

## 明 細 書

発明の名称：

マスクブランク、位相シフトマスク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、そのマスクブランクを用いて製造された位相シフトマスクに関するものである。また、本発明は、上記の位相シフト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。この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ており、特に微細なパターンを形成する場合には、光の位相差を利用することにより解像度を代表とする転写性能を高めた位相シフトマスクが多用されている。また、半導体デバイスのパターンを微細化するに当たっては、位相シフトマスクに代表される転写用マスクの改良、改善に加え、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。よって、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] これらの位相シフトマスク用マスクブランクの種別としては、シフター上置きレベンソン型、シフター下置きレベンソン型、ハーフトーン型等の形式がある。例えば、特許文献1には、シフター上置きレベンソン型のマスクブランクが開示されている。このマスクブランクは、透明基板上に設けられた位相シフター層のドライエッチングのためのエッチングストッパー層を透明基板と位相シフター層の間に有する。このエッチングストッパー層は酸化ハフニウムからなる層によって構成されている。

[0004] また、特許文献2には、露光光に対して透明な基板に掘込部を設け、透過する光の位相を制御したクロムレス位相シフトマスク用のマスクブランクが

開示されている。基板の掘込部に隣接する部分又は基板周辺部に設けられた遮光膜が、フッ素系ガスを主体とするエッチングガスを用いたエッチングプロセスにおいてエッチング可能な材料からなる膜Aを含むものである。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特許第3301556号公報

特許文献2：特開2007-241136号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献2に記載されているような、露光光に対して透明な基板自体に掘込部を設けたクロムレス位相シフトマスクの場合、位相シフトマスクの各掘込部は、基板にドライエッチングを行うことによって同時に形成する。従来行われている透光性基板に掘込部を形成するドライエッチングでは、透光性基板上に設けられた位相シフト膜をエッチングでパターンニングする場合と異なり、エッチング終点を検出することが難しい。位相シフトマスクにおける各掘込部のパターンの底面形状や深さをエッチング時間で制御しようとしても、マイクロレンチ現象やマイクロローディング現象等の影響を受ける。このため、ドライエッチングで各掘込部の底面形状や深さを制御することは容易ではない。

[0007] 一方、クロムレス位相シフトマスク用のマスクブランクとして、基板の上にエッチングストッパー膜を設け、このエッチングストッパー膜の上に、ケイ素および酸素からなり、透光性基板とほぼ同等の透過率を有する位相シフト膜を設けた構成としたものが検討され始めている。このマスクブランクは、位相シフトマスクを作製したときに、エッチングストッパー膜の上に位相シフト膜が存在する部分（非掘込部）を透過する露光光と、そのエッチングストッパー膜の上に位相シフト膜が存在しない部分（掘込部）を透過する露光光との間で位相シフト効果が生じることが求められる。

[0008] クロムレス位相シフトマスクの場合、非掘込部を透過した露光光と掘込部を透過した露光光との間で生じる位相シフト効果のみで露光光のパターンを構成するため、高い位相シフト効果を生じさせることが求められる。このため、エッチングストッパー膜には、その上に形成された位相シフト膜との積層構造において、A r F 露光光に対して80%以上の透過率を有していることが望まれている。

[0009] エッチングストッパー膜は、位相シフト膜の透光部における、パターンが形成された部分（掘込部）と形成されていない部分（非掘込部）とのいずれ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、単位時間当たりの転写対象物への露光光の積算照射量が低下することに繋がる。このため、露光時間を長くする必要が生じ、半導体デバイスの製造における露光転写工程のスループットの低下に繋がる。このような観点からも、エッチングストッパー膜には、その上に形成された位相シフト膜との積層構造において、A r F 露光光に対して80%以上の透過率を有していることが望まれている。

先行技術1に記載の位相シフトフォトマスクブランクに使用されるエッチングストッパー膜は、比較的波長の長い水銀灯のi線（365nm）やKrFエキシマレーザーの波長（248nm）での透過性は有している。しかしながら、より微細なパターンの形成に使用されるA r Fエキシマレーザーの波長においては、十分な透過率を有するものではなかった。

[0010] また、ウェハに転写像を形成するために使用されるレジスト膜には、感光する露光光の照射量（ドーズ量）の閾値が存在している。ウェハ上のレジスト膜に微細なパターンを形成するためには、そのレジスト膜に転写されるべきパターンの設計線幅と、実際に位相シフトマスクを用いて露光転写を行ったときにレジスト膜が受ける露光光の照射量が閾値を超えるパターンの照射線幅との差を一定以内とすることが望まれる。しかしながら、クロムレス位相シフトマスクなどのように、透過率の高い位相シフトマスクを使用してウェハ露光する際には、位相シフト膜の透光部における、掘込部の透過率と非

掘込部の透過率との差（以下、「掘込部と非掘込部の透過率差」または単に「透過率差」という）が小さいと、上記の設計線幅と上記の閾値を超えるパターンの照射線幅との調整が難しくなる。特に微細なパターンを描画する際にはレジスト表面上に鮮明なパターンを結像することが困難となる。透光部における透過率差が5%以上であることがウェハへの微細パターンの形成の観点から望まれる。

### 課題を解決するための手段

[0011] 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）

透光性基板上に、エッチングストッパー膜と位相シフト膜がこの順に積層された構造を備えるマスクブランクであって、

前記位相シフト膜は、ケイ素および酸素を含有する材料からなり、

前記位相シフト膜は、波長193nmの光に対する屈折率 $n_1$ が1.5以上であり、かつ波長193nmの光に対する消衰係数 $k_1$ が0.1以下であり、

前記エッチングストッパー膜は、波長193nmの光に対する屈折率 $n_2$ が2.5以上3.1以下、かつ波長193nmの光に対する消衰係数 $k_2$ が0.4以下であり、さらに前記屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ が（条件1）から（条件5）のうちの1以上の条件を満たす

ことを特徴とするマスクブランク。

（条件1） $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  かつ  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$

（条件2） $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  かつ  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$

（条件3） $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  かつ  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$

（条件4） $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  かつ  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$

（条件5） $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  かつ  $k_2 \leq -0.154 \times$

$$n_2 + 0.640$$

## [0012] (構成2)

透光性基板上に、エッチングストッパー膜と位相シフト膜がこの順に積層された構造を備えるマスクブランクであって、

前記位相シフト膜は、ケイ素および酸素を含有する材料からなり、

前記位相シフト膜は、波長193nmの光に対する屈折率 $n_1$ が1.5以上であり、かつ波長193nmの光に対する消衰係数 $k_1$ が0.1以下であり、

前記エッチングストッパー膜は、波長193nmの光に対する屈折率 $n_2$ が2.3以上3.1以下、かつ波長193nmの光に対する消衰係数 $k_2$ が0.4以下であり、さらに前記屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ が(条件1)から(条件8)のうちの1以上の条件を満たすことを特徴とするマスクブランク。

$$(\text{条件1}) \quad k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564 \quad \text{かつ} \quad k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$$

$$(\text{条件2}) \quad k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073 \quad \text{かつ} \quad k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$$

$$(\text{条件3}) \quad k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783 \quad \text{かつ} \quad k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$$

$$(\text{条件4}) \quad k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520 \quad \text{かつ} \quad k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$$

$$(\text{条件5}) \quad k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220 \quad \text{かつ} \quad k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$$

$$(\text{条件6}) \quad k_2 \leq 0.899 \times n_2 - 1.964 \quad \text{かつ} \quad k_2 \leq -0.138 \times n_2 + 0.569$$

$$(\text{条件7}) \quad k_2 \leq 1.133 \times n_2 - 2.462 \quad \text{かつ} \quad k_2 \leq -0.186 \times n_2 + 0.657$$

$$(\text{条件8}) \quad k_2 \leq -0.201 \times n_2 + 0.665$$

## [0013] (構成3)

前記エッチングストッパー膜は、前記消衰係数  $k_2$  が 0.05 以上であることを特徴とする構成 1 または 2 に記載のマスクブランク。

(構成 4)

前記位相シフト膜は、前記屈折率  $n_1$  が 1.6 以下であることを特徴とする構成 1 から 3 のいずれかに記載のマスクブランク。

[0014] (構成 5)

前記透光性基板は、波長 193 nm の光に対する屈折率  $n_3$  が 1.5 以上 1.6 以下であり、かつ、波長 193 nm の光に対する消衰係数  $k_3$  が 0.1 以下であることを特徴とする構成 1 から 4 のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成 6)

前記エッチングストッパー膜および前記位相シフト膜の積層構造での波長 193 nm の光に対する透過率が 80% 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。

[0015] (構成 7)

前記エッチングストッパー膜および前記位相シフト膜の積層構造での波長 193 nm の光に対する透過率と、前記エッチングストッパー膜のみでの波長 193 nm の光に対する透過率との間の差が、5% 以上であ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。

(構成 8)

前記エッチングストッパー膜は、ハフニウムおよび酸素を含有する材料からなることを特徴とする構成 1 から 7 のいずれかに記載のマスクブランク。

[0016] (構成 9)

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 8 のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成 10)

前記エッチングストッパー膜は、厚さが 2 nm 以上 10 nm 以下であるこ

とを特徴とする構成 1 から 9 のいずれかに記載のマスクブランク。

[0017] (構成 1 1)

前記位相シフト膜は、前記位相シフト膜を透過した波長 193 nm の光に対して前記位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空气中を通過した波長 193 nm の光との間で 150 度以上 210 度以下の位相差を生じさせる機能を有することを特徴とする構成 1 から 10 のいずれかに記載のマスクブランク。

[0018] (構成 1 2)

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 1 から 11 のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成 1 3)

前記遮光膜は、クロムを含有する材料からなることを特徴とする構成 1 2 記載のマスクブランク。

[0019] (構成 1 4)

透光性基板上に、エッチングストッパー膜と、位相シフトパターンを有する位相シフト膜がこの順に積層された構造を備える位相シフトマスクであって、

前記位相シフト膜は、ケイ素および酸素を含有する材料からなり、

前記位相シフト膜は、波長 193 nm の光に対する屈折率  $n_1$  が 1.5 以上であり、かつ波長 193 nm の光に対する消衰係数  $k_1$  が 0.1 以下であり、

前記エッチングストッパー膜は、波長 193 nm の光に対する屈折率  $n_2$  が 2.5 以上 3.1 以下、かつ波長 193 nm の光に対する消衰係数  $k_2$  が 0.4 以下であり、さらに前記屈折率  $n_2$  および消衰係数  $k_2$  が (条件 1) から (条件 5) のうちの 1 以上の条件を満たすことを特徴とする位相シフトマスク。

(条件 1)  $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  かつ  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$

(条件 2)  $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  かつ  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$

(条件3)  $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  かつ  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$

(条件4)  $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  かつ  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$

(条件5)  $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  かつ  $k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$

[0020] (構成15)

透光性基板上に、エッチングストッパー膜と、位相シフトパターンを有する位相シフト膜がこの順に積層された構造を備える位相シフトマスクであって、

前記位相シフト膜は、ケイ素および酸素を含有する材料からなり、

前記位相シフト膜は、波長193nmの光に対する屈折率 $n_1$ が1.5以上であり、かつ波長193nmの光に対する消衰係数 $k_1$ が0.1以下であり、

前記エッチングストッパー膜は、波長193nmの光に対する屈折率 $n_2$ が2.3以上3.1以下、かつ波長193nmの光に対する消衰係数 $k_2$ が0.4以下であり、さらに前記屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ が(条件1)から(条件8)のうちの1以上の条件を満たすことを特徴とする位相シフトマスク。

(条件1)  $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  かつ  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$

(条件2)  $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  かつ  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$

(条件3)  $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  かつ  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$

(条件4)  $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  かつ  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$

(条件5)  $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  かつ  $k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$

(条件6)  $k_2 \leq 0.899 \times n_2 - 1.964$  かつ  $k_2 \leq -0.138 \times n_2 + 0.569$

(条件7)  $k_2 \leq 1.133 \times n_2 - 2.462$  かつ  $k_2 \leq -0.186 \times n_2 + 0.657$

(条件8)  $k_2 \leq -0.201 \times n_2 + 0.665$

[0021] (構成16)

前記エッチングストッパー膜は、前記消衰係数  $k_2$  が  $0.05$  以上であることを特徴とする構成14または15に記載の位相シフトマスク。

(構成17)

前記位相シフト膜は、前記屈折率  $n_1$  が  $1.6$  以下であることを特徴とする構成14から16のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0022] (構成18)

前記透光性基板は、波長  $193\text{ nm}$  の光に対する屈折率  $n_3$  が  $1.5$  以上  $1.6$  以下であり、かつ、波長  $193\text{ nm}$  の光に対する消衰係数  $k_3$  が  $0.1$  以下であることを特徴とする構成14から17のいずれかに記載の位相シフトマスク。

(構成19)

前記エッチングストッパー膜および前記位相シフト膜の積層構造での波長  $193\text{ nm}$  の光に対する透過率が  $80\%$  以上であることを特徴とする構成14から18のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0023] (構成20)

前記エッチングストッパー膜および前記位相シフト膜の積層構造での波長  $193\text{ nm}$  の光に対する透過率と、前記エッチングストッパー膜のみでの波長  $193\text{ nm}$  の光に対する透過率との間の差が、 $5\%$  以上であることを特徴とする構成14から19のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0024] (構成21)

前記エッチングストッパー膜は、ハフニウムおよび酸素を含有する材料からなることを特徴とする構成14から20のいずれかに記載の位相シフトマ

スク。

(構成 2 2)

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 4 から 2 1 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0025] (構成 2 3)

前記エッチングストッパー膜は、厚さが 2 nm 以上 10 nm 以下であることを特徴とする構成 1 4 から 2 2 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

(構成 2 4)

前記位相シフト膜は、前記位相シフト膜を透過した波長 193 nm の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波長 193 nm の光との間で 150 度以上 210 度以下の位相差を生じさせる機能を有することを特徴とする構成 1 4 から 2 3 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0026] (構成 2 5)

前記位相シフト膜上に、遮光帯を含む遮光パターンを有する遮光膜を備えることを特徴とする構成 1 4 から 2 4 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

(構成 2 6)

前記遮光膜は、クロムを含有する材料からなることを特徴とする構成 2 5 記載の位相シフトマスク。

[0027] (構成 2 7)

構成 1 4 から 2 6 のいずれかに記載の位相シフトマスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に位相シフトマスク上の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。

[0028] (構成 A 1)

透光性基板上に、エッチングストッパー膜と位相シフト膜がこの順に積層された構造を備えるマスクブランクであって、

前記位相シフト膜は、ケイ素および酸素を含有する材料からなり、  
前記エッチングストッパー膜は、ハフニウムと酸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の屈折率  $n_2$  と消衰係数  $k_2$  は、（条件 A）を満たすことを特徴とするマスクブランク。

（条件 A）  $k_2 \leq -0.059 \times n_2^2 + 0.148 \times n_2 + 0.404$

[0029] （構成 A 2）

前記エッチングストッパー膜は、波長 193 nm の光に対する屈折率  $n_2$  が 2.5 以上 3.1 以下、かつ波長 193 nm の光に対する消衰係数  $k_2$  が 0.2 以上 0.4 以下である、構成 A 1 記載のマスクブランク。

[0030] （構成 A 3）

透光性基板上に、エッチングストッパー膜と、位相シフトパターンを有する位相シフト膜がこの順に積層された構造を備える位相シフトマスクであって、

前記位相シフト膜は、ケイ素および酸素を含有する材料からなり、  
前記エッチングストッパー膜は、ハフニウムと酸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の屈折率  $n_2$  と消衰係数  $k_2$  は、（条件 A）を満たすことを特徴とする位相シフトマスク。

[0031] （構成 A 4）

前記エッチングストッパー膜は、波長 193 nm の光に対する屈折率  $n_2$  が 2.5 以上 3.1 以下、かつ波長 193 nm の光に対する消衰係数  $k_2$  が 0.2 以上 0.4 以下である、構成 A 3 記載のマスクブランク。

（構成 A 5）

構成 A 3 または A 4 に記載の位相シフトマスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に位相シフトマスク上の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、透光性基板上に、エッチングストッパー膜と位相シフト膜がこの順に積層された構造を備えるマスクブランクであって、前記位相シフト膜は、ケイ素および酸素を含有する材料からなり、前記位相シフト膜は、波長193nmの光に対する屈折率 $n_1$ が1.5以上であり、かつ波長193nmの光に対する消衰係数 $k_1$ が0.1以下であり、前記エッチングストッパー膜は、波長193nmの光に対する屈折率 $n_2$ が2.5以上3.1以下、かつ波長193nmの光に対する消衰係数 $k_2$ が0.4以下であり、さらに前記屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ が（条件1）から（条件5）のうちの1以上の条件を満たすことを特徴とする。

（条件1） $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  かつ  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$

（条件2） $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  かつ  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$

（条件3） $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  かつ  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$

（条件4） $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  かつ  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$

（条件5） $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  かつ  $k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$

[0033] また、本発明のマスクブランクは、透光性基板上に、エッチングストッパー膜と位相シフト膜がこの順に積層された構造を備えるマスクブランクであって、前記位相シフト膜は、ケイ素および酸素を含有する材料からなり、前記位相シフト膜は、波長193nmの光に対する屈折率 $n_1$ が1.5以上であり、かつ波長193nmの光に対する消衰係数 $k_1$ が0.1以下であり、前記エッチングストッパー膜は、波長193nmの光に対する屈折率 $n_2$ が2.3以上3.1以下、かつ波長193nmの光に対する消衰係数 $k_2$ が0.4以下であり、さらに前記屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ が（条件1）から（条件8）のうちの1以上の条件を満たすことを特徴とする。

(条件1)  $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  かつ  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$

(条件2)  $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  かつ  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$

(条件3)  $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  かつ  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$

(条件4)  $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  かつ  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$

(条件5)  $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  かつ  $k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$

(条件6)  $k_2 \leq 0.899 \times n_2 - 1.964$  かつ  $k_2 \leq -0.138 \times n_2 + 0.569$

(条件7)  $k_2 \leq 1.133 \times n_2 - 2.462$  かつ  $k_2 \leq -0.186 \times n_2 + 0.657$

(条件8)  $k_2 \leq -0.201 \times n_2 + 0.665$

[0034] これらの発明によれば、193nmの波長を有するArF露光光に対して80%以上の高い透過率を有するとともに、透光部における掘込部と非掘込部の透過率差を5%以上とすることのできるエッチングストッパー膜を備えた位相シフトマスク用のマスクブランクを提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0035] [図1]本発明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]シミュレーション結果から導き出された、透過率差5%を満たすエッチングストッパー膜の屈折率 $n_2$ （屈折率 $n_2$ の範囲は、2.5から3.1）および消衰係数 $k_2$ （消衰係数 $k_2$ の範囲は、0.20から0.40）と、最小

膜厚  $d$  の関係、並びに、透過率 80% を満たすエッチングストッパー膜の屈折率  $n_2$  および消衰係数  $k_2$  と、最大膜厚  $d$  の関係を示す図である。

[図5] シミュレーション結果から導き出された、透過率差 5% を満たすエッチングストッパー膜の屈折率  $n_2$  (屈折率  $n_2$  の範囲は、2.3 から 3.1) および消衰係数  $k_2$  (消衰係数  $k_2$  の範囲は、0.05 から 0.40) と、最小膜厚  $d$  の関係、並びに、透過率 80% を満たすエッチングストッパー膜の屈折率  $n_2$  および消衰係数  $k_2$  と、最大膜厚  $d$  の関係を示す図である。

[図6] シミュレーション結果から導き出された、透過率 80% を満たすエッチングストッパー膜の屈折率  $n_2$  および消衰係数  $k_2$  と、最大膜厚  $d$  の関係を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0036] まず、本発明の完成に至った経緯を述べる。本発明者らは、CPL マスクを製造するためのマスクブランクのエッチングストッパー膜および位相シフト膜が、ArF 露光光に対して 80% 以上の高い透過率を有するとともに、透光部における掘込部と非掘込部の透過率差を 5% 以上とすることのできるエッチングストッパー膜を備えた位相シフトマスク用のマスクブランクを得るために、鋭意検討を行った。

[0037] 透光性基板上に、エッチングストッパー膜と位相シフト膜がこの順に積層された構造を備えるマスクブランクにおいて、位相シフト膜は、ケイ素および酸素を含有する材料からなり、その屈折率  $n_1$  や消衰係数  $k_1$ 、膜厚は、CPL マスクとしての機能上の制約を受ける。このため、エッチングストッパー膜の屈折率  $n_2$  と消衰係数  $k_2$  を所定の範囲になるように制御する必要がある。

[0038] ここで、本発明者らは、掘込部と非掘込部の透過率差が 5% 以上となるための、エッチングストッパー膜の最小膜厚と、エッチングストッパー膜の屈折率  $n_2$  および消衰係数  $k_2$  との関係に着目し、エッチングストッパー膜および位相シフト膜について光学シミュレーションを行った。透過率差は、透光性基板にエッチングストッパー膜のみを形成した状態での透過率と、エッチ

ングストッパー膜の上に位相シフト膜を形成した状態での透過率とを求め、それぞれの透過率の差をとることで算出した。光学シミュレーションでは、屈折率 $n_2$ を2.5から3.1の範囲および消衰係数 $k_2$ を0.20から0.40の範囲において、エッチングストッパー膜の屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ のそれぞれの値を変えながら、掘込部と非掘込部の透過率差が5%になるときのエッチングストッパー膜の最小膜厚 $d$ を算出した。ここで、位相シフト膜の膜厚は177 (nm)、屈折率 $n_1$ は1.56、消衰係数 $k_1$ は0.00とした。

[0039] その後、このシミュレーション結果を元に、掘込部と非掘込部の透過率差が5%以上となる、エッチングストッパー膜の屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ と最小膜厚 $d$ との関係をそれぞれ整理した。図4には、透過率差が5%以上となる、エッチングストッパー膜の最小膜厚 $d=2.5\text{ nm}$ 、 $3.0\text{ nm}$ 、 $3.5\text{ nm}$ 、 $4.0\text{ nm}$ 、 $4.5\text{ nm}$ 、 $5.0\text{ nm}$ の場合における近似曲線を、 $d=2.5$  ( $\Delta T=5\%$ )、 $d=3.0$  ( $\Delta T=5\%$ )、 $d=3.5$  ( $\Delta T=5\%$ )、 $d=4.0$  ( $\Delta T=5\%$ )、 $d=4.5$  ( $\Delta T=5\%$ )、 $d=5.0$  ( $\Delta T=5\%$ )で示している。それぞれの近似曲線は、右上がりとなっている。このように、透過率差が5%以上となるエッチングストッパー膜について、屈折率 $n_2$ と消衰係数 $k_2$ の間には正の相関関係があることを見出した。そして、図4中のグラフにおいて、右下部分から左上部分に向かって、エッチングストッパー膜の最小膜厚の厚さが大きくなることを見出した。

[0040] また、上述のように、透光性基板にエッチングストッパー膜のみを形成した状態での透過率と、エッチングストッパー膜の上に位相シフト膜を形成した状態での透過率とを求めたところ、エッチングストッパー膜のみを形成した状態での透過率（掘込部の透過率に対応する）よりも、エッチングストッパー膜の上に位相シフト膜を形成した状態での透過率（非掘込部の透過率に対応する）の方が、高い値となるという驚くべき知見が得られた（通常、エッチングストッパー膜の上に位相シフト膜が形成されていない方が、透過率

が高くなると考えられるため)。後述するように、透過率差を大きくすることと、透過率を高めることとは、トレードオフの関係にある。透過率が相対的に低い掘込部を透過率の基準とすると、上述した透過率差が5%以上となるエッチングストッパー膜の作成が極めて困難となる。また、透光部において掘込部よりも非掘込部の方が多くの領域を占めることを考慮すれば、位相シフト膜との積層構造において透過率80%を満たすエッチングストッパー膜であれば、必要とされる位相シフト効果が得られる。

[0041] ここで、本発明者らは、エッチングストッパー膜および位相シフト膜の積層構造での波長193nmの光に対する透過率が80%以上であることを満たすための、エッチングストッパー膜の最大膜厚 $d$ と、エッチングストッパー膜の屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ との関係に着目し、エッチングストッパー膜および位相シフト膜について光学シミュレーションを行った。光学シミュレーションでは、屈折率 $n_2$ を2.5から3.1の範囲および消衰係数 $k_2$ を0.20から0.40の範囲において、エッチングストッパー膜の屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ のそれぞれの値を変えながら、透過率が80%になるときのエッチングストッパー膜の最大膜厚 $d$ を算出した。光学シミュレーションにおける、屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ の範囲、位相シフト膜の膜厚、屈折率 $n_1$ 、消衰係数 $k_1$ については、上述した透過率に関するシミュレーションと同様とした。

[0042] そして、本発明者らは、位相シフト膜との積層構造において透過率80%を満たすエッチングストッパー膜の屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ と最大膜厚 $d$ との関係を整理した。図4には、位相シフト膜との積層構造において透過率80%を満たすエッチングストッパー膜の屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ と、最大膜厚 $d$ の関係を示す。

図4中において、エッチングストッパー膜の最大膜厚 $d$ が2.5nm、3.0nm、3.5nm、4.0nm、4.5nm、5.0nmであるときの、透過率80%を満たす近似曲線を、 $d=2.5$  ( $T=80\%$ )、 $d=3.0$  ( $T=80\%$ )、 $d=3.5$  ( $T=80\%$ )、 $d=4.0$  ( $T=80\%$ )

、 $d = 4.5$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 5.0$  ( $T = 80\%$ ) で示している。それぞれの近似曲線は、右下がりとなっている。このように、透過率80%を満たすエッチングストッパー膜について、屈折率 $n_2$ と消衰係数 $k_2$ の間には負の相関関係があることを見出した。そして、図4中のグラフにおいて、右上部分から左下部分に向かって、エッチングストッパー膜の最大膜厚の厚さが大きくなることを見出した。

[0043] さらに、掘込部と非掘込部の透過率差が5%以上となる、エッチングストッパー膜の屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ と最小膜厚 $d$ の関係と、位相シフト膜との積層構造において透過率80%を満たすエッチングストッパー膜の屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ と最大膜厚 $d$ との関係とをそれぞれ整理し、それぞれの条件を両立させる構成について検討した。図4のグラフにおいて、透過率80%を満たす最大膜厚 $d$ が2.5 nmとなる近似曲線 $d = 2.5$  ( $T = 80\%$ )と透過率差が5%以上となる最小膜厚 $d$ が2.5 nmとなる近似曲線 $d = 2.5$  ( $\Delta T = 5\%$ )との交点を求めた。続いて、透過率80%を満たす最大膜厚 $d$ が2.5 nmとなる近似曲線 $d = 2.5$  ( $T = 80\%$ )と最小膜厚 $d$ が3.0 nmとなる近似曲線 $d = 3.0$  ( $\Delta T = 5\%$ )との交点を求めた。そして、これらの2つの交点を通るように直線近似を行い、式(1-2)を得た。透過率80%を満たす他の近似曲線 $d = 3.0$  ( $T = 80\%$ )、 $\dots d = 5.0$  ( $T = 80\%$ )についても、透過率差が5%以上となる近似曲線 $d = 3.0$  ( $\Delta T = 5\%$ )、 $\dots d = 5.0$  ( $\Delta T = 5\%$ )との交点をそれぞれ求めて同様に直線近似を行い、式(2-2)、 $\dots$ 式(5-2)を得た。同様に、透過率差が5%以上となるそれぞれの近似曲線 $d = 3.0$  ( $\Delta T = 5\%$ )、 $\dots d = 5.0$  ( $\Delta T = 5\%$ )に対しても、透過率80%を満たすそれぞれの近似曲線 $d = 2.5$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 3.0$  ( $T = 80\%$ )、 $\dots d = 5.0$  ( $T = 80\%$ )との交点をそれぞれ求めて同様に直線近似を行い、式(1-1)、 $\dots$ 式(5-1)を得た。

[0044] その結果、図4のグラフにおいて、各最大膜厚における透過率80%を満たす式(1-2)、(2-2)、(3-2)、(4-2)、(5-2)より

も下側の領域であって、各最小膜厚における透過率差が5%以上となる式（1-1）、（2-1）、（3-1）、（4-1）、（5-1）よりも右側の領域における $n_2$ および $k_2$ の値（図4における領域Bを除いた領域の $n_2$ および $k_2$ の値）であれば、透過率80%以上の条件と透過率差5%以上の条件を両立させることができることを見出した。

[0045] すなわち、エッチングストッパー膜は、波長193nmの光に対する屈折率 $n_2$ が2.5以上3.1以下、かつ波長193nmの光に対する消衰係数 $k_2$ が0.4以下であり、

エッチングストッパー膜の屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ が、

（条件1） $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  かつ  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$

（条件2） $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  かつ  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$

（条件3） $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  かつ  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$

（条件4） $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  かつ  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$

（条件5） $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  かつ  $k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$

の5つの条件のうちの少なくともいずれかを満たすとき、透過率80%以上の条件と透過率差5%以上の条件を両立させることができることを見出した。ここで、（条件1）から（条件5）の第1式の等式部分が、式（1-1）、（2-1）、（3-1）、（4-1）、（5-1）に対応しており、（条件1）から（条件5）の第2式の等式部分が、式（1-2）、（2-2）、（3-2）、（4-2）、（5-2）に対応している。

[0046] 一方、上記の2つの光学シミュレーション（掘込部と非掘込部の透過率差が5%以上となるエッチングストッパー膜の最小膜厚を算出するための光学シミュレーションと、エッチングストッパー膜および位相シフト膜の積層構

造での波長 193 nm の光に対する透過率が 80% 以上となるエッチングストップパー膜の最大膜厚  $d$  を算出するための光学シミュレーション。) をエッチングストップパー膜の屈折率  $n_2$  および消衰係数  $k_2$  の値の範囲を広げてそれぞれ行った。具体的には、屈折率  $n_2$  を 2.3 から 3.1 の範囲に設定し、消衰係数  $k_2$  を 0.05 から 0.40 の範囲に設定してこれらの光学シミュレーションを行った。

[0047] その後、これらの光学シミュレーションの結果を元に、掘込部と非掘込部の透過率差が 5% 以上となるエッチングストップパー膜の屈折率  $n_2$  および消衰係数  $k_2$  と最小膜厚  $d$  との関係と、位相シフト膜との積層構造において透過率 80% を満たすエッチングストップパー膜の屈折率  $n_2$  および消衰係数  $k_2$  と最大膜厚  $d$  との関係を上記と同様の手順でそれぞれ整理した。

[0048] 図 5 には、透過率差が 5% 以上となる、エッチングストップパー膜の最小膜厚  $d = 2.5 \text{ nm}$ 、 $3.0 \text{ nm}$ 、 $3.5 \text{ nm}$ 、 $4.0 \text{ nm}$ 、 $4.5 \text{ nm}$ 、 $5.0 \text{ nm}$ 、 $5.5 \text{ nm}$ 、 $6.0 \text{ nm}$ 、 $6.5 \text{ nm}$ 、 $7.0 \text{ nm}$ 、 $7.5 \text{ nm}$ 、 $8.0 \text{ nm}$  の場合における近似曲線を、 $d = 2.5$  ( $\Delta T = 5\%$ )、 $d = 3.0$  ( $\Delta T = 5\%$ )、 $d = 3.5$  ( $\Delta T = 5\%$ )、 $d = 4.0$  ( $\Delta T = 5\%$ )、 $d = 4.5$  ( $\Delta T = 5\%$ )、 $d = 5.0$  ( $\Delta T = 5\%$ )、 $d = 5.5$  ( $\Delta T = 5\%$ )、 $d = 6.0$  ( $\Delta T = 5\%$ )、 $d = 6.5$  ( $\Delta T = 5\%$ )、 $d = 7.0$  ( $\Delta T = 5\%$ )、 $d = 7.5$  ( $\Delta T = 5\%$ )、 $d = 8.0$  ( $\Delta T = 5\%$ ) で示している。

[0049] また、図 5 には、エッチングストップパー膜の最大膜厚  $d$  が  $2.5 \text{ nm}$ 、 $3.0 \text{ nm}$ 、 $3.5 \text{ nm}$ 、 $4.0 \text{ nm}$ 、 $4.5 \text{ nm}$ 、 $5.0 \text{ nm}$ 、 $5.5 \text{ nm}$ 、 $6.0 \text{ nm}$ 、 $6.5 \text{ nm}$ 、 $7.0 \text{ nm}$ 、 $7.5 \text{ nm}$ 、 $8.0 \text{ nm}$ 、 $8.5 \text{ nm}$ 、 $9.0 \text{ nm}$ 、 $9.5 \text{ nm}$  であるときの、透過率 80% を満たす近似曲線を、 $d = 2.5$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 3.0$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 3.5$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 4.0$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 4.5$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 5.0$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 5.5$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 6.0$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 6.5$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 7.0$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 7.5$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 8.0$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 8.5$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 9.0$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 9.5$  ( $T = 80\%$ ) で示している。

、 $d = 8.0$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 8.5$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 9.0$  ( $T = 80\%$ )、 $d = 9.5$  ( $T = 80\%$ )で示している。

[0050] この図5において、屈折率 $n_2$ が2.5から3.1の範囲であり、かつ消衰係数 $k_2$ が0.20から0.40の範囲である領域は、図4と同じ結果となっている。このため、図5の場合においても、屈折率 $n_2$ が2.5から3.1の範囲内であり、かつ消衰係数 $k_2$ が0.20から0.40の範囲内では、上記の透過率80%以上の条件と透過率差5%以上の条件を同時に満たす屈折率 $n_2$ と消衰係数 $k_2$ の各値は、図4の結果から導き出した(条件1)、(条件2)、(条件3)、(条件4)および(条件5)の5つの条件のうちのいずれかを満たせばよいという結論になる。

[0051] 図5の屈折率 $n_2$ が2.5から3.1の範囲であり、かつ消衰係数 $k_2$ が0.05から0.20の範囲である領域では、いずれの屈折率 $n_2$ と消衰係数 $k_2$ の組み合わせでも上記の透過率80%以上となるエッチングストッパー膜の最大膜厚が、上記の透過率差5%以上の条件を満たすエッチングストッパー膜の最小膜厚を常に上回る。このため、屈折率 $n_2$ が2.5から3.1の範囲であり、かつ消衰係数 $k_2$ が0.05から0.20の範囲である領域では、上記の透過率80%以上の条件と透過率差5%以上の条件を同時に満たすエッチングストッパー膜を設計することが可能であるといえる。

[0052] 図5の屈折率 $n_2$ が2.3から2.5の範囲であり、かつ消衰係数 $k_2$ が0.05から0.40の範囲である領域は、上記の透過率80%以上の条件と透過率差5%以上の条件を同時に満たすエッチングストッパー膜を設計することができない領域が存在する。そのようなエッチングストッパー膜を設計することができない領域を図4の場合と同様の手順で導き出した。具体的には、図5のグラフにおいて、透過率80%を満たす最大膜厚 $d$ が5.0 nmとなる近似曲線 $d = 5.0$  ( $T = 80\%$ )と透過率差が5%以上となる最小膜厚 $d$ が5.0 nmとなる近似曲線 $d = 5.0$  ( $\Delta T = 5\%$ )との交点を求めた。続いて、透過率80%を満たす最大膜厚 $d$ が5.0 nmとなる近似曲線 $d = 5.0$  ( $T = 80\%$ )と最小膜厚 $d$ が5.5 nmとなる近似曲線 $d =$

5.5 ( $\Delta T = 5\%$ )との交点を求めた。そして、これらの2つの交点を通るように直線近似を行い、式(6-2)を得た。

[0053] 次に、透過率80%を満たす最大膜厚 $d$ が5.5 nmとなる近似曲線 $d = 5.5$  ( $T = 80\%$ )と透過率差が5%以上となる最小膜厚 $d$ が5.5 nmとなる近似曲線 $d = 5.5$  ( $\Delta T = 5\%$ )との交点を求めた。そして、その交点と既に求めている透過率80%を満たす最大膜厚 $d$ が5.0 nmとなる近似曲線 $d = 5.0$  ( $T = 80\%$ )と最小膜厚 $d$ が5.5 nmとなる近似曲線 $d = 5.5$  ( $\Delta T = 5\%$ )との交点を通るように直線近似を行い、式(6-1)を得た。

[0054] 次に、透過率80%を満たす最大膜厚 $d$ が5.5 nmとなる近似曲線 $d = 5.5$  ( $T = 80\%$ )と透過率差が5%以上となる最小膜厚 $d$ が6.0 nmとなる近似曲線 $d = 6.0$  ( $\Delta T = 5\%$ )との交点を求めた。そして、その交点と既に求めている透過率80%を満たす最大膜厚 $d$ が5.5 nmとなる近似曲線 $d = 5.5$  ( $T = 80\%$ )と最小膜厚 $d$ が5.5 nmとなる近似曲線 $d = 5.5$  ( $\Delta T = 5\%$ )との交点を通るように直線近似を行い、式(7-2)を得た。

[0055] 次に、透過率80%を満たす最大膜厚 $d$ が6.0 nmとなる近似曲線 $d = 6.0$  ( $T = 80\%$ )と透過率差が5%以上となる最小膜厚 $d$ が6.0 nmとなる近似曲線 $d = 6.0$  ( $\Delta T = 5\%$ )との交点を求めた。そして、その交点と既に求めている透過率80%を満たす最大膜厚 $d$ が5.5 nmとなる近似曲線 $d = 5.5$  ( $T = 80\%$ )と最小膜厚 $d$ が6.0 nmとなる近似曲線 $d = 6.0$  ( $\Delta T = 5\%$ )との交点を通るように直線近似を行い、式(7-1)を得た。

[0056] 次に、透過率80%を満たす最大膜厚 $d$ が6.0 nmとなる近似曲線 $d = 6.0$  ( $T = 80\%$ )と透過率差が5%以上となる最小膜厚 $d$ が6.5 nmとなる近似曲線 $d = 6.5$  ( $\Delta T = 5\%$ )との交点を求めた。そして、その交点と既に求めている透過率80%を満たす最大膜厚 $d$ が6.0 nmとなる近似曲線 $d = 6.0$  ( $T = 80\%$ )と最小膜厚 $d$ が6.0 nmとなる近似曲

線  $d = 6.0$  ( $\Delta T = 5\%$ ) との交点を通るように直線近似を行い、式 (8) を得た。また、図 5 から、透過率 80% を満たす最大膜厚  $d$  が 6.0 nm を超える範囲では、透過率差が 5% 以上となる最小膜厚  $d$  が透過率 80% を満たす最大膜厚  $d$  を上回ることはないこともわかった。

[0057] これらの結果から、図 5 のグラフにおいて、各最大膜厚における透過率 80% を満たす式 (1-2)、(2-2)、(3-2)、(4-2)、(5-2)、(6-2)、(7-2)、(8) よりも下側の領域であって、各最小膜厚における透過率差が 5% 以上となる式 (1-1)、(2-1)、(3-1)、(4-1)、(5-1)、(6-1)、(7-1) よりも右側の領域における  $n_2$  および  $k_2$  の値 (図 5 における領域 B を除いた領域の  $n_2$  および  $k_2$  の値) であれば、透過率 80% 以上の条件と透過率差 5% 以上の条件を両立させることができることを見出した。

[0058] すなわち、エッチングストッパー膜は、波長 193 nm の光に対する屈折率  $n_2$  が 2.3 以上 3.1 以下、かつ波長 193 nm の光に対する消衰係数  $k_2$  が 0.4 以下であり、

エッチングストッパー膜の屈折率  $n_2$  および消衰係数  $k_2$  が、

(条件 1)  $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  かつ  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$

(条件 2)  $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  かつ  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$

(条件 3)  $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  かつ  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$

(条件 4)  $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  かつ  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$

(条件 5)  $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  かつ  $k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$

(条件 6)  $k_2 \leq 0.899 \times n_2 - 1.964$  かつ  $k_2 \leq -0.138 \times n_2 + 0.569$

(条件7)  $k_2 \leq 1.133 \times n_2 - 2.462$  かつ  $k_2 \leq -0.186 \times n_2 + 0.657$

(条件8)  $k_2 \leq -0.201 \times n_2 + 0.665$

の8つの条件のうちの少なくともいずれかを満たすとき、透過率80%以上の条件と透過率差5%以上の条件を両立させることができることを見出した。ここで、(条件1)から(条件7)の第1式の等式部分が、式(1-1)、(2-1)、(3-1)、(4-1)、(5-1)、(6-1)、(7-1)に対応している。また、(条件1)から(条件7)の第2式の等式部分が、式(1-2)、(2-2)、(3-2)、(4-2)、(5-2)、(6-2)、(7-2)に対応している。さらに、(条件8)の式の等式部分が、式(8)に対応している。

[0059] 本発明は、以上のような鋭意検討の結果、なされたものである。なお、図4および図5に示した近似曲線は、算出方式によって多少変動する。しかし、その変動で生じる屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ の範囲の変動が、エッチングストッパー膜の透過率差、膜厚、透過率に与える影響は小さく、許容される範囲である。

[0060] <第1の実施形態>

[マスクブランクとその製造]

以下、実施の形態について図面を参照しながら説明を行う。

[0061] 本発明の第1の実施形態に係るマスクブランクは、CPL (Chromelless Phase Lithography) マスク、すなわちクロムレス位相シフトマスクを製造するために使用されるマスクブランクである。CPLマスクは、転写パターン形成領域内は、大パターンの領域を除いて、基本的に遮光膜は設けられず、透光性基板の掘込部と非掘込部とによって転写パターンを構成するタイプの位相シフトマスクである。

[0062] 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3、遮光膜4、およびハードマスク膜

5を備えている。

- [0063] 透光性基板1は、露光光に対して高い透過率を有し、十分な剛性を持つものであれば、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エキシマレーザー光（波長193nm）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。透光性基板1は、波長193nmの光に対する屈折率 $n_3$ が1.5以上1.6以下であり、かつ、波長193nmの光に対する消衰係数 $k_3$ が0.1以下であることが好ましい。なお、透光性基板1の消衰係数 $k_3$ の下限値は0.0である。
- [0064] エッチングストッパー膜2は、上述した（条件1）から（条件8）のいずれかを満たす材料で形成される。また、エッチングストッパー膜2は、位相シフト膜3をパターニングする際に行われるフッ素系ガスを用いるドライエッチングに対し、位相シフト膜3との間でエッチング選択性が得られ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、転写パターン形成領域101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、透光部における位相シフトパターン3bがない領域である掘込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の主表面に接して形成されていることが好ましい。
- [0065] 露光光に対する透光性基板1の透過率を100%としたときの積層構造でのエッチングストッパー膜2の透過率は、80%以上であることが好ましく、85%以上であるとより好ましい。また、エッチングストッパー膜2および位相シフト膜3の積層構造での波長193nmの光に対する透過率と、エッチングストッパー膜2のみでの波長193nmの光に対する透過率との間の差が、5%以上であることが好ましく、6%以上であるとより好ましい。

[0066] エッチングストッパー膜2は、酸素含有量が50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。他方、エッチングストッパー膜2は、酸素含有量が67原子%以下であることが好ましい。

[0067] エッチングストッパー膜2は、ハフニウムおよび酸素を含有する材料からなることが、薬液耐性や洗浄耐性の観点から好ましい。エッチングストッパー膜2は、フッ素系ガスを用いたドライエッチングに対し、位相シフト膜3との間でのエッチング選択性を低下させる元素（たとえば、ケイ素）は含有しないことが好ましい。また、エッチングストッパー膜2は、ハフニウムおよび酸素からなる材料で形成されているとより好ましい。ここで、ハフ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（He）、ネオン（Ne）、アルゴン（Ar）、クリプトン（Kr）およびキセノン（Xe）等の貴ガス、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中にハフ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中におけるハフ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。このため、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上記元素（貴ガス、水素、炭素等）においても合計含有量は3原子%以下が好ましい。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。このことにより、エッチングストッパー膜2の表面粗さを良好なものとしていくことができつつ、露光光に対する透過率を高めることができる。

[0068] 一方、エッチングストッパー膜2は、ハフニウムだけでなく、エッチングストッパー膜2の消衰係数 $k_2$ を下げる作用を有する金属元素も含有することが、エッチングストッパー膜2のArF露光光に対する透過率を上げる観点から好ましい。その観点からエッチングストッパー膜2に含有させる金属元素としては、アルミニウム、ジルコニウム、インジウム、スズなどがあげら

れる。たとえば、エッチングストッパー膜2をハフニウム、アルミニウムおよび酸素を含有する材料で形成する場合、エッチングストッパー膜2のハフニウム(Hf)とアルミニウム(Al)の合計含有量[原子%]に対するハフニウム(Hf)の含有量[原子%]の比率( $Hf / [Hf + Al]$ 比率)は、0.86以下であると好ましい。また、その場合におけるエッチングストッパー膜2の $Hf / [Hf + Al]$ 比率)は、0.60以上であると好ましい。

[0069] エッチングストッパー膜2は、上述した(条件1)から(条件8)のいずれかを満たすことを前提としたうえで、厚さが1nm以上であることが好ましい。マスクブランク100から位相シフトマスク200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1nm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2nm以上であるとより好ましい。

[0070] 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、エッチングストッパー膜2は、10nm以下であることが望まれ、5nm以下であると好ましく、4nm以下であるとより好ましい。

[0071] エッチングストッパー膜2は、波長193nmの光に対する屈折率 $n_2$ が3.1以下であると好ましく、3.0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、屈折率 $n_2$ が2.5以上で形成される。一方、エッチングストッパー膜2は、波長193nmの光に対する消衰係数 $k_2$ (以下、単に消衰係数 $k_2$ という。)が0.4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を高くするため

ある。エッチングストッパー膜2は、消衰係数 $k_2$ が0.05以上であると好ましく、0.1以上であるとより好ましく、0.2以上であるとさらに好ましい。

[0072] 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（すなわち、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。

[0073] 位相シフト膜3は、ケイ素と酸素を含有する露光光に対して透明な材料からなり、所定の位相差を有するものである。具体的には、透光部の位相シフト膜3をパターンニングし、位相シフト膜3が存在している非掘込部と存在していない掘込部とを形成し、位相シフト膜3が存在していない掘込部を透過した露光光（ArFエキシマレーザーの露光光）に対して、位相シフト膜3が存在している非掘込部を透過した露光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合うようにして、境界部における光強度をほぼゼロとし、解像度を向上させるものである。

[0074] 位相シフト膜3は、波長193nmの光を95%以上の透過率で透過させる機能（透過率）と、位相シフト膜3を透過した前記露光光に対して前記位相シフト膜3の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した前記光との間で150度以上210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、この位相シフト膜3の位相差は、150度以上200度以下であるとより好ましく、150度以上190度以下であるとさらに好ましい。位相シフト膜3の露光光透過率は、露光効率向上の観点から、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。

[0075] 位相シフト膜3の厚さは200nm以下であることが好ましく、190nm以下であるとより好ましい。一方で、位相シフト膜3の厚さは143nm以上であることが好ましく、153nm以上であるとより好ましい。

[0076] 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、波長193nmの光に対する屈折率 $n_1$ は、1.5以上であることが求められ、1.52以上であると好ましく、1.54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 $n_1$ は、1.68以下であると好ましく、1.63以下であるとより好ましく、1.60以下であるとさらに好ましい。位相シフト膜3の波長193nmの光に対する消衰係数 $k_1$ は、0.1以下であることが求められ、0.02以下が好ましく、0に近いことがより好ましい。

[0077] 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ときの諸条件を調整して、その薄膜が所定の屈折率 $n$ 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を反応性スパッタリングで成膜する場合、上記の屈折率 $n_1$ と消衰係数 $k_1$ の範囲にするには、貴ガスと反応性ガス（酸素ガス）の混合ガスの比率を調整することが有効であるが、それだけに限られない。反応性スパッタリングで成膜するときの成膜室内の圧力、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が所定の屈折率 $n_1$ および消衰係数 $k_1$ になるように適宜調整されるものである。

[0078] 位相シフト膜3は、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が、ケイ素および酸素を含有する材料からなる。ケイ素に酸素を含有させることで、露光光に対して高い透明度を確保することができ、位相シフト膜3として好ましい光学特性を得ることができる。

[0079] 位相シフト膜3は、上述のようにケイ素と酸素を含有する材料からなる。露光光に対する透過率や耐光性を高め、また、ドライエッチングによる加工性を高めるためには、位相シフト膜3は、ケイ素と酸素以外の元素の含有量を5原子%以下とすることが好ましく、3原子%以下とすることがより好ましい。さらに好ましくは、位相シフト膜3は、ケイ素と酸素からなる材料、

例えば $\text{SiO}_2$ が好ましい。位相シフト膜3をスパッタ法で成膜する場合は、この膜にバッファーガスとして用いられたヘリウム（He）、ネオン（Ne）、アルゴン（Ar）、クリプトン（Kr）およびキセノン（Xe）等の貴ガスや、真空中に存在する水素（H）、炭素（C）等が不可避免的に含有される。その場合でも、成膜条件を最適化することや、成膜後にアニールを行うことにより、位相シフト膜3に含まれるケイ素と酸素以外のこれらの元素の合計含有量を5原子%以下にすることが好ましく、3原子%以下とすることがより好ましい。

[0080] 酸化ケイ素系材料の位相シフト膜3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、 $\text{SiO}_2$ ターゲットなど）を用いる場合には、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。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好ましい。

[0081] 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よく、層の厚さ方向で組成傾斜した構成であってもよい。

[0082] 遮光膜4は、露光光を高い遮光率で遮光する機能が求められる。遮光膜4は、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があると好ましく、3.0以上のODがあるとより好ましい。ここで、図2に示されているように、遮光帯形成領域102とは、露光転写の対象となるパターン（回路パターン）が形成されている転写パターン形成領域101の外側に形成された遮光領域のことである。遮光帯形成領域102は、ウェハへの露光転写の際に隣接露光による悪影響（露光光の被り）を防止する目的で形成される。

[0083] 図1に記載の形態におけるマスクブランク100は、位相シフト膜3の上

に、他の膜を介さずに遮光膜4を積層した構成としている。この構成の場合の遮光膜4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。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、クロム金属のほか、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一以上の元素を含有する材料が挙げられる。

[0084] 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一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、インジウムおよびスズのうち一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一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。

[0085] マスクブランク100において、遮光膜4をエッチングするとき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されたハードマスク膜5を遮光膜4の上にさらに積層させた構成とすると好ましい。ハードマスク膜5は、基本的に光学濃度の制限を受けないため、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の厚さがあれば十分である。このため、レジスト膜を従来よりも大幅に厚さを薄くすることができる。レジスト膜の薄膜化は、レジスト解像度の向上とパターン倒れ防止に効果があり、微細化要求に対応していく上で極めて重要である。

- [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、ケイ素を含有する材料で形成されることが好ましい。なお、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。このため、ハードマスク膜5の表面をHMDS (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、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{SiON}$ 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、前記のケイ素を含有する材料のほか、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、タンタル金属のほか、タンタルに窒素、酸素、ホウ素および炭素から選ばれる一以上の元素を含有させた材料などが挙げられる。
- [0088] 一方、遮光膜4として、位相シフト膜3側からクロムを含有する材料からなる層と遷移金属とケイ素を含有する材料からなる層がこの順に積層した構造を備えてもよい。この場合におけるクロムを含有する材料の具体的な事項については、上記の遮光膜4の場合と同様である。また、遷移金属とケイ素を含有する材料からなる層において、その層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)、亜鉛 (Zn)、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。その層に含有させる遷移金属元素以外の金属元素としては、アルミニウム (Al)、インジウム (In)、スズ (Sn) およびガリウム (Ga) などが挙げられる。
- [0089] 上記のクロムを含有する材料からなる層と遷移金属とケイ素を含有する材料からなる層が積層した構造の遮光膜4の場合、ハードマスク膜5は、クロムを含有する材料で形成されていることが好ましい。
- [0090] 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。

[0091] 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。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。

[0092] エッチングストッパー膜2の成膜方法に関しては、成膜室内にハフニウムを含有するターゲット（表層を除き酸素を実質的に含有しないハフニウムターゲット、またはハフニウムと酸素を含有するターゲット）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、アルゴンガス等の貴ガス雰囲気下（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、ターゲット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、プラズマ化した貴ガス粒子がターゲットに衝突してスパッタ現象が起こり、透光性基板1の表面にハフ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。このとき、エッチングストッパー膜2の膜厚、屈折率 $n_2$ 、消衰係数 $k_2$ は、上述した（条件1）から（条件5）のいずれかを満たすように、成膜条件が設定される。

[0093] 以上のように、この第1の実施形態のマスクブランク100は、ArF露光光に対して80%以上の高い透過率を有するとともに、透光部において5%以上の透過率差を得ることのできるエッチングストッパー膜2を備えた位相シフトマスク用のマスクブランク100を提供することができる。

[0094] [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）では、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に位相シフトパターン3aが形成され、遮光膜4に遮光パターン4bが形成されていることを特徴としている。なお、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（図3参照）。

[0095] 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上に、エッチングストッパー膜2、位相シフトパターン3a、および遮光パターン4bがこの順に積層された構造を備える。位相シフトパターン3aは、ケイ素および酸素を含有する材料からなる。エッチングストッパー膜2は、上述した（条件1）から（条件5）のいずれかを満たす材料で形成されていることを特徴とするものである。そして、エッチングストッパー膜2は、位相シフト膜3をパターニングする際に行われるフッ素系ガスを用いるドライエッチングに対し、位相シフト膜3との間でエッチング選択性が得られる材料で形成されている。なお、この位相シフトマスク200における、透光性基板1、エッチングストッパー膜2、位相シフトパターン3a、および遮光パターン4bの具体的な構成については、マスクブランク100の場合と同様である。

[0096] 以下、要部断面構造図である図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た場合について述べる。

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うことによって第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にハードマスクパターン5aを形成する（図3（b）参照）。

[0097] 次に、第1のレジストパターン6aを除去する。その後、ハードマスクパターン5aをマスクとして、塩素系ガスと酸素系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に位相シフトパターン3aを形成する（図3（d）参照）。このドライエッチングにより、ハードマスクパターン5aは除去される。

[0098] 続いて、レジスト膜をスピン塗布法によって形成し、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（遮光帯を含むパターン）を電子線で描画して、さらに現像処理等の所定の処理を行うことによって第2のレジストパターン7bを形成する（図3（e）参照）。

[0099] その後、第2のレジストパターン7bをマスクとして、塩素系ガスと酸素系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に遮光パターン4bを形成する（図3（f）参照）。

[0100] その後、第2のレジストパターン7bを除去してから洗浄工程を行う。洗浄工程後、必要に応じて波長193nmの光を用いてマスク欠陥検査を行う。さらに、欠陥検査の結果によっては必要に応じて欠陥修正を行って、位相シフトマスク200が製造される（図3（g）参照）。エッチングストップパー膜2は、193nmの波長を有するArF露光光に対して80%以上の高い透過率を有するとともに、透光部において5%以上の透過率差を得ることのできるものである。このため、高い精度でのパターンの形成を行うことが可能となる。

## [0101] [半導体デバイスの製造]

第1の実施形態の半導体デバイスの製造方法は、第1の実施形態の位相シフトマスク200または第1の実施形態のマスクブランク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。このため、第1の実施形態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。

[0102] なお、ここまでは第1の実施形態のマスクブランク100を、CPLマスクを製造するために適用する態様について説明してきた。しかしながら、本発明のマスクブランクの適用対象は、特にCPLマスクに限定されず、たとえばレベンソン型の位相シフトマスクを製造する用途にも同様に適用できる。

## [0103] &lt;別の実施形態&gt;

以下に別な実施形態について、図6を用いて説明する。図6は、シミュレーション結果から導き出された、透過率80%を満たすエッチングストッパー膜の屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ と、最大膜厚 $d$ の関係を示す図である。要求されるパターンの線幅等によっては、透過率差の条件を満たさなくとも、透過率80%以上であればよい場合がある。そして、面内の膜厚分布の均一性の点等で、エッチングストッパー膜の最小膜厚 $d$ として、3nm以上を確保することが必要となる場合がある。このような状況を考慮して、図4に関して述べたように、位相シフト膜との積層構造において透過率80%を満たすエッチングストッパー膜の屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ と最大膜厚 $d$ との関係を整理した。そして、積層構造において透過率80%を満たすエッチングストッパー膜の最小膜厚 $d$ が3nm以上となる近似曲線（図4に示す $d = 3.0$ （ $T = 80\%$ ））に対応する関係式である式（A）を算出し、この式（A）に基づいて、（条件A）を算出した。

$$(\text{条件A}) \quad k_2 \leq -0.590 \times n_2^2 + 0.148 \times n_2 + 0.404$$

[0104] ここで、（条件A）の等式部分が、式（A）に対応している。エッチングストッパー膜の屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ が、上記の（条件A）を満たす場合には、最小膜厚 $d$ が3 nmの場合において透過率80%以上の条件を満たすことができる。

なお、限定されるものではないが、エッチングストッパー膜は、波長193 nmの光に対する屈折率 $n_2$ が2.5以上3.1以下、かつ波長193 nmの光に対する消衰係数 $k_2$ が0.2以上0.4以下であることが好ましい。

この別の実施形態におけるマスクブランクの各構成は、上述した第1の実施形態におけるマスクブランク100において、エッチングストッパー膜2が、上述した（条件A）を満たす材料で構成される点以外は、共通している。

### 実施例

[0105] 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。分光エリプソメーター（J. A. Woollam社製 M-2000D）を用いてこの透光性基板1の各光学特性を測定したところ、波長193 nmの光における屈折率 $n_3$ は1.556、消衰係数 $k_3$ は0.00（測定下限）であった。

[0106] 次に、透光性基板1の表面に接して、ハフニウムおよび酸素からなるエッチングストッパー膜2（HfO膜）を3.3 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、Hfターゲットを放電させ、アルゴン（Ar）および酸素（O<sub>2</sub>）の混合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。

- [0107] また、上記の分光エリプソメーター（J． A． Wo o l l a m社製 M-2000D）を用いてエッチングストッパー膜2の各光学特性を測定したところ、波長193nmの光における屈折率 $n_2$ は2.84、消衰係数 $k_2$ は0.31であった。このエッチングストッパー膜の屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ は、上述した（条件2）を満たすものである。また、エッチングストッパー膜2の屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ は、上述した（式A）をも満たすものである。
- [0108] 次に、エッチングストッパー膜2の表面に接して、ケイ素と酸素を含有した $\text{SiO}_2$ からなる位相シフト膜3を177nmの厚さで形成した。具体的には、エッチングストッパー膜2が形成された透光性基板1を枚葉式RFスパッタリング装置内に設置し、二酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）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RFスパッタリングにより、エッチングストッパー膜2の上に、 $\text{SiO}_2$ からなる位相シフト膜3を形成した。なお、別の透光性基板1の主表面に対して、同条件で $\text{SiO}_2$ からなる位相シフト膜3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193nmにおける屈折率 $n_1$ は1.56、消衰係数 $k_1$ は0.00（測定下限）であった。
- [0109] その後、位相シフト膜3の表面に接して、クロムを含有する遮光膜4を59nmの厚さで形成した。この遮光膜4は、クロムのほかに酸素と炭素を含有する $\text{CrOC}$ 膜である。具体的には、枚葉式DCスパッタリング装置内に位相シフト膜3が形成された後の透光性基板1を設置し、クロム（Cr）ターゲットを用いて、二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）およびヘリウム（He）の混合ガス雰囲気での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。次に、上記遮光膜4（ $\text{CrOC}$ 膜）が形成された透光性基板1に対して、加熱処理を施した。具体的には、ホットプレートを用いて、大気中で加熱温度を280℃、加熱時間を5分として、加熱処理を行った。
- [0110] 加熱処理後の遮光膜4に対し、X線光電子分光分析法（ESCA、RBS

補正有り)で分析を行った。この結果、遮光膜4の透光性基板1側とは反対側の表面近傍の領域(表面から2 nm程度の深さまでの領域)は、それ以外の領域よりも酸素含有量が多い組成傾斜部(酸素含有量が40原子%以上)を有することが確認できた。また、遮光膜4の組成傾斜部を除く領域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%であることがわかった。さらに、遮光膜4の組成傾斜部を除く領域の厚さ方向における各構成元素の差は、いずれも3原子%以下であり、厚さ方向の組成傾斜は実質的にないことが確認できた。なお、以下に示すほかの膜の組成についても、上記遮光膜4と同様に、X線光電子分光分析法(ESCA、RBS補正有り)によって得られたものである。

[0111] また、加熱処理後の遮光膜4に対し、分光光度計(アジレントテクノロジー社製 Cary 4000)を用いてArFエキシマレーザーの光の波長(約193 nm)における光学濃度(OD)を測定したところ、3.0以上であることが確認できた。

[0112] 次に、遮光膜4の表面に接して、ケイ素と酸素を含有したSiO<sub>2</sub>からなるハードマスク膜5を12 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遮光膜4が形成された後の透光性基板1を設置し、二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)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RFスパッタリングにより、遮光膜4の上に、SiO<sub>2</sub>からなるハードマスク膜5を形成した。以上の手順で、実施例1のマスクブランク100を製造した。

[0113] なお、同様の手順で、別の透光性基板にエッチングストッパー膜を形成し、上記の分光エリプソメーターにより、そのエッチングストッパー膜のみの状態での波長193 nmの光における透過率を測定した。その結果、透光性基板の透過率を100%としたときの透過率が75.0%であった。

[0114] 続いて、同様の手順で、そのエッチングストッパー膜の表面に接して位相シフト膜を形成し、上記の分光エリプソメーターにより、そのエッチングストッパー膜と位相シフト膜の積層構造での波長193 nmの光における透過

率を測定した。その結果、透光性基板の透過率を100%としたときの透過率が80.1%であった。

[0115] この結果から、実施例1のエッチングストッパー膜2は、位相シフト膜3の積層構造での透過率が80.1%であり、80%以上であることがわかった。一方、エッチングストッパー膜2と位相シフト膜3の積層構造での透過率とエッチングストッパー膜2のみでの透過率との透過率差は、5.1%であり、5%以上であった。この実施例1のマスクブランク100から位相シフトマスク200を作製したとしても、必要とされる微細なパターンを形成することができるといえる。

[0116] [位相シフトマスクの製造と評価]

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に形成すべきパターンを電子線描画し、所定の現像処理を行い、第1のレジストパターン6aを形成した(図3(a)参照)。

[0117] 次に、第1のレジストパターン6aをマスクとし、 $\text{CF}_4$ 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にハードマスクパターン5aを形成した(図3(b)参照)。

次に、残存する第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をマスクとして、塩素と酸素の混合ガス(ガス流量比  $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 20 : 1$ )を用いた高バイアス条件でのドライエッチングを行い、遮光膜4に遮光パターン4aを形成した(図3(c)参照)。

[0118] 次に、遮光パターン4aをマスクとして、 $\text{CF}_4$ ガスを用いたドライエッチングを行い、位相シフト膜3に位相シフトパターン3aを形成した(図3(d)参照)。このエッチングの初期段階では、遮光パターン4aの上に形成

されているハードマスクパターン5 aもエッチングマスクとして機能した。

しかし、このハードマスク膜5の材料と位相シフト膜3の材料が同じSiO<sub>2</sub>であることから、ハードマスクパターン5 aは、早い段階で除去された。

[0119] 次に、スピン塗布法によって、遮光パターン4 a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200 nmで形成した。次に、このレジスト膜に対して、遮光膜4に形成すべきパターンを電子線描画し、所定の現像処理を行い、第2のレジストパターン7 bを形成した（図3（e）参照）。続いて、第2のレジストパターン7 bをマスクとして、塩素と酸素の混合ガス（ガス流量比 Cl<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> = 4 : 1）を用いたドライエッチングを行い、遮光膜4に遮光パターン4 bを形成した（図3（f）参照）。次に、第2のレジストパターン7 bをアッシングにより除去し、洗浄処理を行って、実施例1の位相シフトマスク（CPLマスク）200を作製した（図3（g）参照）。

[0120] この実施例1の位相シフトマスク200に対し、AIMS193（Carl Zeiss社製）を用いて、波長193 nmの露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、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。この結果から、実施例1の位相シフトマスク200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いえる。

[0121] （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100は、エッチングストッパー膜2の構成を除いて、実施例1のマスクブランク100と同様にして製造した。具体的には、この実施例2のマスクブランク100では、エッチングストッパー膜2に、波長193 nmの光における屈折率 $n_2$ は2.70、消衰係数 $k_2$ は

0.25である材料を用い、4 nmの膜厚で形成した。したがって、このエッチングストッパー膜2は、上述した（条件3）および（条件4）の両方を満たすものである。また、エッチングストッパー膜2の屈折率 $n_2$ および消衰係数 $k_2$ は、上述した（条件A）をも満たすものである。透光性基板1上にエッチングストッパー膜2、位相シフト膜3および遮光膜4がこの順に積層されたマスクブランク100の構造と、透光性基板1、位相シフト膜3、遮光膜4の材料や製法は実施例1と同じものである。

[0122] 実施例1の場合と同様の手順で、実施例2のエッチングストッパー膜2のみの状態での波長193 nmの光における透過率を測定したところ、透光性基板1の透過率を100%としたときの透過率が75.2%であった。また、エッチングストッパー膜2と位相シフト膜3の積層状態での波長193 nmの光における透過率を測定したところ、透光性基板1の透過率を100%としたときの透過率が80.4%であり、80%以上であることがわかった。この結果から、実施例2のエッチングストッパー膜2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。一方、エッチングストッパー膜2と位相シフト膜3の積層構造での透過率とエッチングストッパー膜2のみでの透過率との透過率差は、5.2%であり、5%以上であった。この実施例2のマスクブランク100から位相シフトマスク200を作製したとしても、必要とされる微細なパターンを形成することができるといえる。

[0123] [位相シフトマスクの製造と評価]

次に、この実施例1と同様の手順で、実施例2のマスクブランク100を用い、実施例2の位相シフトマスク200を作製した。

[0124] 実施例2の位相シフトマスク200に対し、AIMS193（Carl Zeiss社製）を用いて、波長193 nmの露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、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。この結果から、実施例 2 の位相シフトマスク 200 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いえる。

[0125] (比較例 1)

[マスクブランクの製造]

この比較例 1 のマスクブランクは、エッチングストッパー膜の構成を除いて、実施例 1 のマスクブランク 100 と同様にして製造した。具体的には、この比較例 1 のマスクブランクでは、エッチングストッパー膜に、波長 193 nm の光における屈折率  $n_2$  は 2.60、消衰係数  $k_2$  は 0.40 である材料を用い、2.5 nm の膜厚で形成した。したがって、このエッチングストッパー膜は、上述した (条件 1) ~ (条件 8) のいずれも満たすものではない。また、このエッチングストッパー膜は、上述した (条件 A) も満たすものではない。透光性基板上にエッチングストッパー膜、位相シフト膜および遮光膜がこの順に積層されたマスクブランクの構造と、透光性基板、位相シフト膜、遮光膜の材料や製法は実施例 1 と同じものである。

[0126] 実施例 1 の場合と同様の手順で、比較例 1 のエッチングストッパー膜のみの状態での波長 193 nm の光における透過率を測定したところ、透光性基板の透過率を 100% としたときの透過率が 78.5% であった。また、エッチングストッパー膜と位相シフト膜の積層状態での波長 193 nm の光における透過率を測定したところ、透光性基板の透過率を 100% としたときの透過率が 81.7% であった。一方、エッチングストッパー膜と位相シフト膜の積層構造での透過率とエッチングストッパー膜のみでの透過率との透過率差は、3.2% であり、5% 未満であった。このことから、この比較例 1 のマスクブランクから位相シフトマスクを作製した場合、必要とされる微細なパターンを形成することが困難といえる。

[0127] [位相シフトマスクの製造と評価]

次に、実施例 1 と同様の手順で、比較例 1 のマスクブランクを用い、比較

例 1 の位相シフトマスクを作製した。

- [0128] 比較例 1 の位相シフトマスクに対し、A I M S 1 9 3 (C a r l Z e i s s 社製) を用いて、波長 1 9 3 n m の露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、設計仕様を十分に満たすものではなかった。この結果から、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断線や短絡が多発することが予想される。

### 符号の説明

- [0129] 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  
3 a …位相シフトパターン  
4 …遮光膜  
4 a、4 b …遮光パターン  
5 …ハードマスク膜  
5 a …ハードマスクパターン  
6 a …レジストパターン  
7 b …レジストパターン  
1 0 0 …マスクブランク  
2 0 0 …位相シフトマスク  
1 0 1 …パターン形成領域  
1 0 2 …遮光帯形成領域