエッチングストッパー膜は、結合エネルギーが約397 eVで最大ピークを有していることがわかった。この結果は、比較例2のエッチングストッパー膜では、Cr-N結合が一定比率以上存在していることを意味している。そのためサイドエ

ッチングが進行しやすいといえる。

[0181] C 1 s ナロースペクトルの分析結果から、上記比較例 2 のエッチングストッパー膜は、最大ピークが検出下限値以下であることがわかった。この結果は、比較例 2 のエッチングストッパー膜では、C r - C 結合を含め、炭素と結合した原子が検出されなかったことを意味している。

[0182] また、S i 2 p ナロースペクトルの分析結果から、上記比較例 2 のエッチングストッパー膜は、最大ピークが検出下限値以下であることがわかった。この結果は、比較例 2 のエッチングストッパー膜では、C r - S i 結合を含め、ケイ素と結合した原子が検出されなかったことを意味している。

[0183] 次に、この比較例 2 のマスクブランクを用いて、前述の実施例 1 と同様の製造工程に従って、比較例 2 のバイナリ型の転写用マスクを製造した。

さらに、実施例 1 と同様の手順で、この比較例 2 の転写用マスクを別に製造し、S R A F パターンが形成されている領域の断面 S T E M 像を取得し、遮光膜パターン及びエッチングストッパー膜のパターンのそれぞれのライン幅の測長を行った。

[0184] そして、上記遮光膜パターンのライン幅と上記エッチングストッパー膜のパターンのライン幅との間の変化量であるエッチングバイアスを算出し、さらにエッチングバイアスの算出した結果、エッチングバイアスは 3 0 n m であり、従来のクロム系材料膜に対するドライエッチングの場合と比べても、大分大きい値であった。

[0185] このことは、比較例 2 のマスクブランクでは、上記遮光膜パターンをマスクとし、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用い、高バイアス条件の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た場合、エッチングストッパー膜のパターン側壁に生じるサイドエッチングを抑制することが難しく、そのためエッチングストッパー膜のパターンの細りによる遮光膜パターンの倒れが起こり、例えばライン幅 5 0 n m 以下の微細な転写パターンを精度良く形成することが困難であることを示している。

[0186] 実際、得られた比較例 2 の転写用マスク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結果、遮光膜パターンの倒れが生じていることが確認できた。

さらに、この比較例2の転写用マスクに対し、実施例1と同様にA I M S 193 (C a r l Z e i s s 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露光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で得られた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、上記遮光膜パターンの倒れが要因であると推察される。

[0187] 以上、本発明の実施形態及び実施例について説明したが、これらは例示に過ぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載した技術には、以上に例示した具体例を変形、変更したものが含まれる。

符号の説明

- [0188] 1 透光性基板
2 エッチングストッパー膜
3 遮光膜（パターン形成用薄膜）
4 ハードマスク膜
5 位相シフト膜
6 a、7 a、7 b、8 a、8 b レジスト膜パターン
10、30 マスクブランク
20 転写用マスク（バイナリマスク）
40 転写用マスク（ハーフトーン型位相シフトマスク）
50 転写用マスク（位相シフトマスク）

請求の範囲

- [請求項1] 透光性基板上に、エッチングストッパー膜及びパターン形成用薄膜がこの順に積層した構造を備えるマスクブランクであって、
- 前記パターン形成用薄膜は、ケイ素及びタンタルから選ばれる1以上の元素を含有する材料からなり、
- 前記エッチングストッパー膜は、クロム、酸素及び炭素を含有する材料からなり、
- 前記エッチングストッパー膜は、クロム含有量が50原子%以上であり、
- 前記エッチングストッパー膜は、X線光電子分光法で分析して得られるN1s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り、
- 前記エッチングストッパー膜は、X線光電子分光法で分析して得られるCr2pのナロースペクトルが574eV以下の結合エネルギーで最大ピークを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における炭素の含有量[原子%]を、クロム、炭素及び酸素の合計含有量[原子%]で除した比率は、0.1以上であることを特徴とする請求項1に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、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を特徴とする請求項1又は2に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、クロム含有量が80原子%以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項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、炭素含有量が10原子%以上20原子%以下であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項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、酸素含有量が10原子%以上35原子%以下であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載のマスクブランク。
- [請求項7] 前記エッチングストッパー膜は、厚さ方向における各構成元素の含有量の差がいずれも10原子%未満であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項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上にクロムを含有する材料からなるハードマスク膜を備えることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載のマスクブランク。
- [請求項9] 前記透光性基板と前記エッチングストッパー膜の間に、ケイ素を含有する材料からなる位相シフト膜を備えることを特徴とする請求項8に記載のマスクブランク。
- [請求項10] 請求項8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、
前記ハードマスク膜上に形成された転写パターンを有するレジスト膜をマスクとし、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、前記ハードマスク膜に転写パターンを形成する工程と、
前記転写パターンが形成されたハード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と、
前記転写パターンが形成されたパターン形成用薄膜をマスクとし、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、前記エッチングストッパー膜に転写パターンを形成するとともに、前記ハードマスク膜を除去する工程と
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11] 請求項9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、

前記ハードマスク膜上に形成された転写パターンを有するレジスト膜をマスクとし、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、前記ハードマスク膜に転写パターンを形成する工程と、

前記転写パターンが形成されたハード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と、

前記ハードマスク膜上に遮光パターンを有するレジスト膜を形成する工程と、

塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、前記転写パターンが形成されたパターン形成用薄膜をマスクとして前記エッチングストッパー膜に転写パターンを形成するとともに、前記遮光パターンを有するレジスト膜をマスクとして前記ハードマスク膜に遮光パターンを形成する工程と、

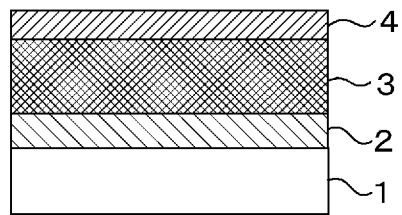
フッ素系ガスを用いたドライエッチングにより、前記転写パターンが形成されたエッチングストッパー膜をマスクとして前記位相シフト膜に転写パターンを形成するとともに、前記前記遮光パターンを有するハードマスク膜をマスクとして前記パターン形成用薄膜に遮光パターンを形成する工程と、

前記遮光パターンが形成されたパターン形成用薄膜をマスクとし、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、前記エッチングストッパー膜に遮光パターンを形成するとともに、前記ハードマスク膜を除去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。

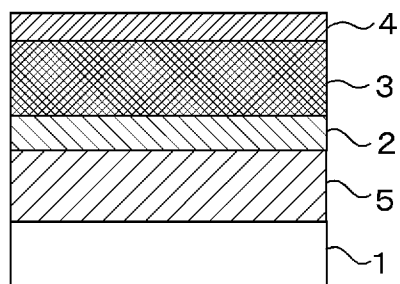
[請求項12]

請求項10又は11に記載の転写用マスクの製造方法により製造される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。

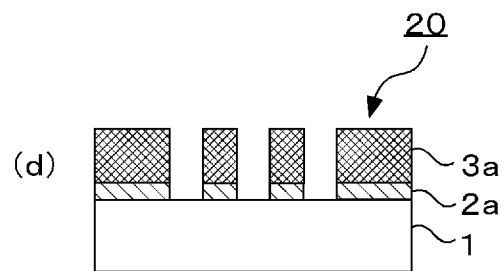
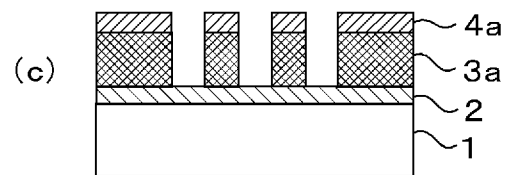
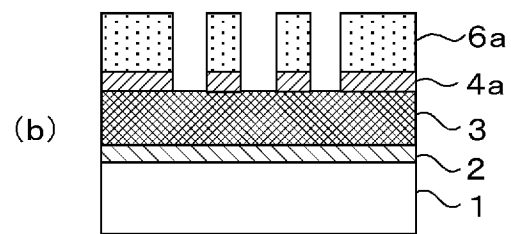
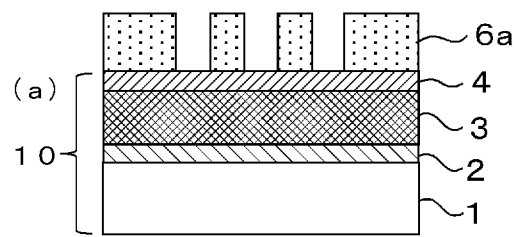
[図1]

10

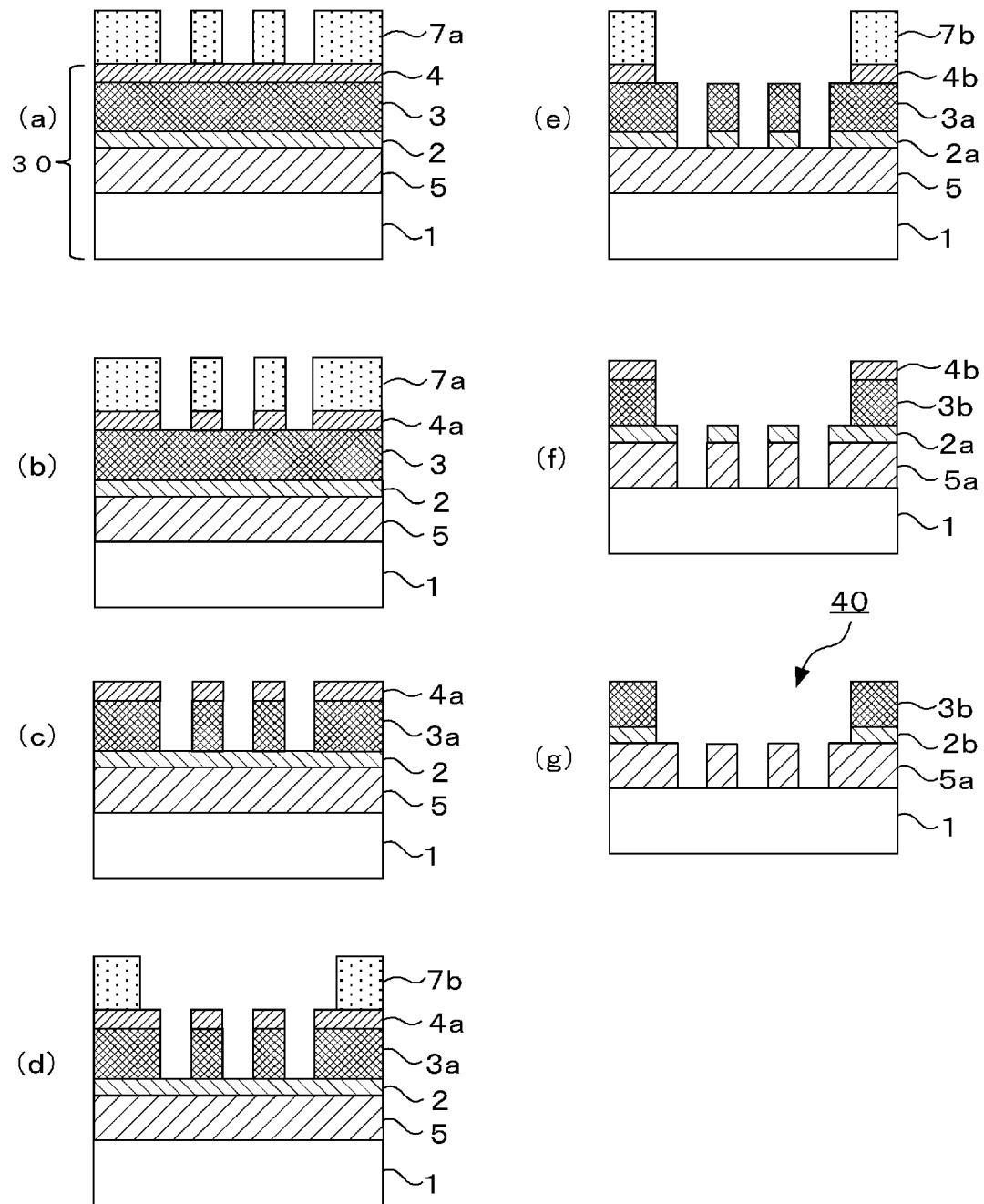
[図2]

30

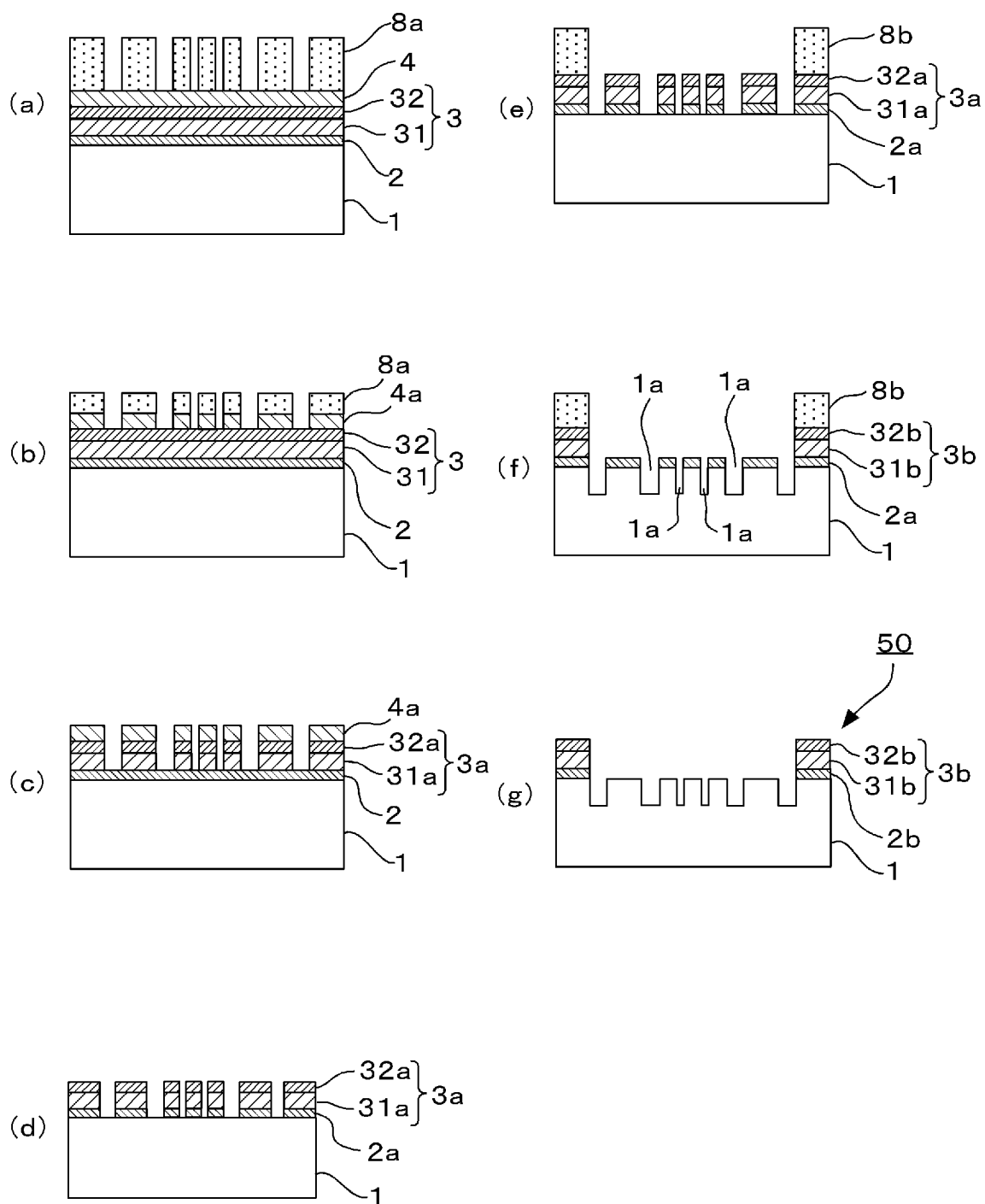
[図3]



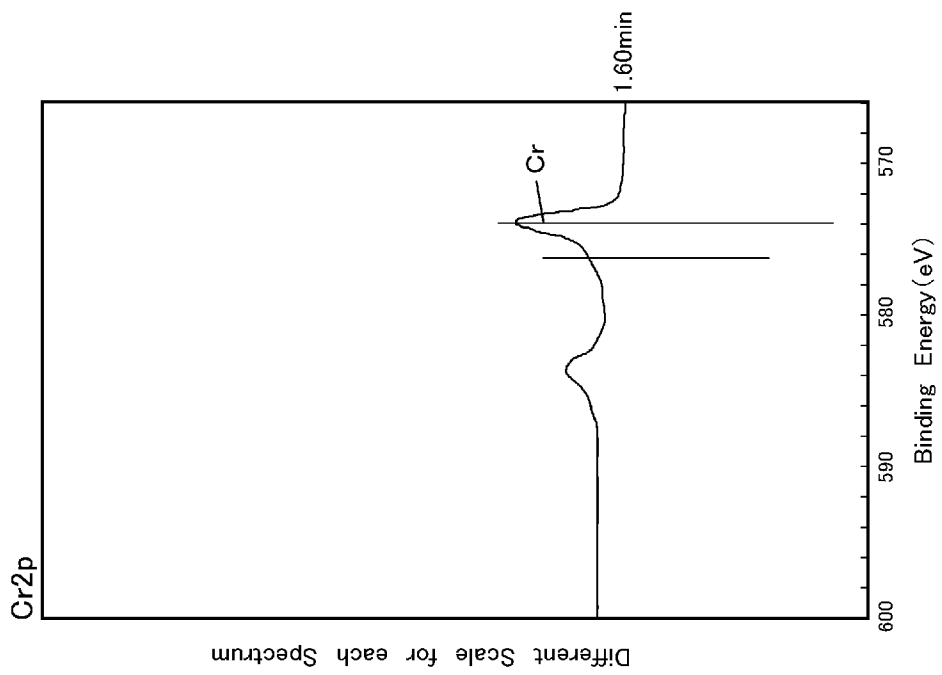
[図4]



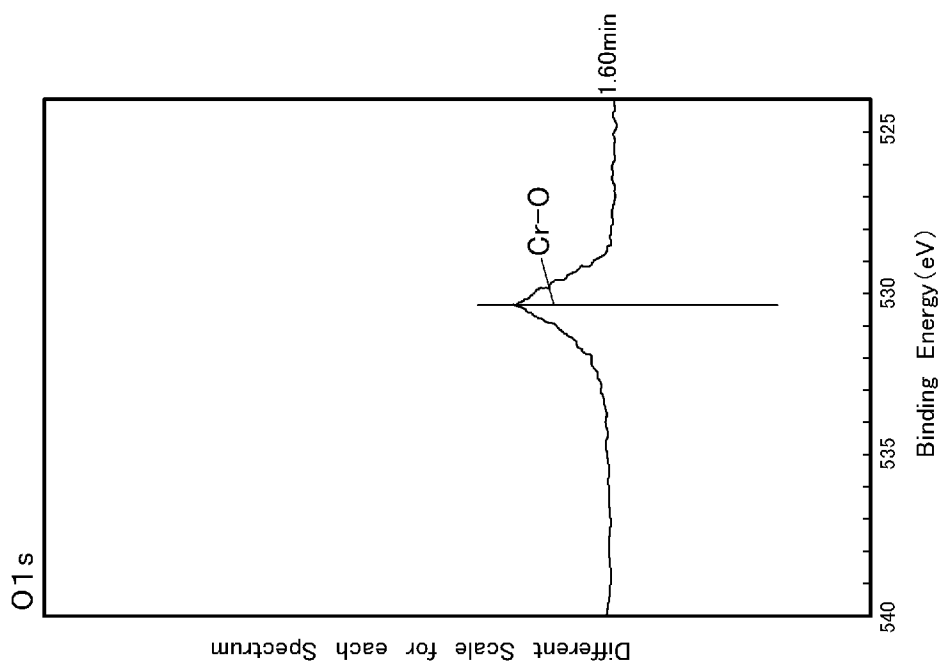
[図5]



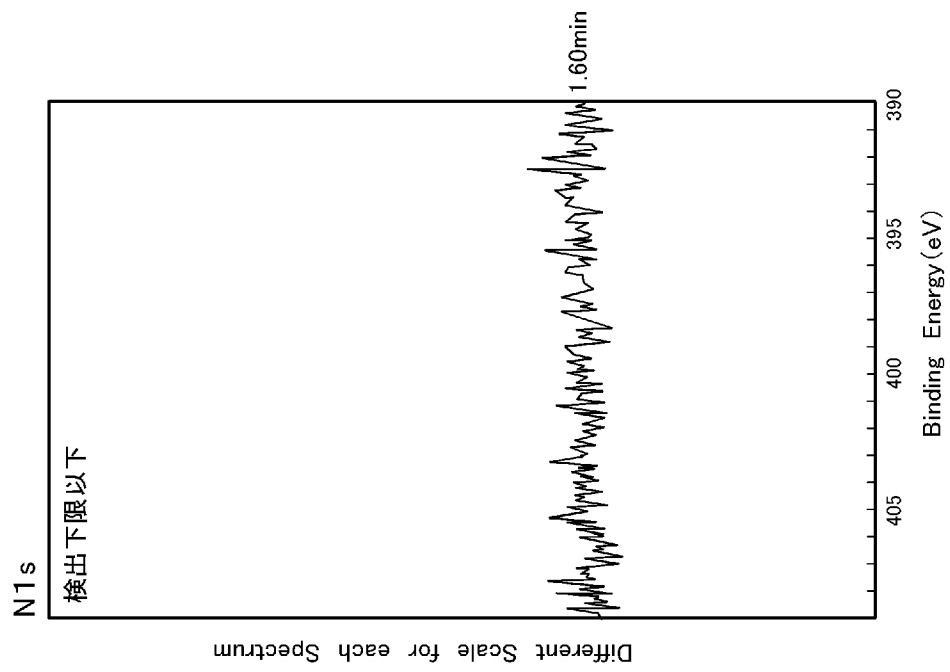
[図6]



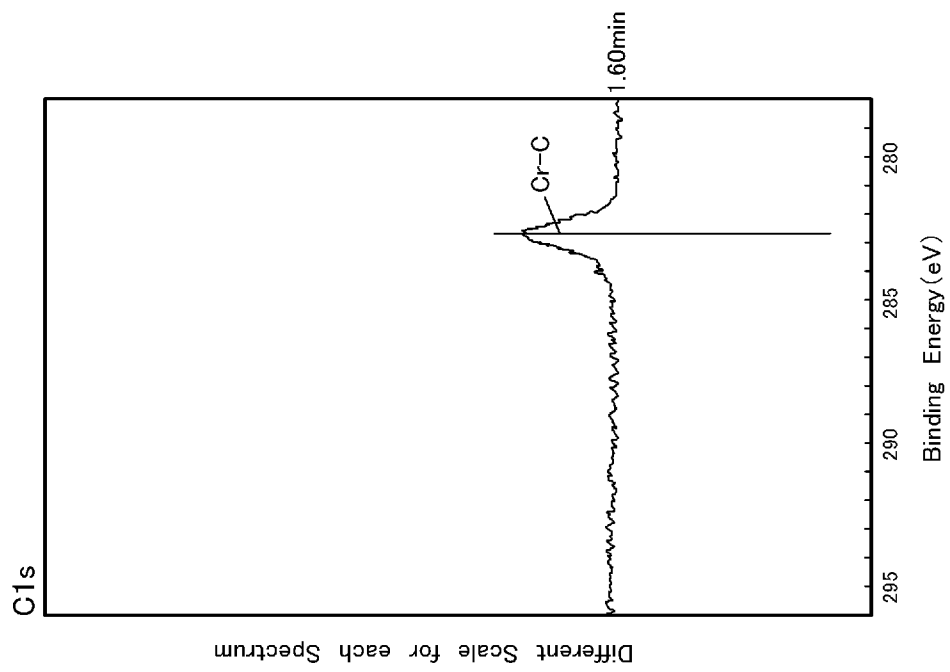
[図7]



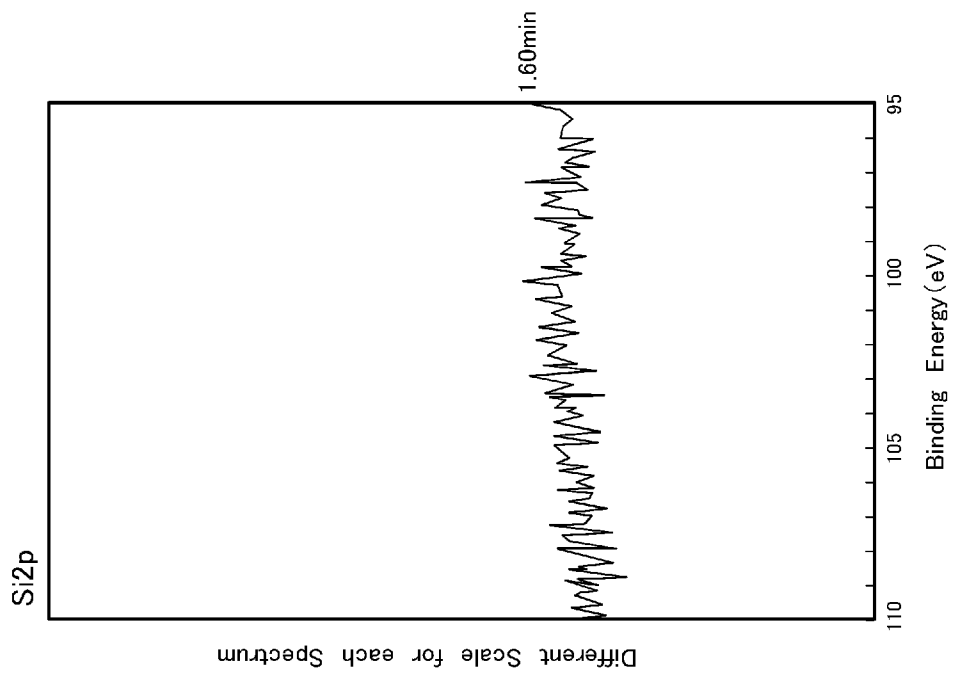
[図8]



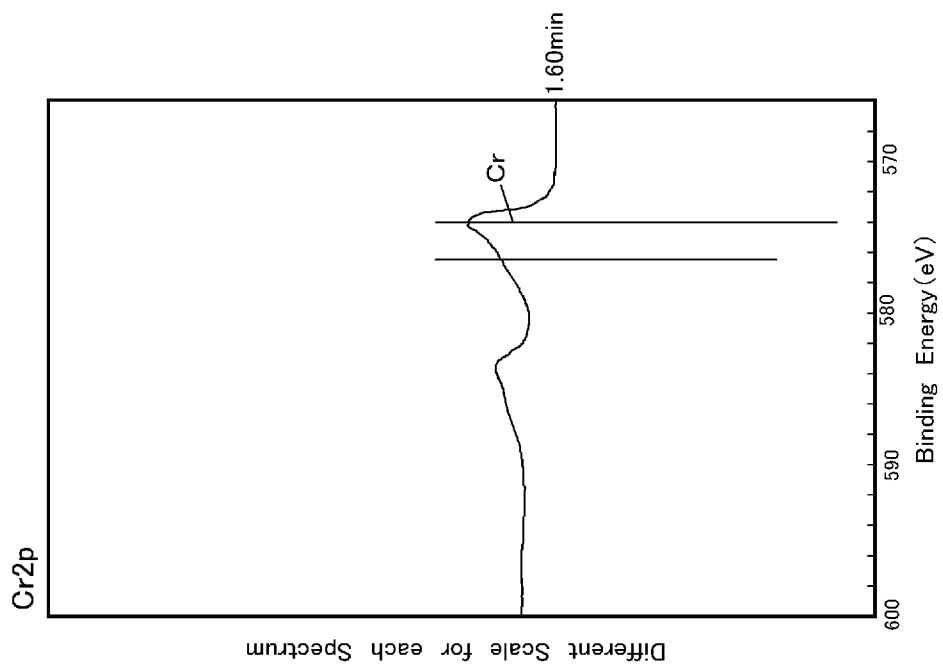
[図9]



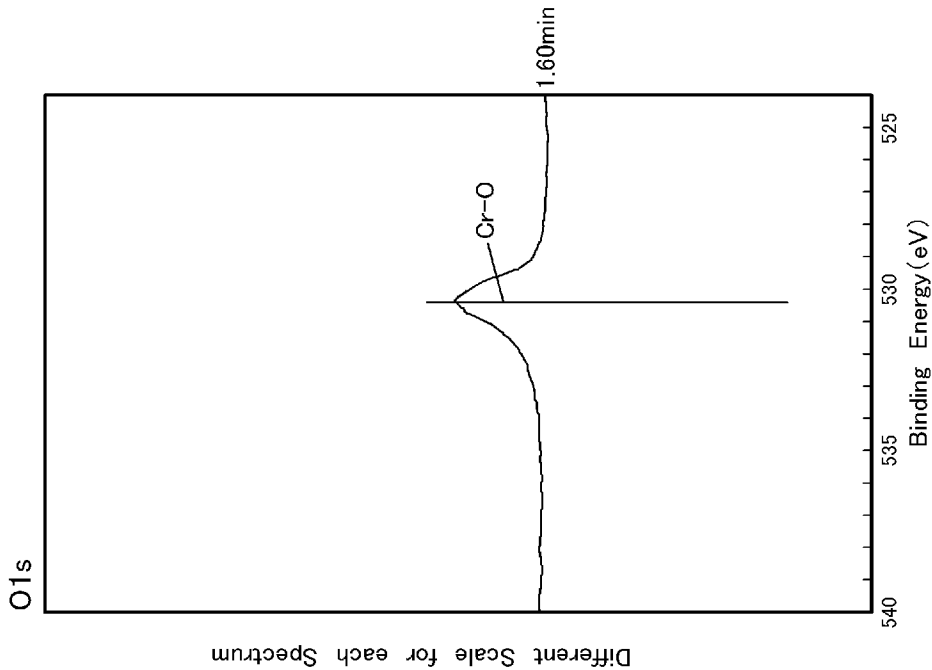
[図10]



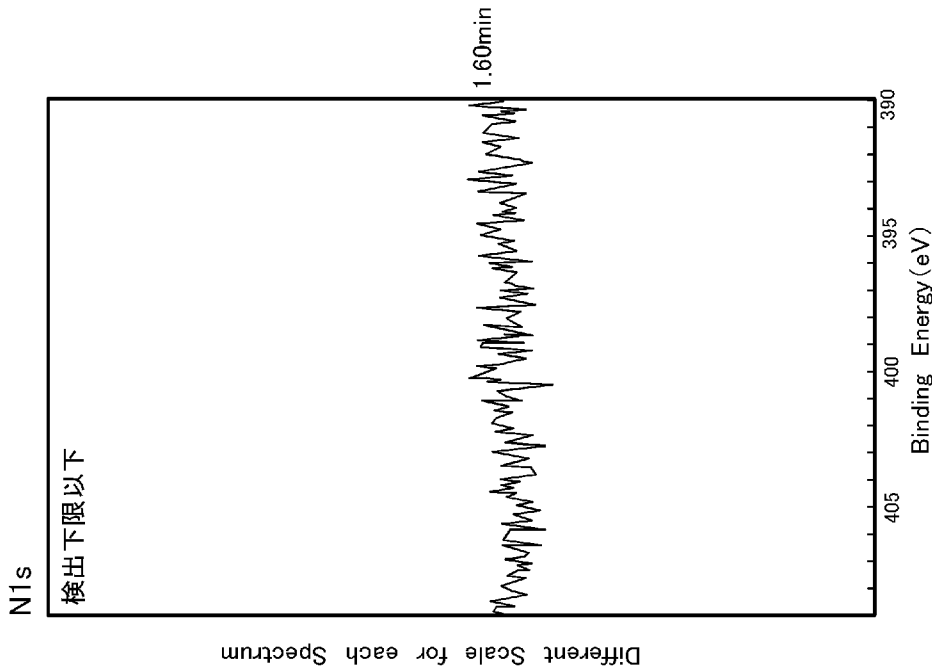
[図11]



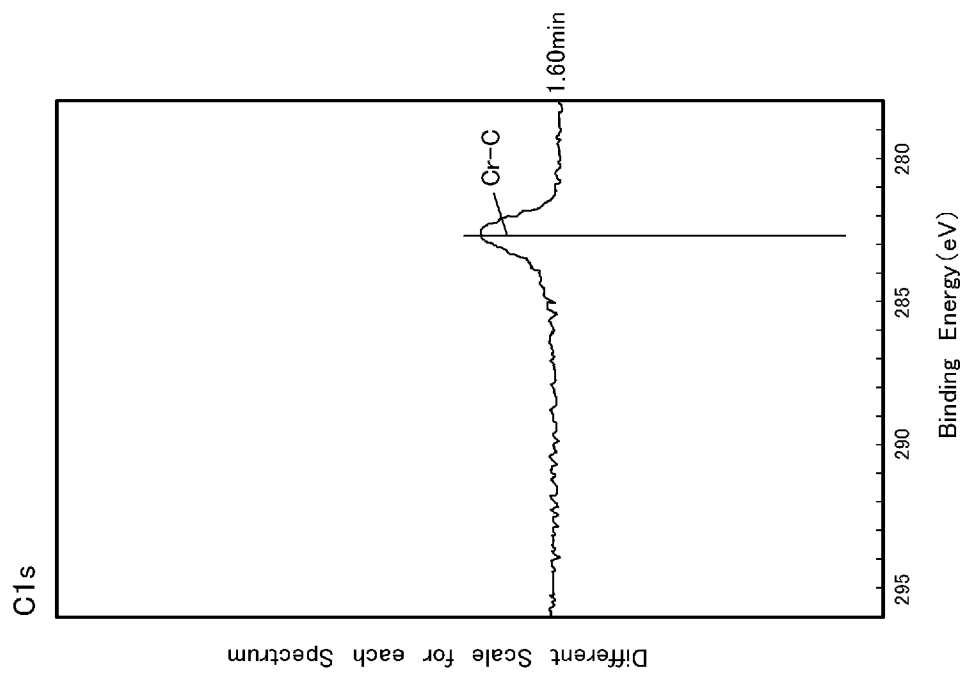
[図12]



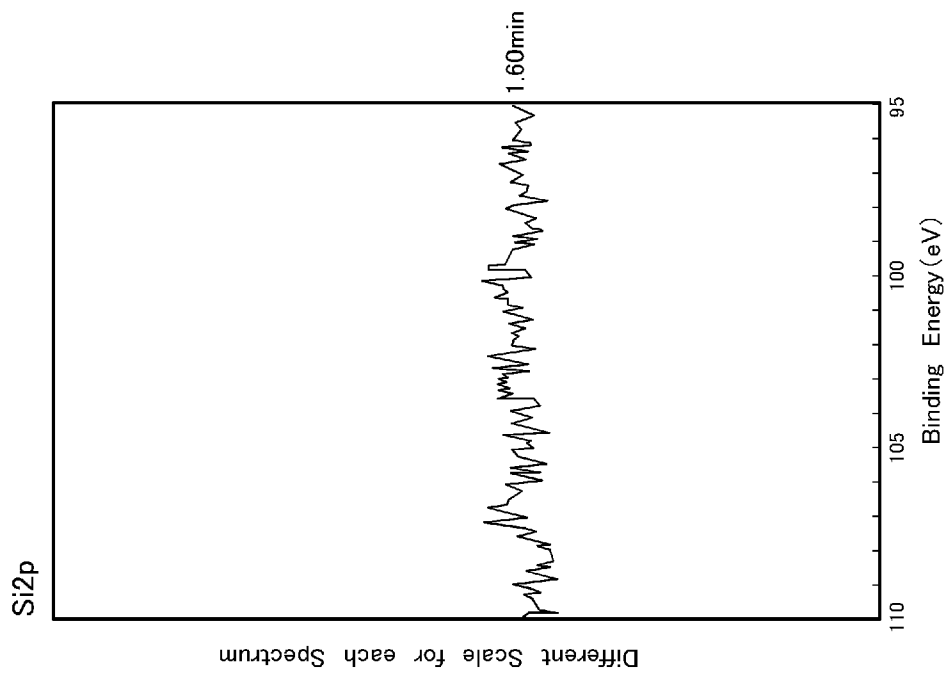
[図13]



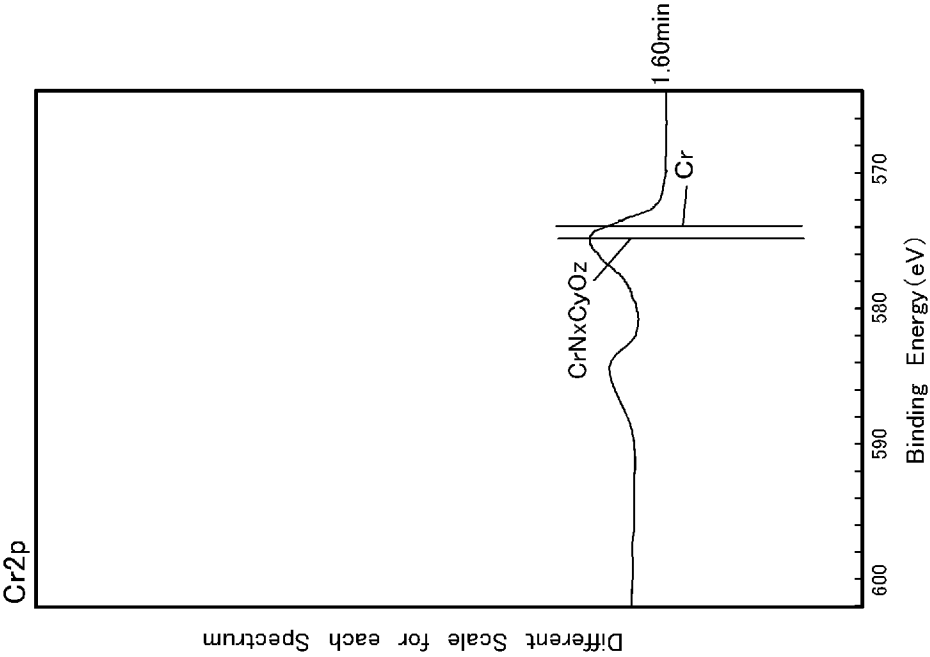
[図14]



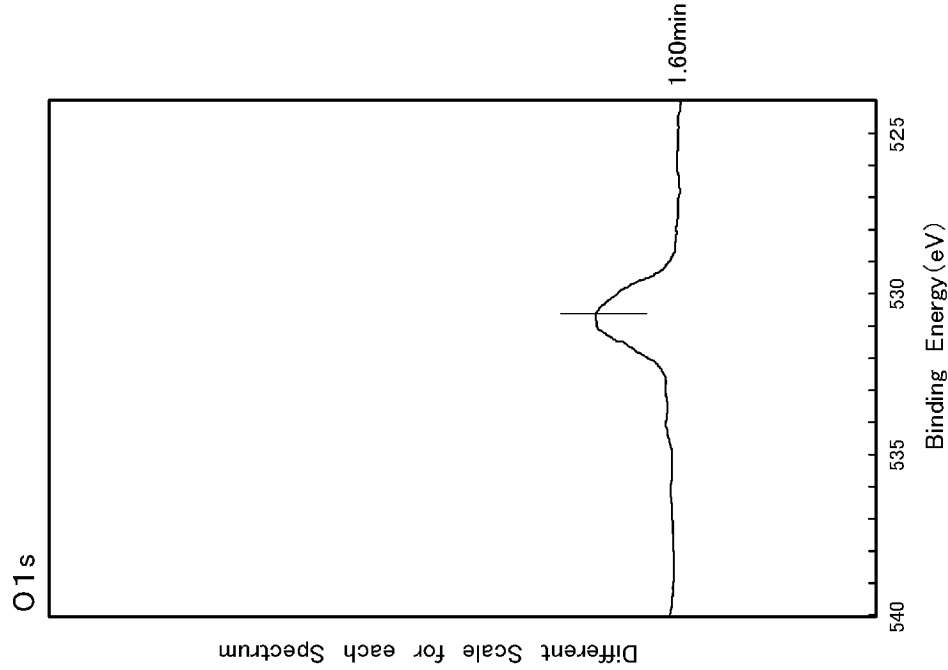
[図15]



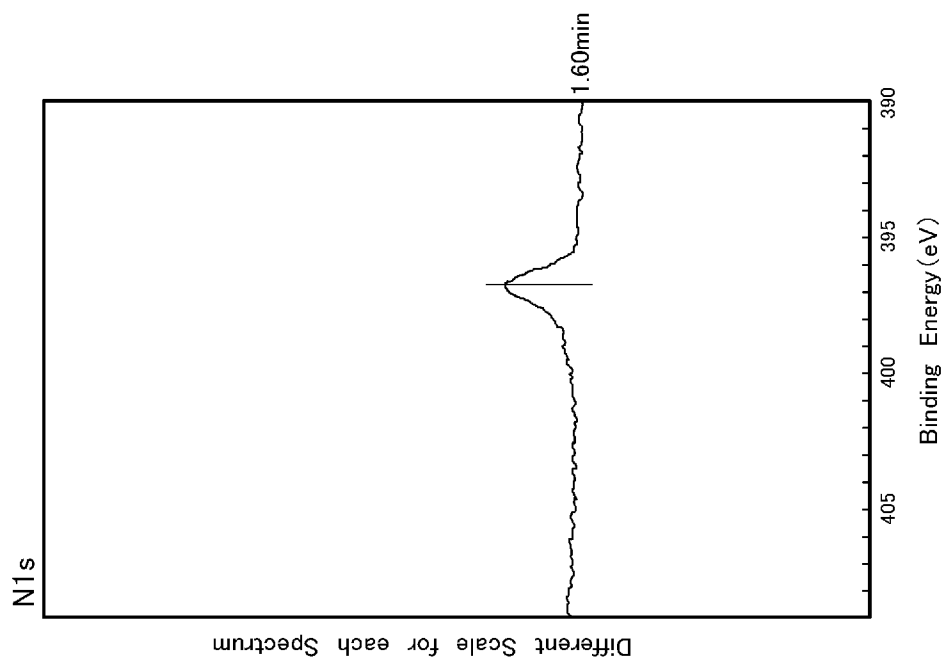
[図16]



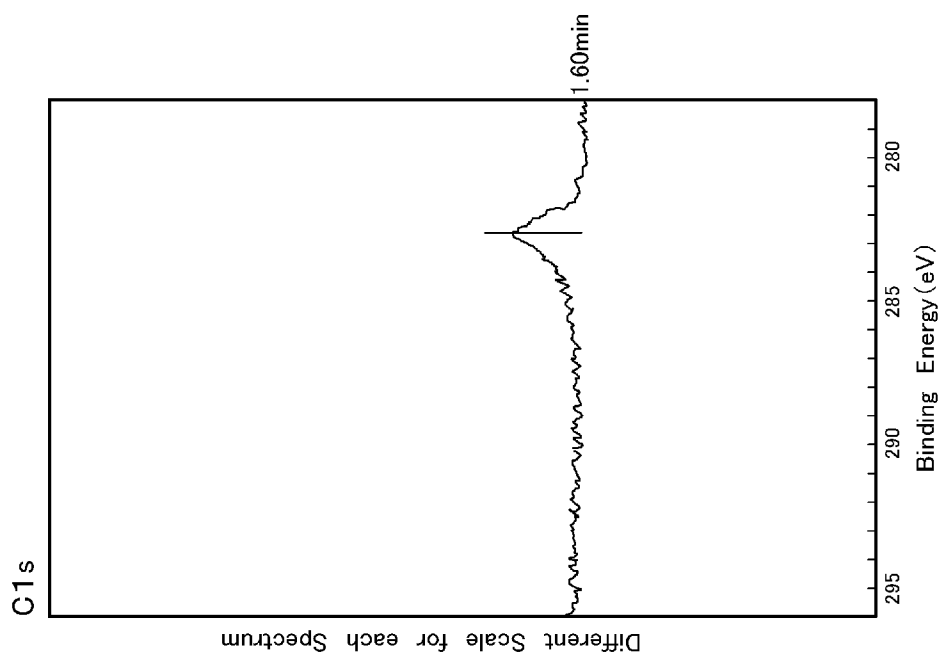
[図17]



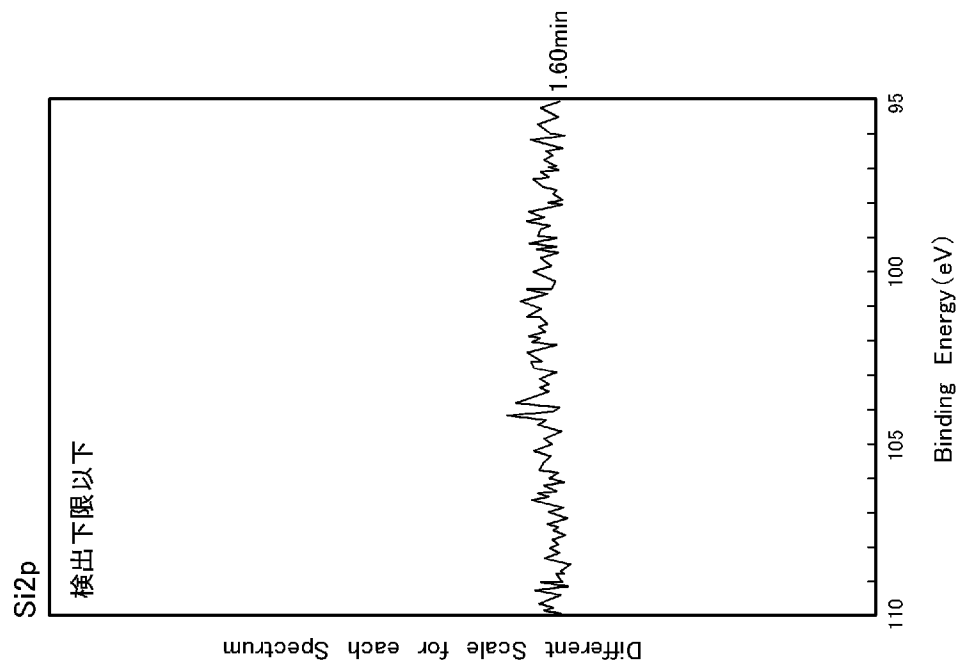
[図18]



[図19]



[図20]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/014039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03F1/80 (2012.01) i, G03F1/00 (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)

Int.Cl. G03F1/00-1/92, H01L21/3065

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-222448 A (HOYA CORPORATION) 10 December 2015, paragraphs [0002], [0033]-[0073], [0110]-[0123], [0125], fig. 1, 3 (A)-(G) & US 2016/0187769 A1, paragraphs [0002], [0057]-[0097], [0134]-[0147], [0149], fig. 1, 3 (A)-(G) & TW 201516560 A	1-12

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 30.05.2018	Date of mailing of the international search report 12.06.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/014039

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 2016-188958 A (HOYA CORPORATION) 04 November 2016, paragraphs [0030]-[0051], [0128]-[0136], fig. 2 (Family: none)	1-12
Y	JP 5-289305 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 05 November 1993, paragraphs [0036], [0037], fig. 2 & KR 10-0249725 B1	7-12
Y	JP 2016-191784 A (HOYA CORPORATION) 10 November 2016, paragraphs [0118], [0144]-[0154], [0167], fig. 3 (Family: none)	1-12
A	JP 2007-241065 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 20 September 2007, entire text, all drawings & EP 1832925 A2, entire text, all drawings & KR 10-2007-0092683 A	1-12
A	JP 2016-191872 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 10 November 2016, entire text, all drawings & US 2016/0291453 A1, entire text, all drawings & KR 10-2016-0117247 A	1-12
P, Y	WO 2017/141605 A1 (HOYA CORPORATION) 24 August 2017, entire text, all drawings (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F1/80(2012.01)i, G03F1/00(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. G03F1/00-1/92, 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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-222448 A (HOYA株式会社) 2015.12.10, [0002], [0033] - [0073], [0110] - [0123], [0125], 図1, 図3 (A) - (G) & US 2016/0187769 A1 [0002], [0057]-[0097], [0134]-[0147], [0149] Figs.1, 3(A)-(G) & TW 201516560 A	1-12

☒ 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

30.05.2018

国際調査報告の発送日

12.06.2018

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）

田口 孝明

2G

6002

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 2016-188958 A (HOYA株式会社) 2016.11.04, [0030] - [0051], [0128] - [0136], 図2 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 5-289305 A (大日本印刷株式会社) 1993.11.05, [0036] - [0037], 図2 & KR 10-0249725 B1	7-12
Y	JP 2016-191784 A (HOYA株式会社) 2016.11.10, [0118], [0144] - [0154], [0167], 図3 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2007-241065 A (信越化学工業株式会社) 2007.09.20, 全文, 全図 & EP 1832925 A2 全文, 全図 & KR 10-2007-0092683 A	1-12
A	JP 2016-191872 A (信越化学工業株式会社) 2016.11.10, 全文, 全図 & US 2016/0291453 A1 全文, 全図 & KR 10-2016-0117247 A	1-12
P, Y	WO 2017/141605 A1 (HOYA株式会社) 2017.08.24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-12