

(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
2022年11月3日(03.11.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/230694 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/32 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/017946
- (22) 国際出願日: 2022年4月15日(15.04.2022)
- (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 2021-077848 2021年4月30日(30.04.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社ニコン (NIKON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 林 賢利 (HAYASHI Kento); 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP). 宮城 茂彦 (MIYAGI Shigehiko); 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP). 八神 高史 (YAGAMI Takashi); 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 川北 喜十郎, 外 (KAWAKITA Kijuro et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿一丁目5番4号 YKBマイクガーデン 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, IT, JM, JO, JP, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

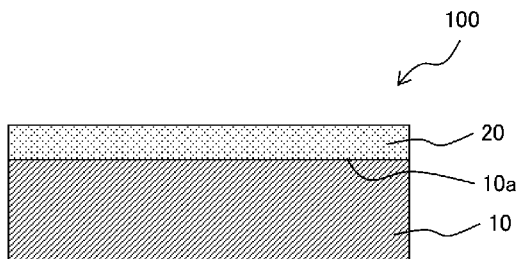
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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))

(54) Title: PHASE SHIFT MASK BLANK, PHASE SHIFT MASK, LIGHT EXPOSURE METHOD, AND DEVICE MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 位相シフトマスクブランク、位相シフトマスク、露光方法、及びデバイスの製造方法



(57) Abstract: Provided is a phase shift mask blank that allows for manufacture of a phase shift mask having a highly accurate pattern. A phase shift mask blank (100) comprises a base material (10) and a phase shift layer (20) formed on the base material (10) and containing zirconium (Zr), silicon (Si), and nitrogen (N). The phase shift layer (20) has a nitrogen concentration of greater than or equal to 51 atom%.

(57) 要約: パターン精度の高い位相シフトマスクを製造できる位相シフトマスクブランクを提供する。位相シフトマスクブランク(100)であって、基材(10)と、前記基材(10)上に形成された、ジルコニウム(Zr)、ケイ素(Si)及び窒素(N)を含む位相シフト層(20)とを有する。前記位相シフト層(20)に含まれる窒素濃度が、51原子%以上である。

WO 2022/230694 A1

明 細 書

発明の名称：

位相シフトマスクブランク、位相シフトマスク、露光方法、及びデバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、位相シフトマスクブランク、位相シフトマスク、露光方法、及びデバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 透明基材上に、酸化窒化クロムからなる位相シフト層が形成された位相シフトマスクが知られている（特許文献1）。従来から位相シフトマスクの品質の向上が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2011-013283号公報

[0004] 第1の態様に従えば、位相シフトマスクブランクであって、基材と、前記基材上に形成された、ジルコニウム（Zr）、ケイ素（Si）及び窒素（N）を含む位相シフト層とを有し、前記位相シフト層に含まれる窒素濃度が、51原子%以上である位相シフトマスクブランクが提供される。

[0005] 第2の態様に従えば、第1の態様の位相シフトマスクブランクの前記位相シフト層の一部が除去され、前記位相シフト層の表面に所定のパターンが形成されている位相シフトマスクが提供される。

[0006] 第3の態様に従えば、第2の態様の位相シフトマスクを介して感光性基板を露光する露光方法が提供される。

[0007] 第4の態様に従えば、第3の態様の露光方法を含むデバイスの製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、実施形態に係る位相シフトマスクブランクの概略断面図であ

る。

[図2]図2は、変形例に係る位相シフトマスクブランクスの概略断面図である。

[図3]図3は、実施形態に係る位相シフトマスクの概略断面図である。

[図4]図4(a)～(e)は、実施形態に係る位相シフトマスクの製造方法を説明する図である。

[図5]図5は、実施形態の露光方法に用いる露光装置の概略図である。

[図6]図6は、実施例における位相シフト層中の窒素濃度と、波長365nmの光に対する位相シフト層の屈折率及び消衰係数との関係を示すグラフである。

[図7]図7は、実施例における位相シフト層中の窒素濃度と、波長365nmの光に対する位相シフト層の透過率との関係を示すグラフである。

[図8]図8(a)～(j)は、実施例における位相シフト層断面のSEM写真である。

[図9]図9は、実施例における位相シフト層中の窒素濃度と位相シフト層断面の傾斜角度との関係を示すグラフである。

[図10]図10は、実施例におけるスパッタリングガス中の窒素導入比率と、波長365nmの光に対する位相シフト層の屈折率及び消衰係数との関係を示すグラフである。

[図11]図11は、実施例におけるスパッタリングガス中の窒素導入比率と、波長365nmの光に対する位相シフト層の透過率との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] [位相シフトマスクブランクス]

図1に示す、本実施形態の位相シフトマスクブランクス100について説明する。位相シフトマスクブランクス100は、基材10と、基材10の表面（基材表面）10a上に形成された位相シフト層（半透過層または位相シフト膜）20とを備える。位相シフトマスクブランクス100からは、位相

シフト層20に所定のパターン50を形成することで位相シフトマスク300(図3参照)を作製できる。位相シフトマスク300は、FPD(Flat Panel Display)等の表示用デバイスやLSI(Large Scale Integration)等の半導体デバイスを製造する際に用いられる。

[0010] 基材10の材料としては、例えば合成石英ガラスが用いられる。なお、基材10の材料は、合成石英ガラスに限定されない。基材10は、位相シフトマスク300が使用される露光装置の露光光を十分に透過するものであればよい。

[0011] 位相シフト層20は、ジルコニウム(Zr)、ケイ素(Si)及び窒素(N)を含む。位相シフト層20中の窒素濃度は、51原子%以上であり、好ましくは、52原子%以上、又は53原子%以上である。図3に示すように、位相シフトマスク300では、位相シフト層20の一部がウェットエッチング等により基材表面10aから除去され、その除去部分が位相シフト層20の表面に所定のパターン50を形成する。パターン50(除去部分、凹部)は、ウェットエッチング等により露出した位相シフト層20の側面21と、露出した基材表面10aにより区画される。図3は、位相シフト層20の基材表面10aに直交する断面を示す。図3に示す断面において、パターン50を区画する位相シフト層20の側面21の、基材表面10aからの傾斜角度 θ が 90° に近い程、位相シフトマスク300に形成されたパターン50の精度が高いと判断できる。傾斜角度 θ は、位相シフト層20の基材表面10aに直交する断面において、位相シフト層20のパターン50(凹部)を区画する側面21と基材表面10aとのなす角度のうち位相シフト層20を含む角度である。したがって、傾斜角度 θ は、 90° に近いほど好ましい。具体的には、傾斜角度 θ は、 $45^\circ \sim 90^\circ$ が好ましく、下限値は 60° がより好ましく、 70° が更に好ましい。上限値は 85° 、又は 75° であってもよい。図3は、 $\theta = 90^\circ$ の状態を示す。本発明者らは、位相シフト層20中の窒素濃度を51原子%以上とすることで、位相シフトマスクブラ

ンクス100から作製される位相シフトマスク300において、傾斜角度 θ が大きくなり(90°に近づき)、位相シフトマスク300のパターン精度が向上することを見出した。尚、位相シフト層20中の窒素濃度の上限値は、窒素導入効率の観点から、56原子%以下がより好ましく、55原子%以下が更に好ましい。

[0012] 位相シフト層20中のジルコニウム濃度は、例えば、20原子%~27原子%であり、下限値は21原子%が好ましく、22原子%がより好ましい。上限値は、25%が好ましく、24.5%がより好ましい。位相シフト層中のケイ素濃度は、例えば、20原子%~27原子%であり、下限値は21原子%が好ましく、22原子%がより好ましい。上限値は、26%が好ましく、25%がより好ましい。

[0013] 位相シフト層20は、Zr、Si及びN以外の元素を含まないか、又は効果に影響を与えない程度の少量の不純物として含んでもよい。また、本願明細書において、位相シフト層20の原子濃度は、後述する実施例で説明するX線光電子分光法(XPS)を用いて測定できる。

[0014] また、本実施形態の位相シフトマスクブランクスは、位相シフト層20中の窒素濃度を51原子%以上とすることで、位相シフト層20の屈折率及び消衰係数が安定する。位相シフト層20中の窒素濃度が51原子%未満の場合、位相シフト層20中の窒素濃度に応じて、位相シフト層20の屈折率及び消衰係数は大きく変動する。屈折率は、窒素濃度が高い程、高くなる傾向がある。消衰係数は、窒素濃度が高い程、低くなる傾向がある。一方、窒素濃度51原子%以上では、窒素濃度を変化させても屈折率は高い値に安定し、消衰係数は低い値に安定する。即ち、窒素濃度を51原子%以上とすることで、安定した光学特性(屈折率及び消衰係数)が得られる。光学特性が安定しているため、これに基づく光学設計が容易になる。また、位相シフト層20の形成工程(成膜工程)においても、屈折率及び消衰係数の値を含む光学特性が安定するため、成膜条件の制御が容易となる。

[0015] また、位相シフト層20中の窒素濃度が51原子%以上であると、屈折率

が高い値になり、消衰係数が低い値になるため、以下の利点も生じる。屈折率が高くなることで、後述する式： $d = \lambda / (2(n - 1))$ （ d ：位相シフト層20の厚さ、 λ ：露光光の波長、 n ：波長 λ における位相シフト層20の屈折率）で導かれる、位相シフト層20の厚さを薄くできる。成膜に必要な厚さを薄くすることで、基材10により均一に膜を成膜できる。また、位相シフト層20の厚さを薄くできれば、後述するサイドエッチング量を低減でき、より設計寸法に近いパターン50を形成できる（パターン精度が向上する）。また、消衰係数が低くなることで光の吸収が小さくなり、位相シフト層20の透過率を高められる。

[0016] 本実施形態の位相シフト層20の波長365nmの光に対する屈折率は、例えば、2.60～2.85であってよく、より好ましい屈折率の下限値は2.7であり、さらに好ましくは2.75である。

[0017] 本実施形態の位相シフト層20の波長365nmの光に対する消衰係数は、例えば、0.13～0.18であってよく、また、より好ましい消衰係数の上限値は0.17であり、より好ましくは0.16であり、さらに好ましくは0.15である。

[0018] 位相シフト層20は、位相シフトマスク300を用いた露光工程において照射される露光光の位相を局所的に変化させる位相シフタとして機能する。このため、位相シフト層20は、露光光をある程度、透過させる必要がある。位相シフト層20の露光光（例えば、波長330nm～470nmの光）に対する透過率は、20%以上、又は30%～40%が好ましい。上述した屈折率及び消衰係数と同様に、本実施形態の位相シフトマスクブランクス100は、位相シフト層20中の窒素濃度を51原子%以上とすることで、位相シフト層20の上記範囲の波長を有する光の透過率が20%以上に安定する。位相シフトマスク300を用いた露光工程で用いられる代表的な露光光としては、例えば、深紫外線（DUV、波長：302nm、313nm、334nm）、i線（波長：365nm）、h線（波長：405nm）、g線（波長：436nm）が挙げられる。これらは、単色光として、又は複合光と

して用いられ得る。

[0019] ここで、位相シフト層20波長365nm光で180°の位相シフトを与える膜厚での波長365nmの光の透過率が、30%~40%であってよく、下限値は33%が好ましく、34%がより好ましい。また、上限値は38%が好ましく、37%がより好ましい。また、位相シフト層20は、波長405nmで180°の位相シフトを与える膜厚での波長405nmの光の透過率が、45%~55%であってよく、下限値は47%が好ましく、48%がより好ましい。さらに、上限値は53%が好ましく、52%がより好ましい。また、位相シフト層20は、波長436nmの光で180°の位相シフトを与える膜厚での、波長436nmの光の透過率が、55%~75%であってよく、下限値は57%が好ましく、60%がより好ましい。また、上限値は73%が好ましく、72%がより好ましい。

[0020] 位相シフト層20は、位相シフトマスク300を用いた露光工程において照射される露光光の位相を約180°変更する（シフトする）ことが好ましい（位相シフト量：約180°）。即ち、位相シフト層20は、それを透過する露光光（例えば、波長330nm~470nmの光）の位相を160°~200°（180°±20°）、又は、170°~190°（180°±10°）変化させることが好ましい。

[0021] 位相シフト量は、位相シフトマスク300を透過する光（露光光）の波長に合わせて、位相シフト層20の屈折率、厚さ（膜厚）等を変更することで調整できる。位相シフト層20の厚さは、位相シフト層20の屈折率等の特性、透過する光（露光光）の波長を勘案して、位相シフト量が約180°となるよう設計できる。即ち、位相シフト層20の厚さdは、式： $d = \lambda / (2(n-1))$ に基づき、設計できる（d：位相シフト層20の厚さ、λ：露光光の波長、n：波長λにおける位相シフト層20の屈折率）。位相シフト層20の厚さは、例えば、90nm~125nmであることが好ましく、より好ましい位相シフト層20の厚さの下限値は96nmであり、さらに好ましくは102nmである。より好ましい位相シフト層20の厚さの上限値

は116nmであり、更に好ましくは110nmである。

[0022] 位相シフトマスクブランクス100の製造方法は、特に限定されず、汎用の方法を用いることができる。例えば、位相シフトマスクブランクス100は、後述する実施例で説明する反応性スパッタリングを用いて、基材10上に位相シフト層20を成膜して製造してもよい。

[0023] <変形例>

本変形例では、図2に示す位相シフトマスクブランクス200について説明する。位相シフトマスクブランクス200は、基材10と、基材表面10aに形成された位相シフト層20と、位相シフト層20上に形成されたクロム化合物を含むエッチングマスク層（クロム化合物層）30とを備える。エッチングマスク層30を有すること以外の位相シフトマスクブランクス200の構成は、図1に示す位相シフトマスクブランクス100と同様である。本変形例の位相シフトマスクブランクス200は、位相シフトマスクブランクス100と同様の効果を奏し、更に、エッチングマスク層30を有することにより、以下に説明する効果を奏する。

[0024] 位相シフトマスクブランクス100と同様に、位相シフト層20に所定のパターン50を形成することで、位相シフトマスクブランクス200から位相シフトマスク300（図3参照）を作製できる。ウェットエッチングにより位相シフト層20に所定のパターン50を形成する場合、位相シフトマスクブランクス200の上にフォトレジスト層40が形成される（図4（a）参照）。本変形例の位相シフト層（ZrSiN系層）20はフォトレジスト層40に対する密着性が低い。このため、位相シフト層20上に直接、フォトレジスト層40を形成すると、ウェットエッチング中にフォトレジスト層40が剥離する虞がある。そこで、位相シフトマスクブランクス200では、フォトレジスト層40と位相シフト層20との両方に密着性を有するエッチングマスク層30を設けることで、ウェットエッチング中のフォトレジスト層40の剥離を抑制できる。

[0025] エッチングマスク層30の材料は、特に限定されず、フォトレジスト層4

0と位相シフト層20との密着性を高める材料であればよく、例えば、窒化クロム、酸化クロム等のクロム化合物を用いてよい。また、位相シフトマスク300の作製において、フォトリジスト層40は、波長350nm～450nmの光で露光される。このため、フォトリジスト層40の下に設けられるエッチングマスク層30は、波長350nm～450nmの光の反射率が低い方が好ましく、反射防止層としても機能し、酸化クロムが反射防止層としてはより好ましい。露光光の反射を抑えることで、フォトリジスト層40内での露光光の多重反射が抑えられ、位相シフトマスク300のパターン精度が向上する。例えば、エッチングマスク層30の波長413nmの光に対する反射率は、15%以下が好ましい。エッチングマスク層30は、単層でもよいし、複数の層から形成されていてもよい。エッチングマスク層30が複数の層から形成される場合、フォトリジスト層40の直下の層の露光光に対する反射率が低いことが好ましい。例えば、エッチングマスク層30は、位相シフト層20の上に形成された窒化クロム層31と、窒化クロム層31上に形成された酸化クロム層32とから構成されてもよい。酸化クロム層32は、例えば、波長413nmの光の反射率を11%程度に抑えることができる。

[0026] エッチングマスク層30の厚さは、特に限定されず、適宜調整でき、例えば、10nm～120nmとしてよい。エッチングマスク層30が窒化クロム層31と酸化クロム層32とから構成される場合、例えば、エッチングマスク層30の厚みは80～120nmが好ましく、窒化クロム層31の厚さと酸化クロム層32の厚さの比は、6:4(3:2)～8:2(4:1)の比率で成膜されていると好ましい。エッチングマスク層30が薄すぎると、エッチング時間が短くなり、位相シフト層面内のCD(Critical dimension)制御(即ち、パターン50の線幅制御)が困難になる。また、エッチングマスク層30が厚すぎるとサイドエッチング量が大きくなり、設計通りのパターン寸法を得ることが困難になる。エッチングマスク層30を基に位相シフト層20をウェットエッチングする際(図4(d)参照)

、位相シフト層20はエッチング液により等方的にエッチングされる。そのため、基材10に対して垂直な方向に位相シフト層20がエッチングされる以外に、垂直方向に直交する横方向にも位相シフト層20がエッチングされる。この横方向にエッチングが進行する現象をサイドエッチングと呼ぶ。このため、エッチングマスク層30が厚すぎる場合や、上述したように位相シフト層20が厚すぎる場合は、所望のパターン幅よりも広い幅でエッチングされる虞がある。

[0027] 位相シフトマスクブランクス200の製造方法は、特に限定されず、汎用の方法を用いることができる。例えば、位相シフトマスクブランクス200は、後述する実施例で説明する反応性スパッタリングを用いて、基材10上に位相シフト層20及びエッチングマスク層30を成膜して製造してもよい。

[0028] [位相シフトマスク]

図3に示す、位相シフトマスク300について説明する。位相シフトマスク300は、基材10と、基材10の表面10aに形成された位相シフト層20を有し、位相シフト層20に所定のパターン50が形成されている。位相シフト層20に所定のパターン50が形成されていること以外の位相シフトマスク300の構成は、図1に示す位相シフトマスクブランクス100と同様である。位相シフト層20の基材表面10aに直交する断面において、パターン50を区画する位相シフト層20の側面21の、基材表面10aからの傾斜角度 θ は $45^{\circ} \sim 90^{\circ}$ が好ましい。

[0029] 位相シフトマスク300の製造方法は、特に限定されず、汎用の方法を用いることができる。例えば、位相シフトマスク300は、後述する実施例で説明する反応性スパッタリング、及びウェットエッチング（図4参照）を用いて製造してもよい。

[0030] [露光方法]

次に、位相シフトマスクブランクス100、200から作製した位相シフトマスク300を用いた露光方法について説明する。位相シフトマスク300

0を用いた露光方法は、半導体や液晶パネル等のデバイス製造において、露光装置を用いたフォトリソグラフィ工程として実施できる。

[0031] 図5に示すように、露光方法に使用する露光装置500は、光源LSと、照明光学系502と、位相シフトマスク300を保持するマスクステージ503と、投影光学系504と、露光対象物である感光性基板515を保持する基板ステージ505と、基板ステージ505を水平面内で移動させる駆動機構506とを備える。

[0032] まず、露光装置500のマスクステージ503に、位相シフトマスク300を配置する。また、基板ステージ505にフォトリソグが塗布された感光性基板515を配置する。そして、光源LSから露光光を出射する。出射された露光光は、照明光学系502に入射して所定光束に調整され、マスクステージ503に保持された位相シフトマスク300に照射される。位相シフトマスク300を通過した光は位相シフトマスク300に描かれたデバイスのパターン50と同じパターンを有しており、このパターンが投影光学系504を介して基板ステージ505に保持された感光性基板515の所定位置に照射される。これにより、感光性基板515は、位相シフトマスク300のデバイスパターンにより所定倍率で露光される。

[0033] 位相シフトマスクブランク100、200から作製した位相シフトマスク300は、パターン精度が高い。そのため、位相シフトマスク300を用いて露光を行うことにより、露光工程における回路パターン不良を低減でき、集積度の高いデバイスを効率よく製造できる。

実施例

[0034] 以下に、実施例及び比較例により位相シフトマスクブランク、及び位相シフトマスクについて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0035] 試料の作製

試料1～10として、図1に示す位相シフトマスクブランク100を作

製した。尚、試料 6 ～ 10 は実施例に相当し、試料 1 ～ 5 は比較例に相当する。

[0036] [試料 1]

まず、基材 10 として石英ガラスの円形の平行平板を用意した（サイズ：直径 3 インチ、厚さ 0.5 ミリ）。DC マグネトロンスパッタ装置を使用し、スパッタリングターゲットとして ZrSi 合金ターゲットを用い、Ar-N₂ 混合ガスを導入しながら反応性スパッタリングを行い、基材 10 上に厚さ 101 nm の位相シフト層 20 を形成して、試料 1 を作成した。ZrSi 合金ターゲットの組成（原子比）は、Zr : Si = 1 : 2 とした。成膜条件は、混合ガス全圧 0.32 Pa、混合ガス（スパッタリングガス）中の N₂ 導入比率：5.0%、DC 出力 1.5 kW とした。

[0037] [試料 2 ～ 10]

混合ガス中の N₂ 導入比率を表 1 に示すように変更した以外は、試料 1 と同様の方法により、試料 2 ～ 10 を作製した。

[0038] 位相シフト層の物性評価

(1) 組成分析

試料 1 ～ 10 の位相シフト層 20 の組成分析を X 線光電子分光法（XPS）により行った。結果を表 1 に示す。尚、位相シフト層の最表面は酸化されている虞があるため、組成分析はスパッタリングにより最表面の酸化の影響がある部分を削った後に行った。分析装置は、PHI 社製、Quanterra AXM を用いた。分析条件は以下とした。X 線源：単色化 Al（1486.6 eV）、検出領域：直径 100 μm の円形領域、検出深さ：約 4 ～ 5 nm（取出角 45°）、測定スペクトル：Zr 3d、Si 2p、N 1s 及び O 1s、スパッタ条件：Ar + 2.0 kV、スパッタ速度：約 5 nm/min（SiO₂ 換算）。

[0039] (2) 屈折率及び消衰係数の測定、並びに透過率のシミュレーション

試料 1 ～ 10 の位相シフト層 20 に関して、エリプソメトリ法により、i 線（365 nm）における屈折率及び消衰係数を測定した。結果を表 1 及び

図6に示す。また、試料1～10の位相シフト層20に関して、屈折率の測定結果から、3種類（365 nm、405 nm、436 nm）の波長それぞれにおいて、180°の位相シフトを与える膜厚を求め、該膜厚における位相シフト層20の透過率をシミュレーションにより算出した。結果を表1及び図7に示す。シミュレーションはシミュレーションソフト「TFCalc」を用いて行い、エリプソメトリ法で得られたi線（365 nm）における屈折率と消衰係数の測定結果から、3種類（365 nm、405 nm、436 nm）の波長それぞれにおいて180°の位相シフトを与える膜厚を用いて該膜厚における位相シフト層20の透過率を算出した。ここで、透過率は反射も考慮した外部透過率のことである。

[0040] 位相シフトマスクの作製

試料1（位相シフトマスクブランク）の位相シフト層20にパターン50を形成して、図3に示す位相シフトマスク300を作製した。まず、DCマグネトロンスパッタ装置を使用し、スパッタリングターゲットとしてCrターゲットを用い、Ar-N₂混合ガスを導入しながら反応性スパッタリングを行い、続いて、Ar-O₂混合ガスを導入しながら反応性スパッタを行った。これにより、位相シフトマスクブランク100の上に、窒化クロム層31及び酸化クロム層32から構成されるエッチングマスク30を形成し、位相シフトマスクブランク200を作製した（図2）。エッチングマスク30の厚さは、96 nm（窒化クロム層31の厚さ：酸化クロム層32の厚さ＝7：3）とした。次に、位相シフトマスクブランク200上に、ポジ型紫外線レジスト（ナガセケムテックス製、GRX-M237）をスピコートにより塗布し、フォトレジスト層40を形成した（図4（a））。フォトレジスト層40の厚さは、660 nmとした。

[0041] 高圧水銀ランプを用いたマスクアライナー（キャノン製、PLA-501）を使用し、パターン50に対応する開口が形成された遮光マスクを用いてフォトレジスト層40を露光した。これにより、フォトレジスト層40のパターン50に対応する部分が露光された。次に、露光した位相シフトマスク

ブラックス 200 を有機アルカリ系現像液（多摩化学工業製、1.83% 水酸化テトラメチルアンモニウム）に浸漬した。これにより、フォトリジスト層 40 の感光部が溶解、除去され、パターン 50 に対応する開口が形成された（図 4（b））。

[0042] 次に、パターン 50 に対応する開口が形成されたフォトリジスト層 40 をマスクにして、エッチングマスク層 30 を硝酸第 2 セリウムアンモニウムと硝酸とを含むエッチング液（林純薬工業製、Pure Etch CR101）を用いてウェットエッチングした。エッチング液温度は $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 、エッチング時間は 100 sec. とした。これにより、エッチングマスク層 30 の、フォトリジスト層 40 に覆われずに露出した部分が除去された（図 4（c））。

[0043] 次に、パターン 50 に対応する開口が形成されたフォトリジスト層 40 及びエッチングマスク層 30 をマスクにして、フッ化アンモニウムを含むエッチング液（ADEKA 製、アデカケルミカ WGM-155）を用いて位相シフト層 20 をウェットエッチングした。エッチング液温度は $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$ とし、露出した位相シフト層 20 を均一に残りなく除去するために、40% オーバーエッチングを行った。これにより、位相シフト層 20 にパターン 50 が形成された（図 4（d））。

[0044] 最後に、フォトリジスト層 40 及びエッチングマスク層 30 の剥離処理を行った。以上の工程により、試料 1（位相シフトマスクブラックス）から、図 4（e）に示す位相シフトマスク 300 を得た。

[0045] 試料 2～10（位相シフトマスクブラックス）からも、試料 1 と同様の方法により図 3 に示す位相シフトマスク 300 を製造した。

[0046] 位相シフトマスク 300 の作製の過程において、試料 1～10 に形成したパターン 50 の断面観察を行った。断面観察は、エッチングマスク層 30 及びフォトリジスト層 40 を除去する前の状態（図 4（d）に示す状態）で行った。図 8（a）～（j）に、試料 1～10 の基材表面 10a に直交する断面の SEM 写真を示す。図 8（a）～（j）から、試料 1～10 において、

位相シフト層 20 の側面 21 の、基材表面 10 a からの傾斜角度 θ を計測した。結果を表 1 及び図 9 に示す。尚、図 8 (a) には、 θ を示し、更に、位相シフト層 20 と窒化クロム層 31 との境界、及び窒化クロム層 31 と酸化クロム層 32 との境界を点線で示す。

[0047]

[表1]

試料 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N ₂ 導入比率	5.0	10.0	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0	60	80	100
組成	N(at%)	14.4	24.9	41.6	48.8	50.7	51.6	52.1	53.4	53.9
	Si(at%)	39.7	33.5	27.6	24.1	24.5	24.1	24.8	23.8	22.8
	Zr(at%)	45.9	41.5	30.8	27.1	24.8	24.2	23.1	22.9	23.3
屈折率(波長 365nm)	2.249	2.400	2.682	2.853	2.872	2.791	2.765	2.758	2.705	2.658
消衰係数(波長 365nm)	2.459	2.133	1.421	0.895	0.292	0.149	0.157	0.166	0.168	0.166
透過率 (%)	波長 365nm	0.0	0.0	0.3	3.3	23.4	35.5	34.5	34.3	35.2
	波長 405nm	0.0	0.0	0.6	5.8	35.1	50.3	49.2	49.7	48.8
	波長 436nm	0.0	0.0	0.9	8.1	45.9	65.6	64.0	64.4	61.9
傾斜角度 (°)	24.2	25.5	24.1	24.5	33.9	52.2	55.2	62.9	67.7	71.2

[0048] 表 1、図 8 及び図 9 に示すように、位相シフト層 20 中の窒素濃度が 51 原子%以上である試料 6～10 は、位相シフト層 20 の基材表面 10a に直交する断面において、パターン 50 を区画する位相シフト層 20 の側面 21 の、基材表面 10a からの傾斜角度 θ が 45° 以上であった。これから、試料 6～10（位相シフトマスクブランク）からは、パターンが精度よく形成された（パターン精度が高い）位相シフトマスク 300 が得られたことがわかる。

[0049] また、表 1、図 6 及び図 7 に示すように、位相シフト層 20 中の窒素濃度が 51 原子%以上である試料 6～10 は、位相シフト層 20 の光学特性（屈折率、消衰係数及び透過率）が試料間で大きく異ならず、近い値であった。即ち、位相シフト層 20 中の窒素濃度が 51 原子%以上の場合、位相シフト層 20 中の窒素濃度が変化しても、光学特性（屈折率、消衰係数及び透過率）は安定していた。また、表 1、図 10 及び図 11 に示すように、試料 6～10 は、位相シフト層 20 の形成工程（成膜工程）において、スパッタリングガス中の窒素導入比率を 35% から 100% までの広い範囲で変化させて作製した。窒素導入比率 35% 以上（試料 6～10）では、位相シフト層 20 の光学特性が安定するため、成膜条件の制御が容易である。

[0050] 一方、表 1、図 8 及び図 9 に示すように、位相シフト層 20 中の窒素濃度が 51 原子%未満である試料 1～5 は、傾斜角度 θ が 45° 未満であった。これから、試料 1～5（位相シフトマスクブランク）から作製された位相シフトマスク 300 のパターン精度は低いことがわかる。また、表 1、図 6 及び図 7 に示すように、位相シフト層 20 中の窒素濃度が 51 原子%未満である試料 1～5 は、窒素濃度により位相シフト層 20 の光学特性（屈折率、消衰係数及び透過率）が大きく変動していた。また、表 1 に示すように、試料 1～5 は、位相シフト層 20 の形成工程（成膜工程）において、スパッタリングガス中の窒素導入比率を 35% 未満として作製した。図 10 及び図 11 に示すように、スパッタリングガス中の窒素導入比率が 35% 未満（試料 1～5）であると、窒素導入比率によって位相シフト層 20 の光学特性が大

きく変化するため、成膜条件の厳密な制御が求められる。

産業上の利用可能性

[0051] 本実施形態の位相シフトマスクブランクスからは、パターン精度の高い位相シフトマスクを製造できる。位相シフトマスクは、F P D等の表示用デバイスやL S I等の半導体デバイスを製造する際に用いられる。

符号の説明

[0052]	1 0	基材
	2 0	位相シフト層
	3 0	エッチングマスク層
	3 1	窒化クロム層
	3 2	酸化クロム層
	4 0	フォトレジスト層
	5 0	パターン
	1 0 0、2 0 0	位相シフトマスクブランクス
	3 0 0	位相シフトマスク
	5 0 0	露光装置
	L S	光源
	5 0 2	照明光学系
	5 0 4	投影光学系
	5 0 3	マスクステージ
	5 0 5	基板ステージ

請求の範囲

- [請求項1] 位相シフトマスクブランクスであって、
基材と、
前記基材上に形成された、ジルコニウム（Zr）、ケイ素（Si）
及び窒素（N）を含む位相シフト層とを有し、
前記位相シフト層に含まれる窒素濃度が、51原子%以上である位
相シフトマスクブランクス。
- [請求項2] 前記位相シフト層に含まれる窒素濃度が51原子%～56原子%で
ある、請求項1に記載の位相シフトマスクブランクス。
- [請求項3] 前記位相シフト層に含まれるジルコニウム濃度が20原子%～27
原子%である、請求項1又は2に記載の位相シフトマスクブランクス
。
- [請求項4] 前記位相シフト層中のケイ素濃度が20原子%～27原子%である
、請求項1～3のいずれか一項に記載の位相シフトマスクブランクス
。
- [請求項5] 前記位相シフト層の波長365nmの光に対する屈折率が2.60
～2.85である、請求項1～4のいずれか一項に記載の位相シフト
マスクブランクス。
- [請求項6] 前記位相シフト層の波長365nmの光に対する消衰係数が0.1
3～0.18である、請求項1～5のいずれか一項に記載の位相シフト
マスクブランクス。
- [請求項7] 前記位相シフト層の波長330nm～470nmの光の透過率が2
0%以上である、請求項1～6のいずれか一項に記載の位相シフトマ
スクブランクス。
- [請求項8] 波長365nmの光で180°の位相シフトを与える膜厚での前記
位相シフト層の波長365nmの光の透過率が30%～40%である
、請求項1～7のいずれか一項に記載の位相シフトマスクブランクス
。

- [請求項9] 波長405 nmの光で180°の位相シフトを与える膜厚での前記位相シフト層の波長405 nmの光の透過率が45%～55%である、請求項1～7のいずれか一項に記載の位相シフトマスクブランクス。
- [請求項10] 波長436 nmの光で180°の位相シフトを与える膜厚での前記位相シフト層の波長436 nmの光の透過率が55%～75%である、請求項1～7のいずれか一項に記載の位相シフトマスクブランクス。
- [請求項11] 前記位相シフト層は、前記位相シフト層を透過する光の位相を160°～200°シフトさせる、請求項1～10のいずれか一項に記載の位相シフトマスクブランクス。
- [請求項12] 前記位相シフト層は、前記位相シフト層を透過する光の位相を170°～190°シフトさせる、請求項11に記載の位相シフトマスクブランクス。
- [請求項13] 前記位相シフト層の上に形成されたクロム化合物層を更に有する、請求項1～12のいずれか一項に記載の位相シフトマスクブランクス。
- [請求項14] 前記クロム化合物層は、クロム（Cr）及び酸素（O）を含む、請求項13に記載の位相シフトマスクブランクス。
- [請求項15] 前記クロム化合物層は、前記位相シフト層の上に形成された窒化クロム（CrN）層と、前記窒化クロム層上に形成された酸化クロム（CrO）層を含む、請求項13又は14に記載の位相シフトマスクブランクス。
- [請求項16] 請求項1～15のいずれか一項に記載の位相シフトマスクブランクスの前記位相シフト層の一部が除去され、前記位相シフト層の表面に所定のパターンが形成されている、位相シフトマスク。
- [請求項17] 前記位相シフト層の前記基材表面に直交する断面において、前記位相シフト層の前記パターンを区画する側面と前記基材表面とのなす角

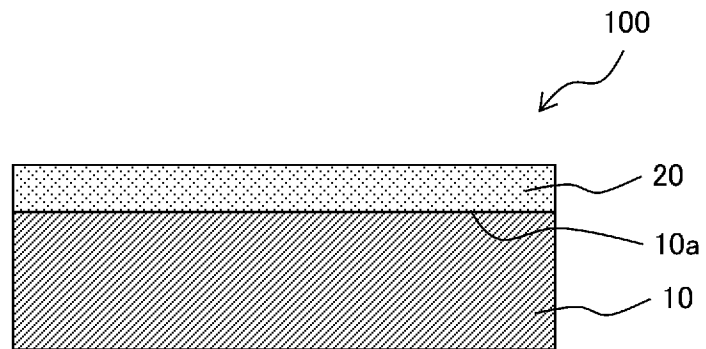
度のうち位相シフト層を含む角度である傾斜角度が、 $45^{\circ} \sim 90^{\circ}$ である、請求項16に記載の位相シフトマスク。

[請求項18] 前記傾斜角度が $60^{\circ} \sim 90^{\circ}$ である、請求項17に記載の位相シフトマスク。

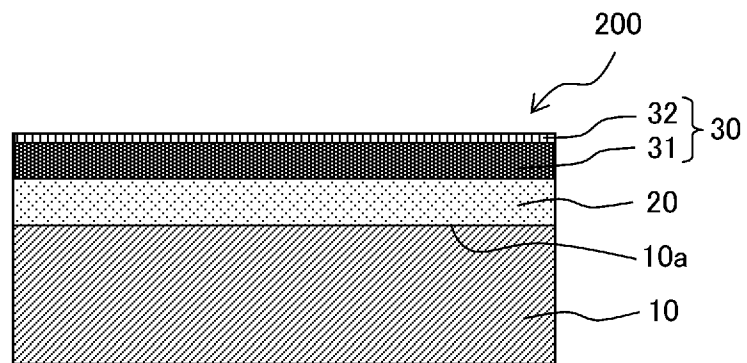
[請求項19] 請求項16～18のいずれか一項に記載の位相シフトマスクを介して感光性基板を露光する露光方法。

[請求項20] 請求項19に記載の露光方法を含むデバイスの製造方法。

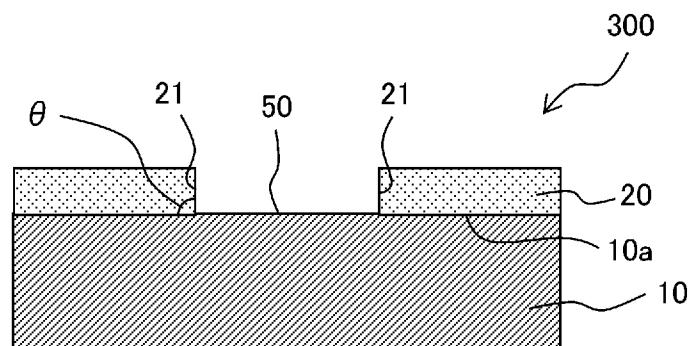
[図1]



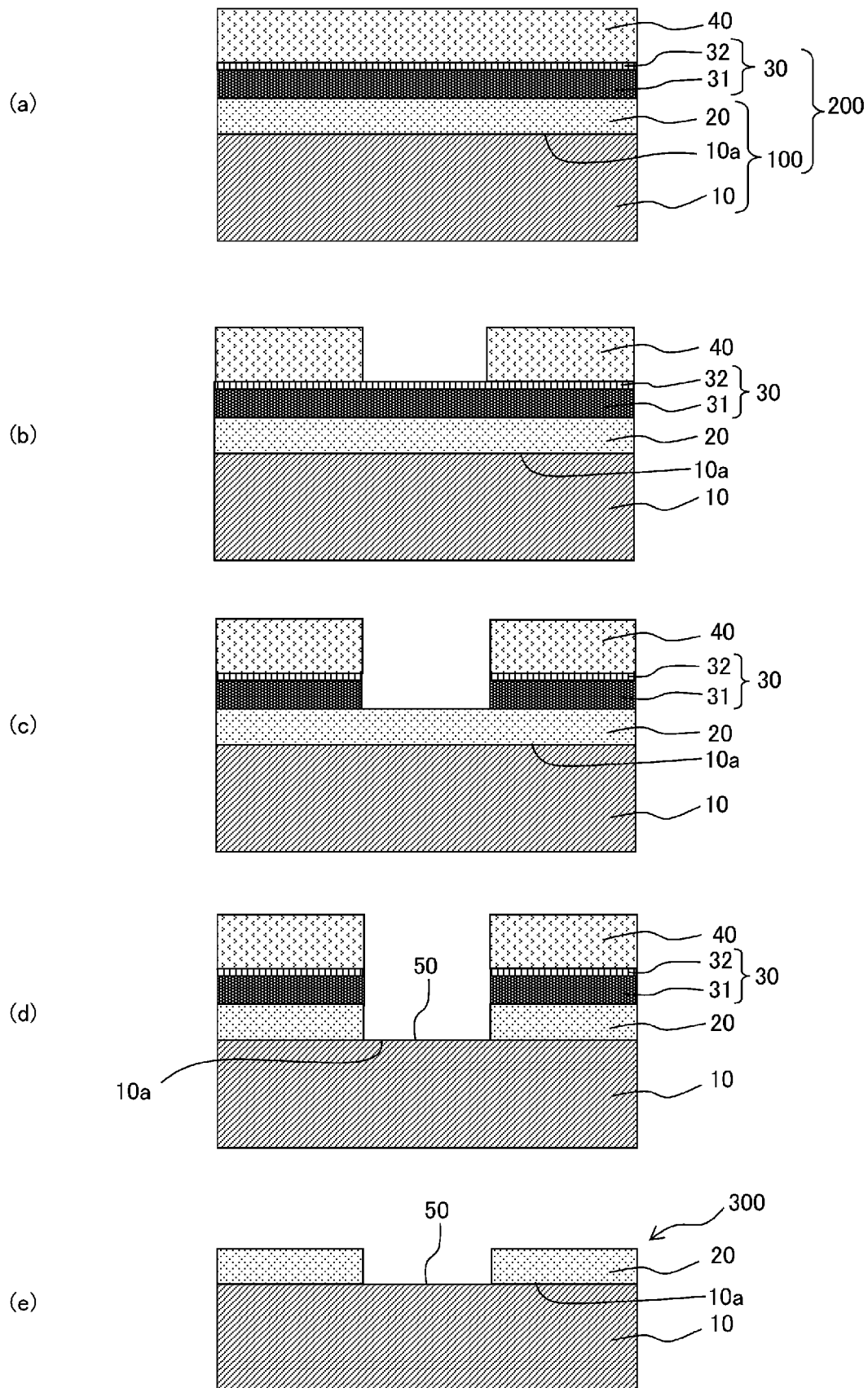
[図2]



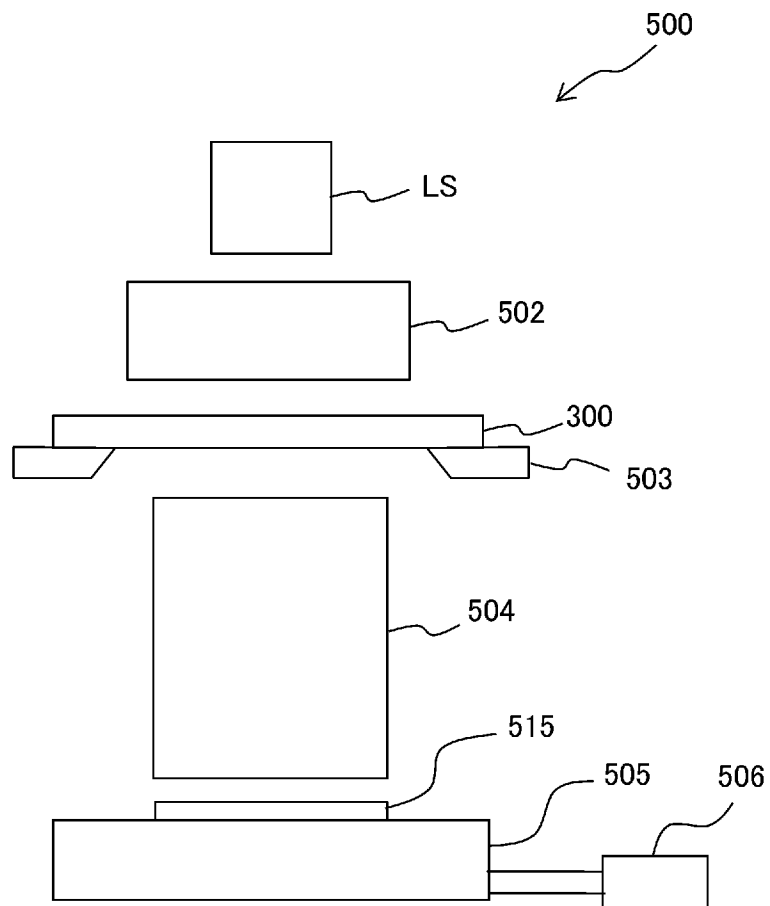
[図3]



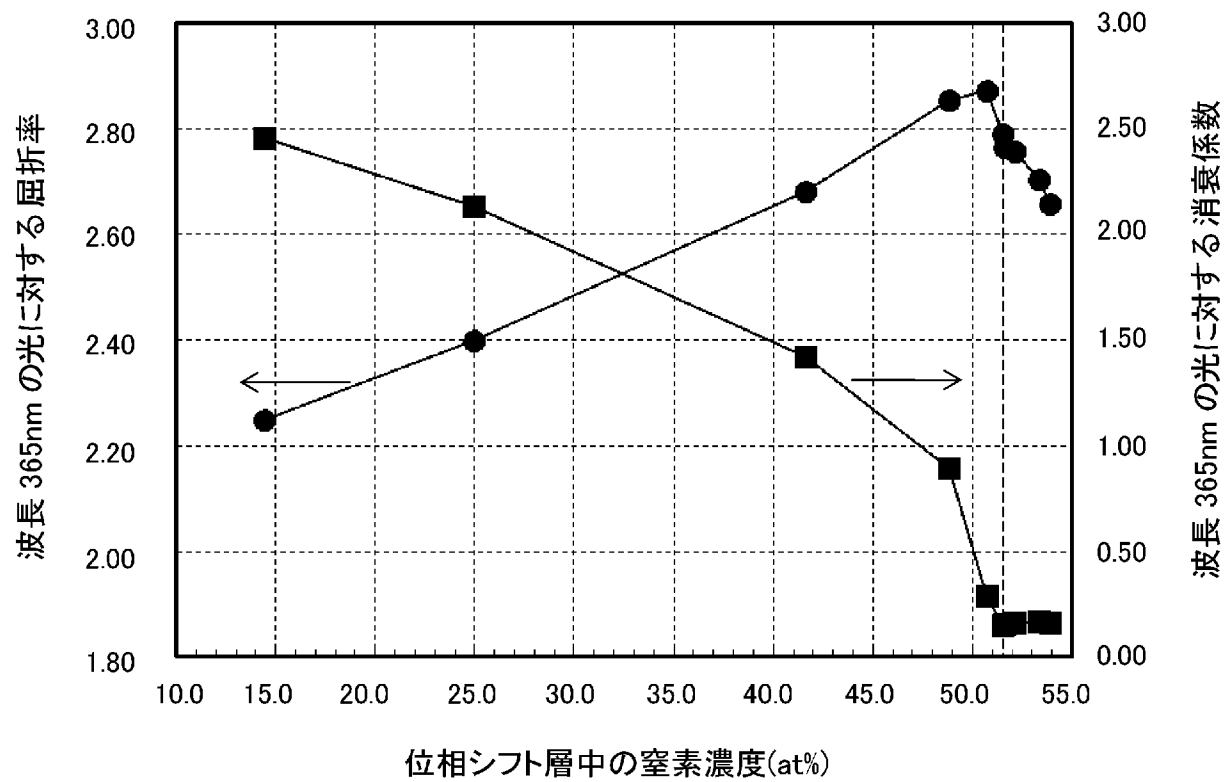
[図4]



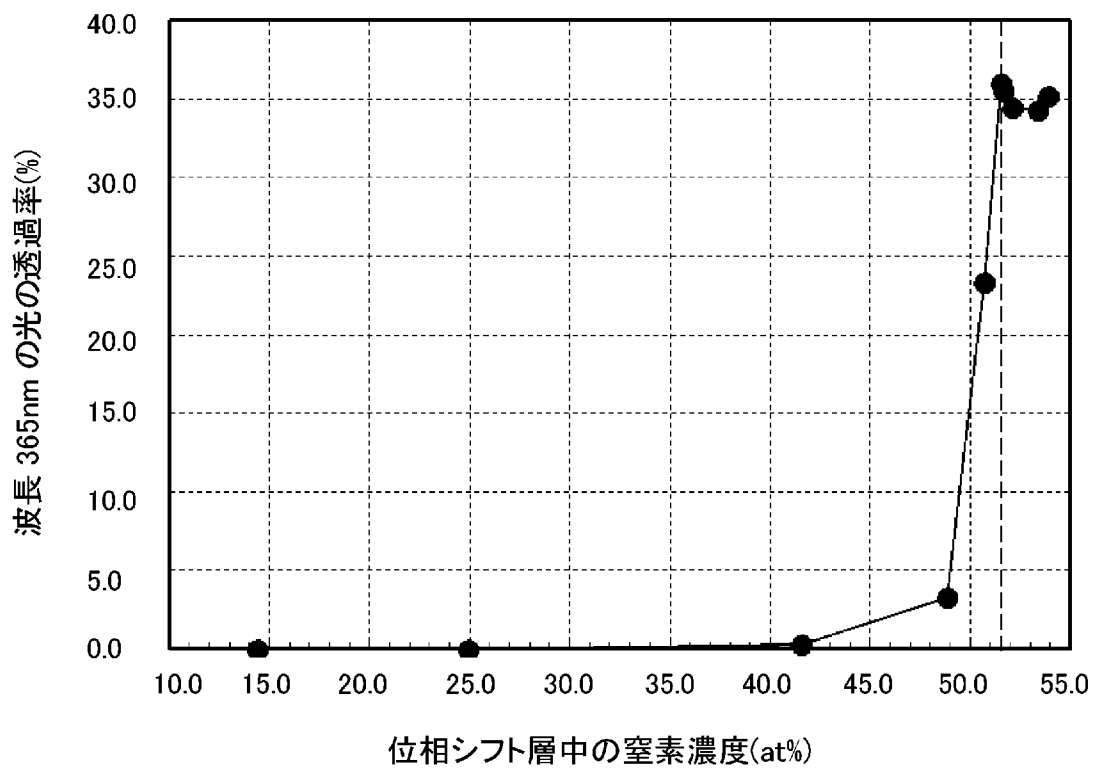
[図5]



[図6]

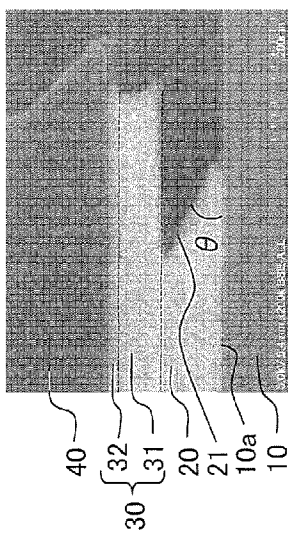


[図7]

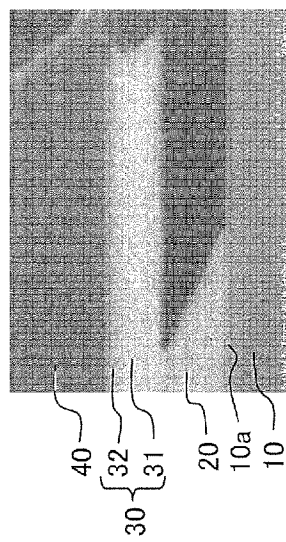


[図8]

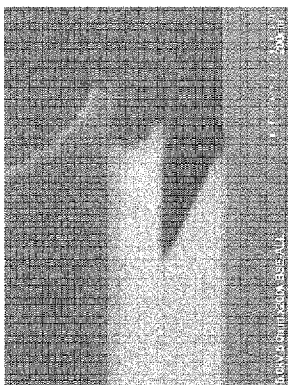
(a) 試料 1



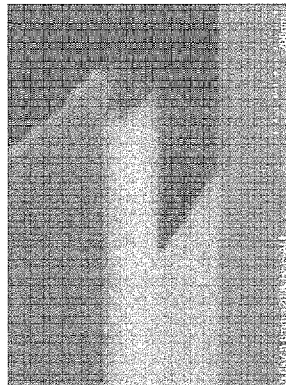
(d) 試料 4



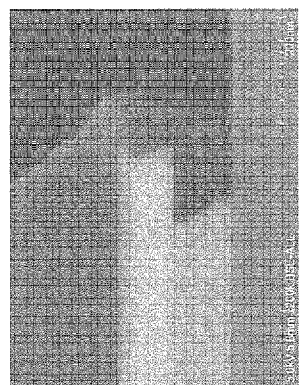
(b) 試料 2



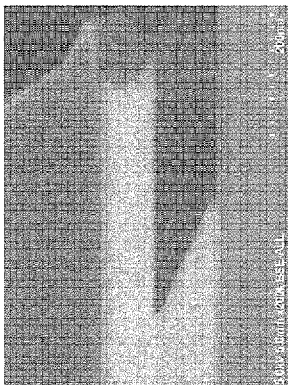
(e) 試料 5



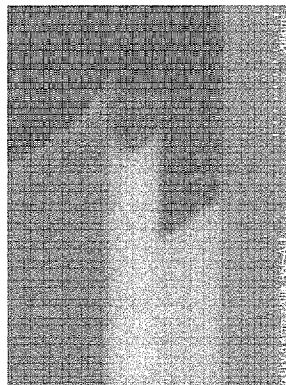
(h) 試料 8



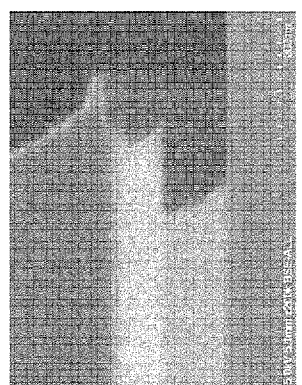
(c) 試料 3



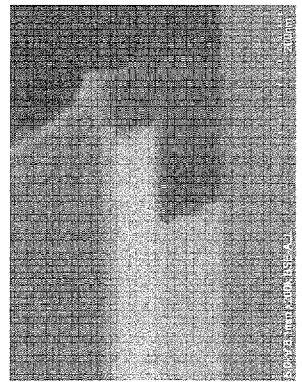
(f) 試料 6



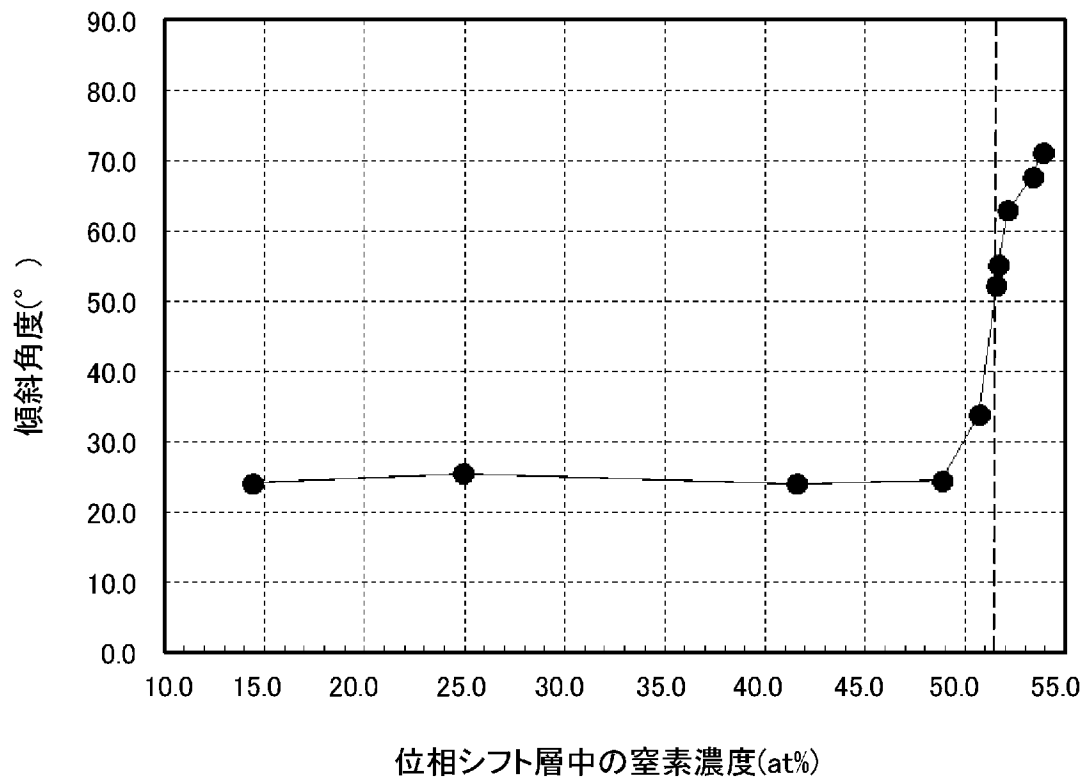
(i) 試料 9



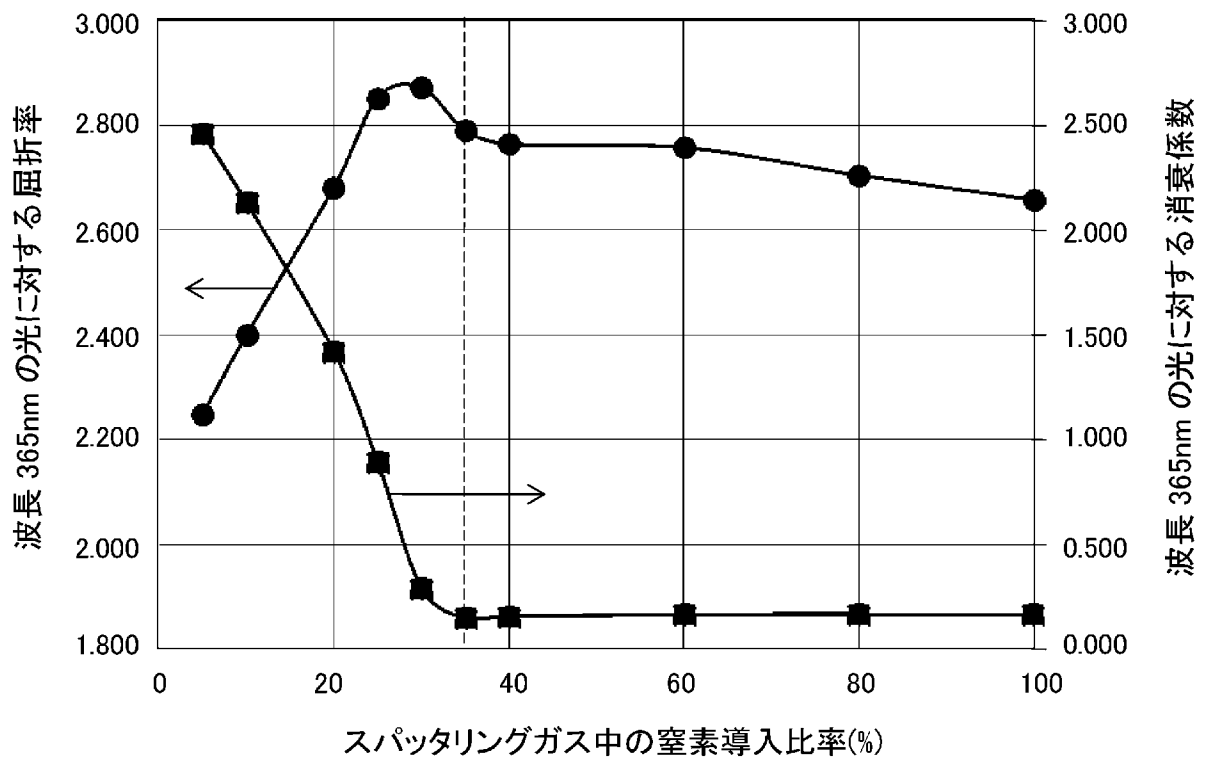
(j) 試料 10



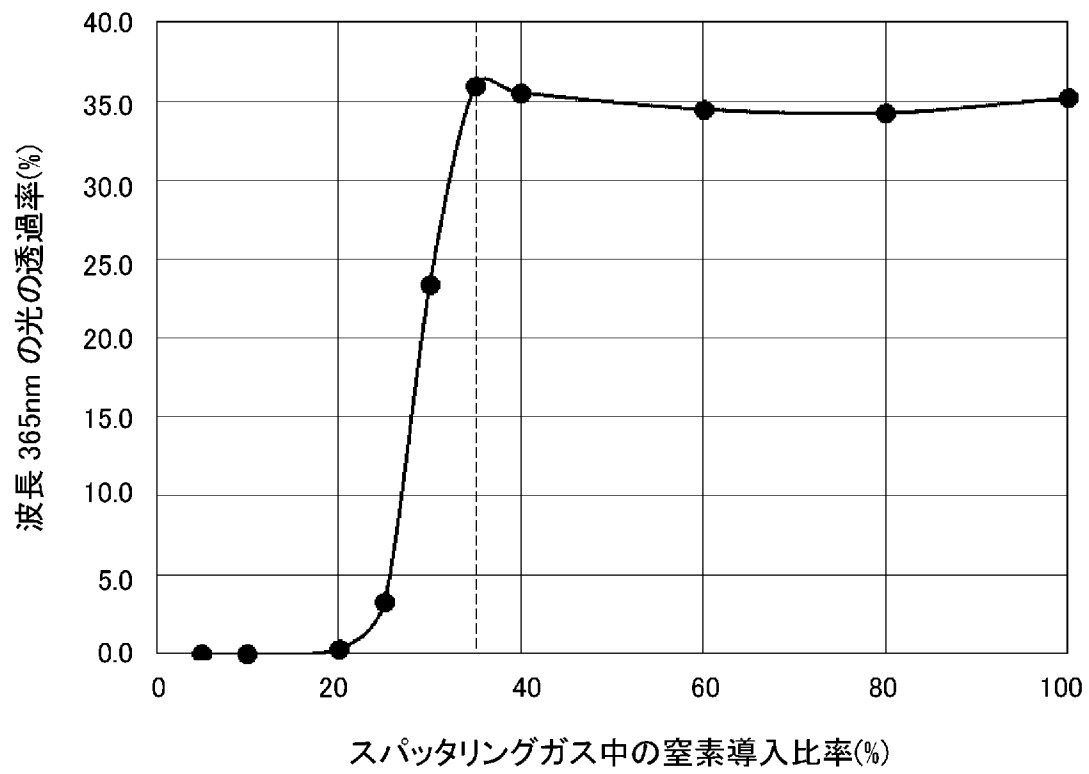
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/017946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G03F 1/32**(2012.01)i

FI: G03F1/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F1/20-1/86

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 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-116263 A (HOYA CORP.) 26 July 2018 (2018-07-26)	1-14
Y	paragraphs [0008], [0036]	15-20
X	JP 2005-284216 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 13 October 2005 (2005-10-13)	1-2, 4-14
Y	paragraph [0043]	15-20
A		3
Y	JP 11-249283 A (HOYA CORP.) 17 September 1999 (1999-09-17)	15-20
A	paragraph [0020]	1-14
Y	JP 8-297357 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 12 November 1996 (1996-11-12)	15-20
A	paragraph [0014]	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 June 2022

Date of mailing of the international search report

05 July 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/017946**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-156709 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 16 June 2005 (2005-06-16) entire text, all drawings	1-20
A	JP 2019-148789 A (HOYA CORP.) 05 September 2019 (2019-09-05) entire text, all drawings	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/017946

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-116263	A	26 July 2018	KR 10-2018-0084636	A
				TW 201832921	A
				CN 108319103	A
JP	2005-284216	A	13 October 2005	US 2005/0217988	A1
				paragraph [0055]	
				US 2009/0057143	A1
				KR 10-2006-0045075	A
				TW 200602804	A
JP	11-249283	A	17 September 1999	(Family: none)	
JP	8-297357	A	12 November 1996	(Family: none)	
JP	2005-156709	A	16 June 2005	(Family: none)	
JP	2019-148789	A	05 September 2019	KR 10-2019-0103001	A
				TW 201937268	A
				CN 110196530	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 1/32(2012.01)i FI: G03F1/32		
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）） G03F1/20-1/86		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2018-116263 A (HOYA株式会社) 26.07.2018 (2018-07-26) [0008] 段落、[0036] 段落	1-14
Y		15-20
X	JP 2005-284216 A (信越化学工業株式会社) 13.10.2005 (2005-10-13) [0043] 段落	1-2, 4-14
Y		15-20
A		3
Y	JP 11-249283 A (ホーヤ株式会社) 17.09.1999 (1999-09-17) [0020] 段落	15-20
A		1-14
Y	JP 8-297357 A (凸版印刷株式会社) 12.11.1996 (1996-11-12) [0014] 段落	15-20
A		1-14
A	JP 2005-156709 A (信越化学工業株式会社) 16.06.2005 (2005-06-16) 全文、全図	1-20
☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 24.06.2022		国際調査報告の発送日 05.07.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 今井 彰 2G 5703 電話番号 03-3581-1101 内線 3225

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2019-148789 A (H O Y A株式会社) 05.09.2019 (2019 - 09 - 05) 全文、全図	1-20

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/017946

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-116263	A	26.07.2018	KR 10-2018-0084636	A		
				TW 201832921	A		
				CN 108319103	A		
JP	2005-284216	A	13.10.2005	US 2005/0217988	A1		
				[0055]段落			
				US 2009/0057143	A1		
				KR 10-2006-0045075	A		
				TW 200602804	A		
JP	11-249283	A	17.09.1999	(ファミリーなし)			
JP	8-297357	A	12.11.1996	(ファミリーなし)			
JP	2005-156709	A	16.06.2005	(ファミリーなし)			
JP	2019-148789	A	05.09.2019	KR 10-2019-0103001	A		
				TW 201937268	A		
				CN 110196530	A		