

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いる。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、位相シフト膜に形成されたパターンの検査精度を高めるために、検査光についても短波長化が進んでいる。近年においては、A r Fエキシマレーザーと同等の波長193nmの検査光を用いたパターンの欠陥検査も行われている。このような短波長の検査光を用いてパターンの欠陥を精度良く行うためには、エッチングストッパー膜のみでの波長193nmの光に対する反射率を、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の光に対する反射率で除して算出されるコントラスト比が1.5以上であることが望まれる。

[0011] 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る。すなわち、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、A r F 露光光に対して高い透過率を有するとともに、A r F 露光光と同等の193nmの波長を有する検査光に対して高いコントラスト比を得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を目的としている。また、このマスクブランクを用いて製造される位相シフトマスクを提供することを目的としている。そして、本発明は、このような位相シフトマスクを用いた半導体デバイスの製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0012] 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2.6以上、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)および(条件2)のうちのいずれかの条件を満たす

ことを特徴とするマスクブランク。

(条件1) $k_2 \leq -0.188 \times n_2 + 0.879$

(条件2) $k_2 > -0.188 \times n_2 + 0.879$ かつ $k_2 \leq 2.750 \times n_2 - 6.945$

[0013] (構成2)

前記エッチングストッパー膜は、前記屈折率 n_2 が3.1以下であることを

特徴とする構成 1 記載のマスクブランク。

[0014] (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。

[0015] (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。

[0016] (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。

[0017] (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。

[0018] (構成 7)

前記エッチングストッパー膜のみでの波長 193 nm の光に対する表面反射率を、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 の光に対する表面反射率で除して算出されるコントラスト比が 1.5 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。

[0019] (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。

[0020] (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。

。

[0021] (構成 1 0)

前記エッチングストッパー膜は、厚さが 1 nm 以上 4 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。

[0022] (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。

[0023] (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。

[0024] (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。

[0025] (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 2.6 以上、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) および (条件 2) のうちのいずれかの条件を満たす

ことを特徴とする位相シフトマスク。

(条件 1) $k_2 \leq -0.188 \times n_2 + 0.879$

(条件2) $k_2 > -0.188 \times n_2 + 0.879$ かつ $k_2 \leq 2.750 \times n_2 - 6.945$

[0026] (構成15)

前記エッチングストッパー膜は、前記屈折率 n_2 が3.1以下であることを特徴とする構成14記載の位相シフトマスク。

[0027] (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。

[0028] (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。

[0029] (構成18)

前記透光性基板は、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。

[0030] (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193nm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。

[0031] (構成20)

前記エッチングストッパー膜のみでの波長193nmの光に対する表面反射率を、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193nmの光に対する表面反射率で除して算出されるコントラスト比が1.5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。

[0032] (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 1 4 から 2 0 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0033] (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。

[0034] (構成 2 3)

前記エッチングストッパー膜は、厚さが 1 n m 以上 4 n m 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。

[0035] (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 1 9 3 n m 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 1 9 3 n m の光との間で 1 5 0 度以上 2 1 0 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。

[0036] (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。

[0037] (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。

[0038] (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。

発明の効果

[0039] 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2.6以上、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）および（条件2）のうちのいずれかの条件を満たすことを特徴とする。

$$(\text{条件1}) \quad k_2 \leq -0.188 \times n_2 + 0.879$$

$$(\text{条件2}) \quad k_2 > -0.188 \times n_2 + 0.879 \quad \text{かつ} \quad k_2 \leq 2.750 \times n_2 - 6.945$$

この発明によれば、193nmの波長を有するArF露光光に対して高い透過率を有するとともに、193nmの波長を有する検査光に対して高いコントラスト比を得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。このように、波長193nmの光には、ArF露光光と、このArF露光光と同等の193nmの波長を有する検査光が含まれる。

図面の簡単な説明

[0040] [図1]本発明の第1の実施形態におけるマスクブランクの構成を示す断面図である。

[図2]本発明の第1の実施形態における位相シフトマスクの構成を示す断面図である。

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

[図4]シミュレーション結果から導き出された、表面反射コントラスト比1.5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 （ k_2 の範囲は0.20から0.40。）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、裏面反射コントラスト比1.5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 (k_2 の範囲は0.20から0.40。)と、最小膜厚 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、表面反射コントラスト比1.5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 (k_2 の範囲は0.05から0.40。)と、最大膜厚 d の関係を示す図である。

[図7]シミュレーション結果から導き出された、裏面反射コントラスト比1.5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 (k_2 の範囲は0.05から0.40。)と、最小膜厚 d の関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0041] 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、ArF露光光と同等の193nmの波長を有する検査光に対して1.5以上の高いコントラスト比を得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。

[0042] 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。

[0043] 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

一膜の屈折率 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 2.6 から 3.1 の範囲および消衰係数 k_2 を 0.05 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。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。

[0044] その後、このシミュレーション結果を元に、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 および図 6 には、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 の関係が示されている。

図 4 および図 6 中に示される、エッチングストッパー膜の最大膜厚 d が 2.5 nm、3.0 nm であるときの、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 のそれぞれの関係式は、以下のようになる。

$$k_2 = -0.156 n_2 + 0.859 \quad (\text{最大膜厚 } d = 2.5 \text{ nm の場合})$$

$$k_2 = -0.188 n_2 + 0.879 \quad (\text{最大膜厚 } d = 3.0 \text{ nm の場合})$$

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 および消衰係数 k_2 とには負の相関関係があることを見出した。

[0045] また、本発明者らは、表面反射コントラスト比 1.5 および裏面反射コントラスト比 1.5 を満たすための、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。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。

[0046] その後、このシミュレーション結果を元に、表面反射コントラスト比 1.

5 および裏面反射コントラスト比 1.5 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 と最小膜厚 d との関係をそれぞれ整理した。図 4 および図 6 には、表面反射コントラスト比 1.5 を満たす、エッチングストッパー膜の最小膜厚 $d = 2.0 \text{ nm}$ 、 2.5 nm 、 3.0 nm の場合における近似曲線が示されている。また、図 5 および図 7 には、裏面反射コントラスト比 1.5 を満たす、エッチングストッパー膜の最小膜厚 $d = 2.0 \text{ nm}$ 、 2.5 nm の場合における近似曲線が示されている。図 4 から図 7 に示される屈折率 n_2 および消衰係数 k_2 の範囲において、裏面反射コントラスト比 1.5 を満たす最小膜厚 d の値は、表面反射コントラスト比 1.5 を満たす最小膜厚 d の値よりも常に小さくなっている。これらのことから、表面反射コントラスト比 1.5 を満たすようにエッチングストッパー膜の最小膜厚 d を設定すれば、裏面反射コントラスト比 1.5 を満たすことができることを見出した。

[0047] そして、図 4 および図 6 に示されるように、表面反射コントラスト比 1.5 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 と最小膜厚 d の関係と、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。その結果、最大膜厚 $d = 3.0 \text{ nm}$ の場合における

$$k_2 = -0.188 \times n_2 + 0.879$$

の関係を満たす k_2 の値およびこの値を下回る k_2 の値であれば、透過率とコントラスト比のそれぞれの条件を両立させることを見出した（なお、ここでは説明の便宜上 k_2 の値に着目したが、 n_2 の値についても同様のことが言える）。すなわち、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、

$$(\text{条件 1}) \quad k_2 \leq -0.188 \times n_2 + 0.879$$

を満たすとき、透過率とコントラスト比のそれぞれの条件を両立させられることを見出した。

[0048] また、図4および図6において、

$$k_2 > -0.188 \times n_2 + 0.879$$

となる領域は、最大膜厚 d が 3.0 nm 未満となる領域である。一方、図4および図6に示す $d = 3.0 \text{ nm}$ （表面反射コントラスト比 1.5 ）で示した近似曲線よりも左側となる領域では、最小膜厚 d が 3.0 nm を超える領域となる。したがって、図4および図6においてこれらの領域が重なる領域（ハッチングした領域B）では、それぞれの条件を両立させることができないことが分かった。そこで、この領域を除外するため、最小膜厚 $d = 3.0 \text{ nm}$ の近似曲線と（条件1）の式との交点を求め、この交点より上側の近似曲線に対して直線近似を行い、以下の式を得た。

$$k_2 = 2.750 \times n_2 - 6.945$$

すなわち、

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、

$$\text{（条件2） } k_2 > -0.188 \times n_2 + 0.879 \quad \text{かつ} \quad k_2 \leq 2.750 \times n_2 - 6.945$$

を満たすとき、透過率とコントラスト比のそれぞれの条件を両立させられることを見出した。

[0049] 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から図7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コントラスト比、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。

[0050] <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。

[0051] 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。

[0052] 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バンク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。

[0053] 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る、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バ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。

[0054] エッチングストッパー膜2は、上述した（条件1）および（条件2）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をパターン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。

- [0055] 露光光に対する透光性基板 1 の透過率を 100%としたときのエッチングストッパー膜 2 の透過率は、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。
- [0056] 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。
- [0057] 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 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できつつ、露光光に対する透過率を高めることができる。
- [0058] 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A r F 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。

[0059] エッチングストッパー膜2は、上述した(条件1)および(条件2)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。マスクブランクから位相シフトマスクを製造するまでに行われるフッ素系ガスによるドライエッチングによる影響、薬液洗浄による影響を考慮すると、エッチングストッパー膜2の厚さは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。

[0060] 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、4nm以下であることが望まれ、3nm以下であると好ましい。

[0061] 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2.6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 の露光光もしくは検査光に対する透過率を高くするためである。エッチングストッパー膜 2 は、消衰係数 k_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。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 位相シフト膜 3 は、波長 193 nm 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。

[0065] 位相シフト膜 3 の厚さは 200 nm 以下であることが好ましく、190 nm 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 143 nm

以上であることが好ましく、153 nm以上であるとより好ましい。

[0066] 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193 nm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い。位相シフト膜3の波長193 nm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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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 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。

[0070] 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、 SiO_2 ターゲットなど）を用いる場合においては、RFスパッタリングやイオンビームスパッタリングを適用することが好ましい。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。

[0071] 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。

[0072] 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。

- [0073] 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。
- [0074] 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。
- [0075] 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。

- [0076] 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、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 等で形成されるとより好ましい。
- [0077] 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。
- [0078] 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。
- [0079] 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。

- [0080] 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 hp 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。
- [0081] 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。
- [0082] 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）

および（条件２）のいずれかを満たすように、成膜条件が設定される。

[0083] 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露光光に対して高い透過率を有するとともに、ＡｒＦ露光光と同等の１９３ｎｍの波長を有する検査光に対して高いコントラスト比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。

[0084] [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）。

[0085] 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）および（条件２）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をパターン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。

[0086] 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 6 a を形成する（図 3（a）参照）。続いて、第 1 のレジストパターン 6 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を行い、ハードマスク膜 5 にハードマスクパターン 5 a を形成する（図 3（b）参照）。

[0087] 次に、第 1 のレジストパターン 6 a を除去する。その後、ハードマスクパターン 5 a 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 4 a を形成する（図 3（c）参照）。続いて、遮光パターン 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を行い、位相シフト膜 3 に位相シフトパターン 3 a 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 5 a は除去される。

[0088] 続いて、レジスト膜をスピン塗布法によって形成する。その後、レジスト膜に対して、遮光膜 4 に形成すべきパターン（遮光帯を含むパターン）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 7 b を形成する（図 3（e）参照）。

[0089] その後、第 2 のレジストパターン 7 b をマスクとして、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスを用いたドライエッチングを行い、遮光膜 4 に遮光パターン 4 b を形成する（図 3（f）参照）。

[0090] その後、第 2 のレジストパターン 7 b 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 193 nm 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一膜 2 は、193 nm の波長を有する ArF 露光光に対して高い透過率を有するとともに、ArF 露光光と同等の 193 nm の波長を有する検査光に対

して高いコントラスト比を得ることのできるものである。このため、高い精度での欠陥検査および欠陥修正を行うことが可能となる。

[0091] [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。

[0092] 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。

実施例

[0093] 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152mm×約152mmで、厚さが約6.35mmの合成石英ガラスからなる透光性基板1を準備した。この透光性基板1は、端面および主表面を所定の表面粗さ以下（二乗平均平方根粗さRqで0.2nm以下）に研磨され、その後、所定の洗浄処理および乾燥処理を施されたものである。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193nm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。

[0094] 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 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 (O₂) 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。別の透光性基板上に同条件で形成したエッチングストッパー膜に対してX線光電子分光法による分析を行った結果、Hf : O = 34 : 66 (原子%比) であった。

[0095] また、上記の分光エリプソメーター (J. A. Woollam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193 nmの光における屈折率 n_2 は2.73、消衰係数 k_2 は0.36であった。

[0096] 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SiO₂からなる位相シフト膜3を177 nm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 (SiO₂) 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、SiO₂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SiO₂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193 nm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。

[0097] 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59 nm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 (CO₂) 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 (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°C 、加熱時間を 5 分として、加熱処理を行った。

[0098] 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 $\text{Cr} : 71$ 原子%、 $\text{O} : 15$ 原子%、 $\text{C} : 14$ 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。

[0099] 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。

[0100] 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_2 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_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、遮光膜 4 の上に、 SiO_2 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。

[0101] 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 の光における表面反射率 (透光性基板 1 とは反対側の反射率) と裏面反射率 (透光性基板 1 側の反射率) をそれぞれ測定した。

その結果、表面反射率が14.3%であり、裏面反射率が10.7%であった。

[0102] 続いて、同様の手順で、そのエッチングストッパー膜2の表面に接して位相シフト膜3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2と位相シフト膜3の積層構造での波長193nmの光における透過率と表面反射率（透光性基板1とは反対側の反射率）と裏面反射率（透光性基板1側の反射率）をそれぞれ測定した。その結果、透光性基板1の透過率を100%としたときの透過率が81.3%であり、表面反射率が9.0%であり、裏面反射率が6.2%であった。

[0103] この結果から、実施例1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のみでの表面反射率をエッチングストッパー膜2と位相シフト膜3の積層構造での表面反射率で除して算出されるコントラスト比は、1.59であった。他方、エッチングストッパー膜2のみでの裏面反射率をエッチングストッパー膜2と位相シフト膜3の積層構造での裏面反射率で除して算出されるコントラスト比は、1.73であった。いずれのコントラスト比も1.5以上である。このことから、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、その位相シフトマスク200に対して波長193nmの光が検査光に用いられているマスク検査装置でマスク欠陥検査を行ったとしても、マスク欠陥を正常に判定することができるといえる。

[0104] [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6 aを形成した(図3(a)参照)。ここで、第1のレジストパターン6 aには、位相シフト膜3に欠陥が形成されるように、本来形成されるべき位相シフトパターンのほかにプログラム欠陥を加えておいた。

[0105] 次に、第1のレジストパターン6 aをマスクとし、 CF_4 ガスを用いたドライエッチングを行い、ハードマスク膜5にハードマスクパターン5 a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6 aをTMAHにより除去した。続いて、ハードマスクパターン5 a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4 aを形成した(図3(c)参照)。

[0106] 次に、遮光パターン4 aをマスクとして、 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3 a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4 a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_2 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。

[0107] 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 $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$)を用いたドライエッチングを行い、遮光膜4に遮光パターン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)。

[0108] 作製した実施例1の位相シフトマスク200に対し、波長193 nmの光

が検査光に用いられているマスク検査装置（K L A－T e n c o r社製 T e r o n 6 4 0）によってマスクパターンの検査を行った。その結果、プログラム欠陥を配置していた箇所の位相シフトパターン 3 a に欠陥を検出することができた。

[0109] この実施例 1 の位相シフトマスク 2 0 0 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、プログラム欠陥が存在する箇所以外は、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 2 0 0 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。

[0110]（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 1 0 0 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 1 0 0 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 1 0 0 では、エッチングストッパー膜 2 に、波長 1 9 3 n m の光における屈折率 n_2 は 2. 7 0、消衰係数 k_2 は 0. 4 0 である材料を用い、2. 8 n m の膜厚で形成した。したがって、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 1 0 0 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。

[0111] 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 と位相シフト膜 3 の積層状態での波長 1 9 3 n m 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 1 0 0 % としたときの透過率が 8 0. 1 % であった。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、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のみでの表面反射率をエッチングストッパー膜2と位相シフト膜3の積層構造での表面反射率で除して算出されるコントラスト比は、1.50であった。他方、実施例2のエッチングストッパー膜2のみでの裏面反射率をエッチングストッパー膜2と位相シフト膜3の積層構造での裏面反射率で除して算出されるコントラスト比は、1.60であった。いずれのコントラスト比も1.5以上である。このことから、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、その位相シフトマスク200に対して波長193nmの光が検査光に用いられているマスク検査装置でマスク欠陥検査を行ったとしても、マスク欠陥を正常に判定することができるといえる。

[0112] [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、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。作製した実施例2の位相シフトマスク200に対し、波長193nmの光が検査光に用いられているマスク検査装置（KLA-Tencor社製 Teron640）によってマスクパターンの検査を行った。その結果、プログラム欠陥を配置していた箇所位相シフトパターン3aに欠陥を検出することができた。

[0113] 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193nmの露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、プログラム欠陥が存在する箇所以外は、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。

[0114] (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、2.9 nm の膜厚で形成した。したがって、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。

[0115] 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 80.1% であった。しかし、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での表面反射率を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表面反射率で除して算出されるコントラスト比は、1.46 であり、1.5 を下回ってしまった。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、その位相シフトマスクに対して波長 193 nm の光が検査光に用いられているマスク検査装置でマスク欠陥検査を行った場合、マスク欠陥を正常に判定することが困難といえる。

[0116] [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。作製した比較例 1 の位相シフトマスクに対し、波長 193 nm の光が検査光に用いられているマスク検査装置 (KLA-Tencor 社製 Teron 640) によってマスクパターンの検査を行った。その結果、プログラム欠陥を配置していた箇所の位相シフトパターンに欠陥を検出することができなかった。

[0117] 比較例 1 の位相シフトマスクに対し、AIMS 193 (Carl Zei

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、プログラム欠陥が存在する箇所以外は、設計仕様を十分に満たしていた。しかし、この比較例1の位相シフトマスクは、プログラム欠陥を検出できないため、欠陥箇所を修正することもできない。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

- [0118] 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
3a…位相シフトパターン
4…遮光膜
4a、4b…遮光パターン
5…ハードマスク膜
5a…ハードマスクパターン
6a…第1のレジストパターン
7b…第2のレジストパターン
100…マスクブランク
200…位相シフトマスク
101…転写パターン形成領域
102…遮光帯形成領域