

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-151480

(P2017-151480A)

(43) 公開日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 1/32 (2012.01)	G03F 1/32	2H195
G03F 1/74 (2012.01)	G03F 1/74	5F004
G03F 1/58 (2012.01)	G03F 1/58	
H01L 21/3065 (2006.01)	H01L 21/302 103	

審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2017-105377 (P2017-105377)	(71) 出願人	000113263 H O Y A 株式会社
(22) 出願日	平成29年5月29日 (2017. 5. 29)		東京都新宿区西新宿六丁目10番1号
(62) 分割の表示	特願2014-143126 (P2014-143126) の分割	(74) 代理人	100098268 弁理士 永田 豊
原出願日	平成26年7月11日 (2014. 7. 11)	(74) 代理人	100130384 弁理士 大島 孝文
		(74) 代理人	100150865 弁理士 太田 司
		(72) 発明者	穴戸 博明 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O Y A 株式会社内
		(72) 発明者	野澤 順 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O Y A 株式会社内

最終頁に続く

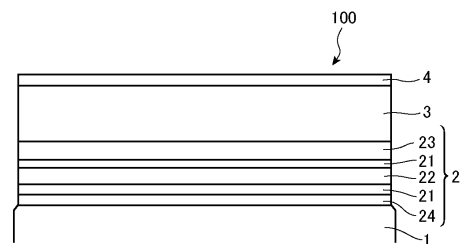
(54) 【発明の名称】 マスクブランク、位相シフトマスク、位相シフトマスクの製造方法及び半導体デバイスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 A r F エキシマレーザーの露光光に対して高い耐性を有し、 E B 欠陥修正を行ったときに透光性基板との境界を検出するためのエッチング終点の検出が容易である位相シフト膜を備えたマスクブランクを提供する。

【解決手段】 本発明のマスクブランクは、透光性基板上に第1及び第2の層の積層構造の組み合わせを1組以上有する位相シフト膜を備え、位相シフト膜は A r F エキシマレーザーの露光光を所定の透過率で透過させる機能と所定の位相差を生じさせる機能を有し、第1及び第2の層はケイ素及び窒素からなる材料、又は該材料に半金属元素、非金属元素及び希ガスから選ばれる1以上の元素を含有する材料で形成され、位相シフト膜は透光性基板と接する位置に最下層を有し、最下層はケイ素及び窒素を含有し、金属及び酸素を実質的に含有しない材料であり、かつケイ素及び窒素の合計含有量に対するケイ素の含有量の比率が50%以上である材料で形成される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

透光性基板上に位相シフト膜を備えたマスクブランクであって、

前記位相シフト膜は、ArFエキシマレーザーの露光光を所定の透過率で透過させる機能と、前記位相シフト膜を透過した前記露光光に対して前記位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した前記露光光との間で所定の位相差を生じさせる機能とを有し、

前記位相シフト膜は、第1の層と第2の層との積層構造の組み合わせを1組以上有し、

前記第1の層及び前記第2の層は、ケイ素及び窒素からなる材料、又は該材料に半金属元素、非金属元素及び希ガスから選ばれる1以上の元素を含有する材料で形成され、

前記第1の層は、ケイ素及び窒素の合計含有量[原子%]に対する窒素の含有量[原子%]の比率が48%以下であり、

前記第2の層は、ケイ素及び窒素の合計含有量[原子%]に対する窒素の含有量[原子%]の比率が50%以上であり、

前記位相シフト膜は、前記透光性基板と接する位置に最下層を有し、

前記最下層は、ケイ素及び窒素を含有し、金属及び酸素を実質的に含有しない材料であり、かつケイ素及び窒素の合計含有量[原子%]に対する窒素の含有量[原子%]の比率が50%以上である材料で形成されていることを特徴とするマスクブランク。

【請求項 2】

前記最下層は、ケイ素及び窒素からなる材料で形成されていることを特徴とする請求項1記載のマスクブランク。

【請求項 3】

前記最下層は、厚さが2nm以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のマスクブランク。

【請求項 4】

前記第1の層及び前記第2の層は、同じ構成元素からなることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のマスクブランク。

【請求項 5】

前記第1の層及び前記第2の層は、酸素の含有量が10原子%以下であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のマスクブランク。

【請求項 6】

前記第1の層及び前記第2の層は、ケイ素及び窒素からなる材料で形成されていることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載のマスクブランク。

【請求項 7】

前記第1の層は、消衰係数kが1.0以上である材料で形成され、前記第2の層は、消衰係数が1.0未満である材料で形成されていることを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載のマスクブランク。

【請求項 8】

前記第1の層は、屈折率nが2.5未満である材料で形成され、前記第2の層は、屈折率nが2.5以上である材料で形成されていることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載のマスクブランク。

【請求項 9】

前記位相シフト膜は、前記第1の層と前記第2の層との積層構造の組み合わせを2組以上有することを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載のマスクブランク。

【請求項 10】

前記位相シフト膜は、前記透光性基板から最も離れた位置に、ケイ素及び酸素からなる材料、ケイ素、窒素及び酸素からなる材料、又はこれらの材料に半金属元素、非金属元素及び希ガスから選ばれる1以上の元素を含有する材料のいずれかで形成された最上層を有することを特徴とする請求項1から9のいずれかに記載のマスクブランク。

【請求項 11】

請求項1から10のいずれかに記載のマスクブランクの前記位相シフト膜に転写パター

10

20

30

40

50

ンが形成されていることを特徴とする位相シフトマスク。

【請求項 1 2】

請求項 1 から 1 0 のいずれかに記載のマスクブランクの前記位相シフト膜に対してドライエッチングを行って転写パターンを形成する工程と、

前記転写パターンが形成された前記位相シフト膜に対してマスク欠陥検査を行う工程と

、
前記マスク欠陥検査によって検出された前記位相シフト膜の黒欠陥部に対し、フッ素を含有する物質を供給し、かつ荷電粒子を照射することによるエッチングを行うことで黒欠陥部を修正する工程とを備えることを特徴とする位相シフトマスクの製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 1 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転写パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 2 記載の位相シフトマスクの製造方法により製造された位相シフトマスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【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及びその製造方法に関するものである。また、本発明は、上記の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】

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。フォトリソグラフィ法における微細パターンの転写工程では、転写用マスクが用いられる。近年、半導体装置の微細化の要求にともない、転写用マスクの一つとしてハーフトーン位相シフトマスク（以下、単に位相シフトマスクと記す。）が実用化されている。位相シフトマスクは、透光性基板の主表面上に薄膜として位相シフト膜が設けられたマスクブランクを中間体とし、このマスクブランクの位相シフト膜に転写パターンを形成したものである。

【0003】

ハーフトーン型位相シフトマスクの位相シフト膜には、モリブデンシリサイド（ MoSi ）系の材料が広く用いられる。しかし、特許文献 1 に開示されている通り、 MoSi 系膜は、 ArF エキシマレーザーの露光光に対する耐性（いわゆる ArF 耐光性）が低いということが近年判明している。特許文献 1 では、パターンが形成された後の MoSi 系膜に対し、プラズマ処理、UV 照射処理、又は加熱処理を行い、 MoSi 系膜のパターンの表面に不動態膜を形成することで、 ArF 耐光性が高められている。特許文献 2 では、 SiNx からなる位相シフト膜を備える位相シフトマスクが開示されている。

【0004】

一方、特許文献 3 には、遮光膜の黒欠陥部分に対して、二フッ化キセノン（ XeF_2 ）ガスを供給しつつ、その部分に電子線を照射することで黒欠陥部をエッチングして除去する欠陥修正技術（以下、このような電子線等の荷電粒子を照射して行う欠陥修正を単に EB 欠陥修正という。）が開示されている。この EB 欠陥修正は、当初、 EUV リソグラフィ用の反射型マスクの吸収体膜における黒欠陥修正に用いられていたが、近年では MoSi ハーフトーンマスクの黒欠陥修正においても使用されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2010 - 217514 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開平8-220731号公報

【特許文献3】特表2004-537758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1におけるM o S i系膜で形成されたパターンの表面に不動態膜を形成するA r F耐光性を向上させる方法は、M o S i系膜の内部構造までは変わらない。つまり、M o S i系膜の内部については、A r F耐光性が従来と同等であるといえる。このため、M o S i系膜のパターンの上面の表層だけでなく側壁の表層にも不動態膜を形成する必要がある。特許文献1では、M o S i系膜にパターンを形成した後に、プラズマ処理、U V照射処理、又は加熱処理を行うことで不動態膜を形成している。しかし、M o S i系膜に形成されるパターンは、面内での粗密差が大きく、隣り合うパターン同士の側壁間における距離も大きく異なることが多い。このため、全てのパターンの側壁で同じ厚さの不動態膜を形成することは容易ではないという問題があった。

10

【0007】

一方、特許文献2に記載されているような遷移金属を含有していないS i N_xからなる膜であるが、このS i N_x膜にパターンを形成したものに対してA r Fエキシマレーザーを長時間照射してみたところ、パターンの幅の変化(太り)は遷移金属ケイ素系材料膜に比べて非常に少なく、A r F耐光性が高い膜であるということが本発明者の検証によって確認できた。

20

【0008】

しかし、マスクブランクにおけるハーフトーン位相シフト膜(以下、単に「位相シフト膜」という。)を形成する材料にS i N_xを適用した場合、以下の問題があることが明らかとなった。マスクブランクから位相シフトマスクを作製したときのマスク検査で位相シフト膜に黒欠陥が見つかった場合、E B欠陥修正で修正することが多くなってきている。S i N_xを適用した位相シフト膜の黒欠陥に対し、E B欠陥修正で修正を行う場合、位相シフト膜と透光性基板との境界を検出するためのエッチング終点の検出が、M o S i Nからなる単層構造の位相シフト膜に比べて難しいということが新たに判明した。

【0009】

そこで、本発明は、前記の課題を解決するためになされたものであり、位相シフト膜の材料に遷移金属を含有しないケイ素系材料を適用したマスクブランクにおいて、E B欠陥修正時における位相シフト膜と透光性基板との境界を検出するためのエッチング終点の検出が比較的容易であるマスクブランクを提供することを目的としている。また、本発明は、このような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。さらに、本発明は、このような位相シフトマスクを製造する方法を提供することを目的としている。そして、本発明は、このような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。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

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。

40

(構成1)

透光性基板上に位相シフト膜を備えたマスクブランクであって、

位相シフト膜は、A r Fエキシマレーザーの露光光を所定の透過率で透過させる機能と、位相シフト膜を透過した露光光に対して位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した露光光との間で所定の位相差を生じさせる機能とを有し、

位相シフト膜は、低透過層と高透過層の積層構造の組み合わせを1組以上有し、

低透過層及び前記高透過層は、ケイ素及び窒素からなる材料、又は該材料に半金属元素、非金属元素及び希ガスから選ばれる1以上の元素を含有する材料で形成され、

位相シフト膜は、透光性基板と接する位置に最下層を有し、

最下層は、ケイ素及び窒素を含有し、金属及び酸素を実質的に含有しない材料であり、

50

かつケイ素及び窒素の合計含有量に対する窒素の含有量の比率が50%以上である材料で形成されていることを特徴とするマスクブランク。

【0011】

(構成2)

透光性基板上に位相シフト膜を備えたマスクブランクであって、

位相シフト膜は、ArFエキシマレーザーの露光光を所定の透過率で透過させる機能と、位相シフト膜を透過した露光光に対して位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した露光光との間で所定の位相差を生じさせる機能とを有し、

位相シフト膜は、低透過層と高透過層の積層構造の組み合わせを1組以上有し、

低透過層及び前記高透過層は、ケイ素及び窒素からなる材料、又は該材料に半金属元素、非金属元素及び希ガスから選ばれる1以上の元素を含有する材料で形成され、

位相シフト膜は、前記透光性基板と接する位置に最下層を有し、

最下層は、金属及びケイ素を含有する材料で形成されていることを特徴とするマスクブランク。

10

【0012】

(構成3)

最下層は、酸素を実質的に含有しない材料で形成されていることを特徴とする構成2記載のマスクブランク。

(構成4)

最下層は、金属及びケイ素の合計含有量に対する金属の含有量の比率が5%以上であることを特徴とする構成2又は3に記載のマスクブランク。

20

【0013】

(構成5)

最下層は、金属及びケイ素の合計含有量に対する金属の含有量の比率が15%以下であることを特徴とする構成2から4のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成6)

最下層は、金属、ケイ素及び窒素からなる材料で形成されていることを特徴とする構成2から5のいずれかに記載のマスクブランク。

【0014】

(構成7)

最下層は、厚さが2nm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。

30

(構成8)

低透過層は、高透過層に比べて窒素含有量が相対的に少ない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。

【0015】

(構成9)

低透過層及び前記高透過層は、同じ構成元素からな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)

高透過層は、ケイ素及び窒素の合計含有量に対する窒素の含有量の比率が50%以上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。

40

【0016】

(構成11)

低透過層及び高透過層は、ケイ素及び窒素からなる材料で形成されてい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。

(構成12)

位相シフト膜は、高透過層と低透過層との積層構造の組み合わせを2組以上有す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。

【0017】

50

(構成 13)

位相シフト膜は、透光性基板から最も離れた位置に、ケイ素及び酸素からなる材料、ケイ素、窒素及び酸素からなる材料、又はこれらの材料に半金属元素、非金属元素及び希ガスから選ばれる 1 以上の元素を含有する材料のいずれかで形成された最上層を有することを特徴とする構成 1 から 12 のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成 14)

構成 1 から 13 のいずれかに記載のマスクブランクの位相シフト膜に転写パターンが形成されていることを特徴とする位相シフトマスク。

【0018】

(構成 15)

構成 1 から 13 のいずれかに記載のマスクブランクの位相シフト膜に対してドライエッチングを行って転写パターンを形成する工程と、

転写パターンが形成された位相シフト膜に対してマスク欠陥検査を行う工程と、

マスク欠陥検査によって検出された位相シフト膜の黒欠陥部に対し、フッ素を含有する物質を供給し、かつ荷電粒子を照射することによるエッチングを行うことで黒欠陥部を修正する工程とを備えることを特徴とする位相シフトマスクの製造方法。

【0019】

(構成 16)

構成 14 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転写パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

(構成 17)

構成 15 記載の位相シフトマスクの製造方法により製造された位相シフトマスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

【発明の効果】

【0020】

本発明のマスクブランクは、透光性基板上に位相シフト膜を備えたマスクブランクであって、位相シフト膜は、低透過層と高透過層の積層構造の組み合わせを 1 組以上有し、低透過層及び高透過層は、ケイ素及び窒素からなる材料、又は該材料に半金属元素、非金属元素及び希ガスから選ばれる 1 以上の元素を含有する材料で形成され、位相シフト膜は、透光性基板と接する位置に最下層を有し、さらに、最下層は、ケイ素及び窒素を含有し、金属及び酸素を実質的に含有しない材料であり、かつケイ素及び窒素の合計含有量に対する窒素の含有量の比率が 50% 以上である材料で形成されていること、あるいは、金属及びケイ素を含有する材料で形成されていることを特徴としている。このような構造のマスクブランクとすることにより、この位相シフト膜は、ArFエキシマレーザーの露光光に対する高い耐性を有するものとすることができる。それに加え、この位相シフト膜は、EB欠陥修正を行ったときに位相シフト膜と透光性基板との境界を検出するためのエッチング終点の検出を容易とすることができ、欠陥修正が不十分な状態となることや、透光性基板を意図せず掘り込んでしまうことを回避することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【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製造工程を示す断面模式図である。

【図 3】反応性スパッタリングで薄膜を形成する場合における成膜モードを説明するための模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の各実施の形態について説明する。

本発明者らは、マスクブランクの位相シフト膜を形成する材料に SiN_x を適用した場

10

20

30

40

50

合における好適な構成について鋭意研究を行った。一般に、位相シフト膜は、ArF露光光を所定の透過率（例えば、1%～30%）で透過し、かつ位相シフト膜を透過するArF露光光に対し、その位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した光との間で所定の位相差（例えば、150度～190度）を生じさせる機能を有する必要がある。

【0023】

位相シフト膜を単層で形成する場合、ArF露光光に対する屈折率 n がある程度大きく、かつ消衰係数 k がある程度小さい材料を用いる必要がある。ケイ素は、ArF露光光に対する消衰係数 k はある程度大きい、屈折率 n は大幅に小さい傾向を有する材料である。位相シフト膜を、金属を含有しない窒化ケイ素系材料で形成する場合、ケイ素は屈折率 n が大幅に小さい材料であるため、屈折率を上昇させる元素である窒素を従来の遷移金属ケイ素系材料よりも多く含有させなければならない。また、窒素を多く含有させることは位相シフト膜の透過率が上昇する方向になるため、位相シフト膜中の酸素の含有量は極力少なくする必要がある。このように、 SiN_x のような遷移金属を含有しない窒化ケイ素系材料で単層構造の位相シフト膜を形成しようとすると従来よりも制約が多くなる。

10

【0024】

一般に、位相シフト膜に限らず、マスクブランクのパターン形成用の薄膜はスパッタリング法を用いて形成する。透光性基板上に薄膜をスパッタリング法で形成する場合、比較的安定して成膜できる条件を選定することが通常行われている。たとえば、 SiN_x 膜をスパッタリング法で成膜する場合、成膜室内にSiターゲットを配置し、Ar等の希ガスと窒素の混合ガスを絶えず循環させつつ、プラズマ化した希ガスがSiターゲットに衝突することで飛び出したSi粒子が途中窒素を取りこんで透光性基板に堆積するプロセスで行われる（このようなスパッタリングを一般に「反応性スパッタリング」という。）。 SiN_x 膜の窒素含有量は、おもに混合ガス中の窒素の混合比率を増減させることで調節され、これによって、さまざまな窒素含有量の SiN_x 膜を透光性基板上に成膜することが可能となっている。

20

【0025】

図3は、反応性スパッタリングによって薄膜を成膜する場合において、成膜室内における希ガスと反応性ガスからなる混合ガス中の反応性ガスの混合比率（又は、混合ガス中の反応性ガスの流量比）を変化させたときに生じる成膜速度の変化について、一般的な傾向を模式的にグラフで示したものである。図3では、混合ガス中の反応性ガスの混合比率を徐々に増加させた場合（増加モード）における成膜速度の変化の曲線Iと、混合ガス中の反応性ガスの混合比率を徐々に減少させた場合（減少モード）における成膜速度の変化の曲線Dが示されている。一般に、混合ガス中の反応性ガスの混合比率が低い領域（図3中のメタルモードMの領域。以下、このような成膜条件の領域を、「メタルモード」という。）と、混合ガス中の反応性ガスの混合比率が高い領域（図3中の反応モードRの領域。以下、このような成膜条件の領域を、「反応モード」あるいは「ポイズンモード」という。）では、増加モード及び減少モードともに混合ガス中の反応性ガス混合比率の変化に伴う成膜速度の変動幅は小さい。また、同じ混合ガス中の反応性ガスの混合比率における増加モードと減少モードとの間における成膜速度の差も小さい。このため、メタルモードMの領域と反応モードRの領域では、薄膜を安定的に成膜することができる。すなわち、メタルモードMの領域と反応モードRの領域は、組成及び光学特性の均一性が高く、かつ低欠陥の薄膜を形成することが可能な領域であるといえる。

30

40

【0026】

一方、図3におけるメタルモードMの領域と反応モードRの領域とに挟まれた遷移モードTの領域（以下、このような成膜条件の領域を「遷移モード」という。）では、増加モード及び減少モードともに混合ガス中の反応性ガス混合比率の変化に伴う成膜速度の変動幅は大きい。また、同じ混合ガス中の反応性ガスの混合比率における増加モードと減少モードとの間での成膜速度の差も大きい。遷移モードTの領域では、成膜室中における混合ガス中の反応性ガス混合比率の微小な変化による成膜速度の変動が大きく、その混合比率の微小な変化によって増加モードから減少モードへのシフトによる成膜速度の変動も生じ

50

る。このため、成膜速度が不安定な状態の中で薄膜が形成されることになる。成膜速度の変動は薄膜に含有される反応性ガスの分量に影響する。すなわち、遷移モードTの領域は、組成及び光学特性の均一性が高く、かつ低欠陥の薄膜を形成することが難しい領域である。

【0027】

A r F 露光光が適用される位相シフト膜を、金属を含有しない窒化ケイ素系材料膜からなる単層構造の反応性スパッタリングで形成する場合、求められる光学特性の制約から遷移モードTの領域で成膜する必要性が高い。同じ混合ガス中の反応性ガスの混合比率における遷移モードTにおける増加モードと減少モードとの間での成膜速度の差が小さい反応性ガスの組み合わせを模索する方法もある。しかし、仮にそのような反応性ガスの組み合わせを見つけ出したとしても、遷移モードT内での混合ガス中における反応性ガスの混合比率の変化に伴う成膜速度の変動幅は大きいという問題は解決されない。

10

【0028】

金属を含有しない窒化ケイ素系材料膜をメタルモードの領域による反応性スパッタリングで形成する場合、位相シフト膜として求められる位相差を得るための膜の厚さを確保しようとする、この形成された膜材料の消衰係数kが高いため、求められるA r F 露光光に対する透過率よりも低くなってしまふ。このような膜は、位相シフト効果が生じにくく、位相シフト膜には適していない。一方、金属を含有しない窒化ケイ素系材料膜を反応モードの領域による反応性スパッタリングで形成する場合、位相シフト膜として求められる位相差を得るための膜の厚さを確保しようとする、この形成された膜材料の消衰係数k

20

【0029】

金属を含有しない窒化ケイ素系材料膜でA r F 露光光に適した位相シフト膜を実現するに当たって生じる多くの技術的課題を解決する手段を鋭意研究した結果、メタルモードの領域による反応性スパッタリングで形成する窒化ケイ素系材料膜である低透過層と、反応モードの領域による反応性スパッタリングで形成する窒化ケイ素系材料膜である高透過層とを積層した構造の位相シフト膜とすることを思いついた。しかし、そのような位相シフト膜を適用したマスクブランクの場合、そのマスクブランクから位相シフトマスクを作製したときのマスク検査で位相シフト膜に黒欠陥が見つかった場合、新たな技術的課題が生じることが判明した。

30

近年、黒欠陥を修正するときにE B 欠陥修正を適用することが多くなってきている。ケイ素系材料膜の低透過層と高透過層を積層した構造を有する位相シフト膜の黒欠陥に対し、E B 欠陥修正で修正を行う場合、位相シフト膜と透光性基板との境界を検出するためのエッチング終点の検出が、M o S i N からなる単層構造の位相シフト膜に比べて難しいということが新たに判明した。

【0030】

本発明者らは、金属を含有しない窒化ケイ素系材料膜の低透過層と高透過層を積層した構造を有する位相シフト膜であり、かつ、E B 欠陥修正で修正を行ったときに位相シフト膜と透光性基板との境界を検出するためのエッチング終点の検出が容易である位相シフト膜について、鋭意研究を行った。

40

【0031】

E B 欠陥修正では、黒欠陥に対して電子線を照射したときに、照射を受けた部分から放出されるオージェ電子、2次電子、特性X線、後方散乱電子の少なくともいずれか1つを検出し、その変化を見ることでエッチング終点を検出している。例えば、電子線の照射を受けた部分から放出されるオージェ電子を検出する場合には、オージェ電子分光法(A E S)によって、主に材料組成の変化を見ている。また、2次電子を検出する場合には、S E M 像から主に表面形状の変化を見ている。さらに、特性X線を検出する場合には、エネ

50

ルギー分散型 X 線分光法 (EDX) や波長分散 X 線分光法 (WDX) によって、主に材料組成の変化を見ている。後方散乱電子を検出する場合には、電子線後方散乱回折法 (EBSD) によって、主に材料の組成や結晶状態の変化を見ている。

【0032】

従来の MoSiN に代表される金属シリサイド窒化物からなる単層構造の位相シフト膜の場合、金属の含有量は比較的少ないが、EB 欠陥修正において前記のいずれのエッチング終点検出方法を用いても、エッチング終点を検出することはできていた。マスクブランクに用いられる透光性基板は、酸化ケイ素を主成分とする材料で形成されていることが一般的である。従来の金属シリサイド窒化物からなる位相シフト膜と透光性基板との間における EB 欠陥修正でのエッチング終点検出では、ケイ素は両者を形成する材料中に共通して多く含有する元素であるため、それ以外の元素、特に金属元素の検出強度の変化を見ることで行われる。

10

【0033】

しかし、透光性基板上に金属を含有しない窒化ケイ素系材料膜で位相シフト膜のパターンを備えた位相シフトマスクに対して EB 欠陥修正を行う場合における位相シフト膜と透光性基板との間でのエッチング終点検出では、エッチングの進行に伴う窒素の検出強度の低下から酸素の検出強度の上昇への変化を見て判定することになる。しかし、EB 欠陥修正時の処理室内はほぼ真空の状態にされるが、それでも窒素や酸素の検出は外乱等の影響を受けやすい。金属シリサイド窒化物の位相シフト膜の場合は、少ない金属含有量であっても EB 欠陥修正時の金属元素の検出強度が得られやすいが、窒化ケイ素系材料の位相シフト膜の場合は、少ない窒素含有量では、EB 欠陥修正時の窒素の検出強度が得られにくい。

20

【0034】

本願発明者らは、さらに鋭意研究を重ねた結果、窒化ケイ素系材料からなる低透過層と高透過層の積層構造の組み合わせを 1 組以上有する位相シフト膜に、透光性基板と接する位置に最下層を設けること、さらにその最下層は、ケイ素及び窒素を含有し、金属及び酸素を含有しない材料であって、ケイ素及び窒素の合計含有量に対するケイ素の含有量が 50% 以上である材料で形成することにより、EB 欠陥修正時における位相シフト膜と透光性基板との間でのエッチング終点が十分な感度で検出できるようになるという結論に至った。

30

【0035】

また、前記低透過層及び高透過層をケイ素及び窒素に加え、半金属元素、非金属元素及び希ガスから選ばれる 1 以上の元素を含有する材料で形成される場合にも同様の効果があることも確認できた。よって、本発明の第 1 の実施形態のマスクブランクは、透光性基板上に位相シフト膜を備えており、その位相シフト膜は、ArF エキシマレーザの露光光を所定の透過率で透過させる機能と、位相シフト膜を透過した露光光に対して位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した露光光との間で所定の位相差を生じさせる機能とを有し、その位相シフト膜は、低透過層と高透過層の積層構造の組み合わせを 1 組以上有し、低透過層及び高透過層は、ケイ素及び窒素からなる材料、又は該材料に半金属元素、非金属元素及び希ガスから選ばれる 1 以上の元素を含有する材料で形成され、その位相シフト膜は、透光性基板と接する位置に最下層を有し、最下層は、ケイ素及び窒素を含有し、金属及び酸素を実質的に含有しない材料であり、かつケイ素及び窒素の合計含有量に対する窒素の含有量の比率が 50% 以上である材料で形成されていることを特徴とするものである。

40

【0036】

他方、本願発明者らは、最下層を金属及びケイ素を含有する材料で形成することによっても、EB 欠陥修正時における位相シフト膜と透光性基板との間でのエッチング終点検出が十分な感度で検出できるようになるという結論にも至った。

【0037】

すなわち、本発明の第 2 の実施形態のマスクブランクは、透光性基板上に位相シフト膜

50

を備えており、その位相シフト膜は、A r Fエキシマレーザーの露光光を所定の透過率で透過させる機能と、位相シフト膜を透過した露光光に対して位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した露光光との間で所定の位相差を生じさせる機能とを有し、その位相シフト膜は、低透過層と高透過層の積層構造の組み合わせを1組以上有し、低透過層及び高透過層は、ケイ素及び窒素からなる材料、又は該材料に半金属元素、非金属元素及び希ガスから選ばれる1以上の元素を含有する材料で形成され、その位相シフト膜は、透光性基板と接する位置に最下層を有し、最下層は、金属及びケイ素を含有する材料で形成されていることを特徴とするものである。

【0038】

図1は、本発明の第1及び第2の実施形態に係るマスクブランク100の構成を示す断面図である。図1に示す本発明のマスクブランク100は、透光性基板1上に、位相シフト膜2、遮光膜3及びハードマスク膜4がこの順に積層された構造を有する。

10

【0039】

透光性基板1は、合成石英ガラスのほか、石英ガラス、アルミノシリケートガラス、ソーダライムガラス、低熱膨張ガラス(SiO₂-TiO₂ガラス等)などで形成することができる。これらの中でも、合成石英ガラスは、A r Fエキシマレーザー光(波長193nm)に対する透過率が高く、マスクブランクの透光性基板を形成する材料として特に好ましい。

【0040】

本発明のマスクブランクにおける位相シフト膜2は、位相シフト効果を有効に機能させるためには、A r Fエキシマレーザーのような波長が200nm以下の露光光(以下、A r F露光光という。)に対する透過率が1%以上であることが好ましく、2%以上であるとより好ましい。また、位相シフト膜は、A r F露光光に対する透過率が30%以下になるように調整されていることが好ましく、20%以下であるとより好ましく、18%以下であるとさらに好ましい。

20

【0041】

位相シフト膜2は、適切な位相シフト効果を得るために、透過するA r F露光光に対し、この位相シフト膜2の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した光との間で所定の位相差を生じさせる機能を有することが求められる。また、その位相差は、150度以上190度以下の範囲になるように調整されていることが好ましい。位相シフト膜2における前記位相差の下限値は、160度以上であることがより好ましく、170度以上であるとさらに好ましい。他方、位相シフト膜2における前記位相差の上限値は、180度以下であることがより好ましく、179度以下であるとさらに好ましい。この理由は、位相シフト膜2にパターンを形成するときのドライエッチング時に、透光性基板1が微小にエッチングされることによる位相差の増加の影響を小さくするためである。また、近年の露光装置による位相シフトマスクへのA r F露光光の照射方式が、位相シフト膜2の膜面の垂直方向に対して所定角度で傾斜した方向からA r F露光光を入射させるものが増えてきているためでもある。

30

【0042】

位相シフト膜2は、透光性基板1側から、最下層24、低透過層21、高透過層22及び最上層23が積層した構造を有する。最下層24は、透光性基板1の表面に接する位置に設けられている。第1の実施形態において、最下層24は、ケイ素及び窒素を含有し、金属及び酸素を実質的に含有しない材料であり、かつケイ素及び窒素の合計含有量に対するケイ素の含有量の比率が50%以上である材料で形成される。

40

【0043】

第1の実施形態の最下層24は、A r F露光光に対する耐光性が低下する要素をできる限り排除するために、金属を実質的に含有しない材料を用いている。このため、E B欠陥修正時において、最下層24と透光性基板1との界面(エッチング終点)が検出しづらくなる。透光性基板1を形成する材料の主成分である酸化ケイ素との元素構成との差を持たせるために、この第1の実施形態の最下層24は、酸素を実質的に含有しない材料であり

50

、かつケイ素及び窒素の合計含有量〔原子％〕に対する窒素の含有量〔原子％〕の比率（すなわち、窒素の含有量〔原子％〕をケイ素及び窒素の合計含有量〔原子％〕で除した比率。以下、この比率を「 $N/[N+Si]$ 比率」という。）が50％以上である材料を適用している。このような構成とすることにより、最下層24をエッチングしているときの窒素の検出強度が大幅に高くなる。そして、エッチング対象が最下層24から透光性基板1に変わっていく途上での窒素の検出強度の変化が捉えやすくなる。

【0044】

第1の実施形態の最下層24は、ケイ素及び窒素からなる材料であり、かつケイ素及び窒素の合計含有量に対するケイ素の含有量の比率（ $N/[N+Si]$ 比率）が50％以上である材料で形成されることが好ましい。EB欠陥修正時における最下層24と透光性基板1との間でエッチング終点がより検出しやすくなるためである。第1の実施形態の最下層24を形成する材料における $N/[N+Si]$ 比率は、52％以上であるとより好ましい。一方、第1の実施形態の最下層24の形成する材料の $N/[N+Si]$ 比率は、57％以下であると好ましく、55％以下であるとより好ましい。

10

【0045】

ここで、酸素を実質的に含有しない材料とは、材料中の酸素含有量が少なくとも5原子％以下である材料である（後述の第2の実施形態の最下層24も同様。）。第1の実施形態の最下層24の形成する材料の酸素含有量は、3原子％以下であると好ましく、X線光電子分光法等による組成分析を行ったときに検出下限値以下であるとより好ましい。第1の実施形態の最下層24は、酸素以外のいずれの非金属元素を含有してもよい。この非金属元素の中でも、炭素、フッ素及び水素から選ばれる1以上の元素を含有させると好ましい。また、第1の実施形態の最下層24は、半金属元素、希ガスを含有してもよい。この半金属元素の中でも、ホウ素、ゲルマニウム、アンチモン及びテルルから選ばれる1以上の元素を含有させると、スパッタリングターゲットとして用いるケイ素の導電性を高めることが期待できるため、好ましい。

20

【0046】

一方、第2の実施形態において、最下層24は、金属及びケイ素を含有する材料で形成される。ArF露光光に対する耐光性の観点では、位相シフト膜2の全ての層には、金属を含有させないことが望ましい。位相シフト膜の全体の厚さから見て少ない厚さの比率しかない最下層24のみであれば、金属を含有することを許容してもArF露光光に対する耐光性への影響は小さい。この第2の実施形態では、最下層24のみ金属及びケイ素を含有する材料で形成することで、EB欠陥修正時における最下層24と透光性基板1との界面（エッチング終点）を検出しやすくしている。

30

【0047】

第2の実施形態における最下層24を形成する材料中に含有させる金属元素としては、遷移金属元素であることが好ましい。この場合の遷移金属元素としては、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）及びパラジウム（Pd）のうちいずれか1つ以上の金属元素が挙げられる。また、第2の実施形態における最下層24を形成する材料中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）及びガリウム（Ga）などが挙げられる。

40

【0048】

第2の実施形態における最下層24を形成する材料には、前記の元素に加え、炭素（C）、水素（H）、ホウ素（B）、ゲルマニウム（Ge）及びアンチモン（Sb）等の元素が含まれてもよい。また、第2の実施形態における最下層24を形成する材料には、ヘリウム（He）、アルゴン（Ar）、クリプトン（Kr）及びキセノン（Xe）等の不活性ガスが含まれてもよい。

【0049】

50

第2の実施形態の最下層24においても、第1の実施形態の最下層24の場合と同様、酸素を実質的に含有しない材料で形成することが好ましい。これにより、エッチング終点の検出がより容易になる。また、第2の実施形態の最下層24は、金属、ケイ素及び窒素からなる材料で形成されていることが好ましい。エッチング終点の検出がさらに容易になるためである。

【0050】

第2の実施形態の最下層24を形成する材料は、金属及びケイ素の合計含有量[原子%]に対する金属の含有量[原子%]の比率(すなわち、金属の含有量[原子%]を金属及びケイ素の合計含有量[原子%]で除した比率。以下、この比率を「 $M/[M+Si]$ 比率」という。)が5%以上であることが好ましい。これにより、最下層24をエッチングしているときの金属の検出強度を確保でき、最下層24と透光性基板1との界面(エッチング終点)を検出しやすくなる。また、位相シフト膜2をフッ素系ガスによるドライエッチングでパターンングするときに、透光性基板1との間のエッチング選択性を確保しやすくなる。第2の実施形態の最下層24の $M/[M+Si]$ 比率は、6%以上であると好ましく、7%以上であるとより好ましい。

10

【0051】

第2の実施形態の最下層24を形成する材料における $M/[M+Si]$ 比率は、少なくとも15%以下であることが求められる。最下層24の $M/[M+Si]$ 比率が15%よりも大きくすると、最下層24の消衰係数 k が高くなりすぎて、位相シフト膜10の全体におけるArF露光光に対する透過率と位相差が両立するように調整することが難しくなる。また、第2の実施形態の最下層24におけるArF露光光の積算照射に対する耐性も低下する。最下層24を形成する材料における $M/[M+Si]$ 比率は、12%以下であることが好ましく、10%以下であるとより好ましい。

20

【0052】

第2の実施形態の最下層24の形成する材料の $N/[N+Si]$ 比率は、15%以上であると好ましく、20%以上であるとより好ましく、30%以上であるとさらに好ましい。一方、第2の実施形態の最下層24の形成する材料の $N/[N+Si]$ 比率は、57%以下であると好ましく、55%以下であるとより好ましい。

【0053】

第2の実施形態の最下層24の屈折率 n は、2.25以上であると好ましく、2.35以上であるとより好ましい。また、最下層24の屈折率 n は、2.60以下であると好ましく、2.50以下であるとより好ましい。最下層24の消衰係数 k は、0.35以上であると好ましく、0.45以上であるとより好ましい。また、最下層24の消衰係数 k は、0.75以下であると好ましく、0.65以下であるとより好ましい。

30

【0054】

薄膜の屈折率 n 及び消衰係数 k は、その薄膜の組成だけで決まるものではない。その薄膜の膜密度及び結晶状態なども、屈折率 n 及び消衰係数 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、その薄膜が所望の屈折率 n 及び消衰係数 k となるように成膜する。第2の実施形態の最下層24を、上記の屈折率 n 及び消衰係数 k の範囲にする方法は、反応性スパッタリングで成膜する際に、希ガスと反応性ガスの混合ガスの比率を調整する方法だけに限られるものではない。反応性スパッタリングで成膜する際における成膜室内の圧力、ターゲットに印加する電力、ターゲットと透光性基板との間の距離等の位置関係など多岐にわたる。また、これらの成膜条件は成膜装置に固有のものであり、形成される薄膜が所望の屈折率 n 及び消衰係数 k になるように適宜調整されるものである。なお、このことは、後述の低透過層21、高透過層22の場合においても同様である。

40

【0055】

第1及び第2の実施形態における最下層24は、EB欠陥修正時に最下層24と透光性基板1との間におけるエッチング終点検出を容易にする機能等を発揮させるには厚さが2nm以上であることが求められる。第1及び第2の実施形態における最下層24は、3nm

50

m以上であると好ましく、5 nm以上であるとより好ましい。一方、最下層24は、厚すぎると、位相シフト膜2の全体におけるARF露光光に対する透過率を10%以下とすることが難しくなる。この点を考慮すると、第1及び第2の実施形態における最下層24は、厚さが20 nm以下であることが求められ、15 nm以下であると好ましく、10 nm以下であるとより好ましい。

【0056】

位相シフト膜2における低透過層21及び高透過層22は、ケイ素及び窒素からなる材料、又はケイ素及び窒素からなる材料に半金属元素、非金属元素及び希ガスから選ばれる1以上の元素を含有する材料で形成される。また、低透過層は、高透過層に比べて窒素含有量が相対的に少ない材料で形成される。低透過層21及び高透過層22には、ARF露光光に対する耐光性が低下する要因となり得る遷移金属は含有しない。また、低透過層21及び高透過層22には、遷移金属を除く金属元素についても、ARF露光光に対する耐光性が低下する要因となり得る可能性は否定できないため、含有させないことが望ましい。低透過層21及び高透過層22は、ケイ素に加え、いずれの半金属元素を含有してもよい。この半金属元素の中でも、ホウ素、ゲルマニウム、アンチモン及びテルルから選ばれる1以上の元素を含有させると、スパッタリングターゲットとして用いるケイ素の導電性を高めることが期待できるため、好ましい。

10

【0057】

低透過層21及び高透過層22は、窒素に加え、いずれの非金属元素を含有してもよい。この非金属元素の中でも、炭素、フッ素及び水素から選ばれる1以上の元素を含有させると好ましい。低透過層21及び高透過層22は、酸素の含有量を10原子%以下に抑えることが好ましく、5原子%以下とすることがより好ましく、積極的に酸素を含有させることをしない(X線光電子分光法等による組成分析を行ったときに検出下限値以下。)ことがさらに好ましい。窒化ケイ素系材料膜に酸素を含有させると、消衰係数kが大きく低下する傾向があり、位相シフト膜2の全体の厚さが厚くなってしまふ。この位相シフト膜2における低透過層21及び高透過層22の透光性基板1側からの積層順は、いずれの順であってもよい。

20

【0058】

本発明のマスクブランクを製造する方法において、位相シフト膜2の低透過層21と高透過層22は、ケイ素ターゲット又はケイ素に半金属元素及び非金属元素から選ばれる1以上の元素を含有する材料からなるターゲットを用い、窒素系ガスと希ガスを含むスパッタリングガス中での反応性スパッタリングによって、透光性基板1上に低透過層21を形成する低透過層形成工程と、ケイ素ターゲット又はケイ素に半金属元素及び非金属元素から選ばれる1以上の元素を含有する材料からなるターゲットを用い、窒素系ガスと希ガスを含むスパッタリングガスであり、低透過層形成工程のときよりも窒素系ガスの混合比率が高いスパッタリングガス中での反応性スパッタリングによって、透光性基板1上に前記高透過層22を形成する高透過層形成工程によって形成されることが好ましい。

30

【0059】

ケイ素に半金属元素及び非金属元素から選ばれる1以上の元素を含有する材料からなるターゲットにおいて、半金属元素として、ホウ素、ゲルマニウム、アンチモン及びテルルから選ばれる1以上の元素を含有させると好ましい。これらの半金属元素は、ターゲットの導電性を高めることが期待できるので、特にDCスパッタリング法で低透過層及び高透過層を形成する場合には、ターゲットにこれらの半金属元素を含有させることが望ましい。

40

【0060】

低透過層21及び高透過層22は、希ガスを含有してもよい。希ガスは、反応性スパッタリングで薄膜を成膜する際に成膜室内に存在することによって成膜速度を大きくし、生産性を向上させることができる元素である。この希ガスがプラズマ化し、ターゲットに衝突することでターゲットからターゲット構成元素が飛び出し、途中、反応性ガスを取りこみつつ、透光性基板1上に積層されて薄膜が形成される。このターゲット構成元素がター

50

ゲットから飛び出し、透光性基板に付着するまでの間に成膜室中の希ガスがわずかに取り込まれる。この反応性スパッタリングで必要とされる希ガスとして好ましいものとしては、アルゴン、クリプトン、キセノンが挙げられる。また、薄膜の応力を緩和するために、原子量の小さいヘリウム、ネオンを薄膜に積極的に取りこませることができる。

【0061】

低透過層21を形成する低透過層形成工程及び高透過層22を形成する高透過層形成工程では、スパッタリングガスに窒素系ガスを含有させている。この窒素系ガスは、窒素を含有するガスであればいずれのガスも適用可能である。前記の通り、低透過層21や高透過層22は、酸素含有量を低く抑えることが好ましいため、酸素を含有しない窒素系ガスを適用することが好ましく、窒素ガス(N₂ガス)を適用することがより好ましい。

10

【0062】

また、低透過層形成工程で使用されるスパッタリングガスは、成膜が不安定になる傾向を有する遷移モードとなる窒素系ガスの混合比率の範囲よりも少ない窒素系ガスの混合比率が選定され、高透過層形成工程で使用されるスパッタリングガスは、遷移モードとなる窒素ガスの混合比率の範囲よりも多い窒素ガスの混合比率が選定されることが好ましい。

【0063】

低透過層21及び高透過層22は、他の膜を介さずに、直接互いに接して積層する構造であることが好ましい。また、第2の実施形態の最下層24を除き、低透過層21及び高透過層22のいずれにも金属元素を含有する材料からなる膜が接しない膜構造であることが好ましい。ケイ素を含有する膜に金属元素を含有する膜が接した状態で加熱処理やArF露光光の照射が行われると、金属元素がケイ素を含有する膜中に拡散しやすい傾向があるためである。

20

【0064】

低透過層21及び高透過層22は、同じ構成元素からなることが好ましい。低透過層21及び高透過層22のいずれかが異なる構成元素を含んでおり、これらが接して積層している状態で加熱処理やArF露光光の照射が行われた場合、その異なる構成元素が、その構成元素を含んでいない側の層に移動して拡散するおそれがある。そして、低透過層21及び高透過層22の光学特性が、成膜当初から大きく変わってしまうおそれがある。また、特にその異なる構成元素が半金属元素である場合、低透過層21及び高透過層22を異なるターゲットを用いて成膜しなければならなくなる。

30

【0065】

高透過層22を形成する材料のN/[N+Si]比率は、50%以上であると好ましく、52%以上であるとより好ましい。また、高透過層22の形成する材料の窒素含有量は、57%以下であると好ましく、55%以下であるとより好ましい。一方、低透過層21を形成する材料のN/[N+Si]比率は、20%以上であると好ましく、25%以上であるとより好ましく、30%以上であるとさらに好ましい。また、低透過層21の形成する材料のN/[N+Si]比率は、48%以下であると好ましく、45%以下であるとより好ましい。

【0066】

低透過層21及び高透過層22は、ケイ素及び窒素からなる材料で形成することが好ましい。また、本発明のマスクブランクを製造する方法において、低透過層形成工程では、ケイ素ターゲットを用い、窒素ガスと希ガスからなるスパッタリングガス中での反応性スパッタリングによって低透過層21を形成するものであり、高透過層形成工程では、ケイ素ターゲットを用い、窒素ガスと希ガスからなるスパッタリングガス中での反応性スパッタリングによって高透過層22を形成するものであることが好ましい。

40

【0067】

前記の通り、低透過層21及び高透過層22に遷移金属を含有させることはArF露光光に対する耐光性が低下する要因となり得る。低透過層21及び高透過層22に遷移金属以外の金属やケイ素以外の半金属元素を含有させた場合には、含有させた金属や半金属元素が低透過層21と高透過層22との間で移動することに伴って光学特性が変化する可能

50

性がある。また、非金属元素においても、低透過層 2 1 及び高透過層 2 2 に酸素を含有させると ArF 露光光に対する透過率が大きく上昇してしまう。これらのことを考慮すると、低透過層 2 1 及び高透過層 2 2 は、ケイ素及び窒素からなる材料で形成することがより好ましいことになる。希ガスは、薄膜に対して RBS や XPS のような組成分析を行っても検出することが困難な元素である。このため、前記のケイ素及び窒素からなる材料には、希ガスを含有する材料も包含しているとみなすことができる。

【0068】

位相シフト膜 2 は、1 層の低透過層 2 1 と 1 層の高透過層 2 2 とからなる 1 組の積層構造を 2 組以上有することが好ましい。また、低透過層 2 1 及び高透過層 2 2 は、いずれの層も 1 層当たりの厚さが 20 nm 以下であることが好ましい。低透過層 2 1 及び高透過層 2 2 は、求められる光学特性が大きく異なるため、両者間における膜中の窒素含有量の差が大きい。このため、低透過層 2 1 及び高透過層 2 2 との間で、フッ素系ガスによるドライエッチングでのエッチングレート差が大きくなっている。位相シフト膜が、1 層の低透過層 2 1 と 1 層の高透過層 2 2 とからなる 2 層構造とした場合、フッ素系ガスによるドライエッチングでパターンを形成する際、エッチング後における位相シフト膜 2 のパターンの断面で段差が生じやすくなる。位相シフト膜 2 を、1 層の低透過層 2 1 と 1 層の高透過層 2 2 とからなる 1 組の積層構造を 2 組以上有する構造とすることで、低透過層 2 1 及び高透過層 2 2 の各層 (1 層) の厚さが前記の 2 層構造 (1 組の積層構造) の場合に比べて薄くなるため、エッチング後における位相シフト膜 2 のパターンの断面で生じる段差を小さくすることができる。また、低透過層 2 1 及び高透過層 2 2 における各層 (1 層) の厚さを 20 nm 以下に制限することで、エッチング後における位相シフト膜 2 のパターンの断面で生じる段差をより抑制することができる。

10

20

【0069】

EB 欠陥修正は、XeF₂ 等の非励起状態の物質をガス化して黒欠陥部分に供給しつつ、黒欠陥部分に電子線を照射することで、黒欠陥部分の薄膜を揮発性のフッ化物に変化させて除去する技術である。従来、この EB 欠陥修正で用いられる XeF₂ 等のフッ素系ガスは、非励起状態で供給されるため、電子線が照射されていない部分の薄膜は影響を受けにくいと考えられていた。しかし、このマスクブランクの薄膜がケイ素系化合物で形成されている場合、酸素や窒素の含有量が少ないと、XeF₂ 等の非励起状態のフッ素系ガスによってエッチングされてしまうことが判明している。

30

【0070】

本発明における位相シフト膜 2 の低透過層 2 1 は、窒素含有量が比較的少なく、酸素を積極的に含有させないケイ素系材料膜であるため、この EB 欠陥修正時の XeF₂ 等の非励起状態のフッ素系ガスによってエッチングされやすい傾向がある。このため、低透過層 2 1 は、XeF₂ 等の非励起状態のフッ素系ガスが接触しにくい状態に置くことが望まれる。一方、高透過層 2 2 は、窒素含有量が多いケイ素系材料膜であるため、XeF₂ 等の非励起状態のフッ素系ガスによる影響は受けにくい傾向がある。前記のように、位相シフト膜 2 を、低透過層 2 1 及び高透過層 2 2 の積層構造の組み合わせを 2 組以上有する構造とすることで、低透過層 2 1 は、2 つの高透過層 2 2 の間に挟まれる構造か、最下層 2 4 と高透過層 2 2 との間に挟まれる状態に置くことができる。これにより、XeF₂ 等の非励起状態のフッ素系ガスは、初期は接触して低透過層 2 1 をエッチングする可能性はあるが、その後は低透過層 2 1 に接触しづらい状態になる (低透過層 2 1 の側壁の表面が高透過層 2 2 の側壁の表面よりも入り組んだ状態になるため、ガスが入り込みにくくなる。) 。よって、このような積層構造とすることで、低透過層 2 1 が XeF₂ 等の非励起状態のフッ素系ガスによってエッチングされることを抑制することができる。また、低透過層 2 1 及び高透過層 2 2 における各層の厚さを 20 nm 以下に制限することで、低透過層 2 1 が XeF₂ 等の非励起状態のフッ素系ガスによってエッチングされることをより抑制することができる。

40

【0071】

低透過層 2 1 は、ArF 露光光に対する屈折率 n が 2.5 未満 (好ましくは 2.4 以下

50

、より好ましくは2.2以下、さらに好ましくは2.0以下)であり、かつ消衰係数kが1.0以上(好ましくは1.1以上、より好ましくは1.4以上、さらに好ましくは1.6以上)である材料で形成されることが好ましい。一方、高透過層22は、ArF露光光に対する屈折率nが2.5以上(好ましくは2.6以上)であり、消衰係数kが1.0未満(好ましくは0.9以下は、より好ましくは0.7以下は、さらに好ましくは0.4以下)である材料で形成されていることが好ましい。2層以上の積層構造で位相シフト膜2を構成した場合に、位相シフト膜として求められる特性であるArF露光光に対する所定の位相差と所定の透過率を満たすには、低透過層21及び高透過層22は、それぞれ上記の屈折率nと消衰係数kの範囲になければ実現できないためである。

【0072】

位相シフト膜2の高透過層22が酸素を実質的に含有せず、さらにN/[N+Si]比率が50%以上である材料を適用する場合、この高透過層22と同じ材料を第1の実施形態の最下層24を形成する材料に適用することが可能である。この場合の高透過層22を形成する材料は、第1の実施形態の最下層24の材料として適用可能な材料であるためである。

【0073】

位相シフト膜2は、厚さが少なくとも90nm以下であることが求められる。電磁界効果に係るバイアス(EMFバイアス)を小さくするためである。位相シフト膜2の厚さは、85nm以下であることが好ましく、80nm以下であるとより好ましい。また、位相シフト膜2の厚さは、50nm以上であることが求められ、55nm以上であると好ましく、60nm以上であるとより好ましい。

【0074】

位相シフト膜2は、透光性基板1から最も離れた位置に、ケイ素、窒素及び酸素からなる材料、又は当該材料に半金属元素、非金属元素及び希ガスから選ばれる1以上の元素を含有する材料で形成された最上層23を備えることが好ましい。また、このマスクブランクを製造する方法では、ケイ素ターゲット又はケイ素に半金属元素及び非金属元素から選ばれる1以上の元素を含有する材料からなるターゲットを用い、希ガスを含むスパッタリングガス中でのスパッタリングによって、位相シフト膜2の透光性基板1から最も離れた位置に最上層23を形成する最上層形成工程を有することが好ましい。さらに、このマスクブランクを製造する方法では、ケイ素ターゲットを用い、窒素ガスと希ガスからなるスパッタリングガス中での反応性スパッタリングによって、前記位相シフト膜の透光性基板から最も離れた位置に最上層23を形成し、前記最上層23の少なくとも表層を酸化させる処理を行う最上層形成工程を有することがより好ましい。

【0075】

酸素を積極的に含有させず、かつ窒素を含有させたケイ素系材料膜は、ArF露光光に対する耐光性は高いが、酸素を積極的に含有させたケイ素系材料膜に比べて耐薬性が低い傾向がある。また、位相シフト膜2の透光性基板1側とは反対側の最上層23として、酸素を積極的に含有させず、かつ窒素を含有させた高透過層22又は低透過層21を配置した構成としたマスクブランク100の場合、そのマスクブランク100から作製した位相シフトマスクに対してマスク洗浄を行うことや大気中での保管を行うことによって、位相シフト膜2の表層が酸化していくことを回避することは難しい。位相シフト膜2の表層が酸化すると、薄膜の成膜時の光学特性から大きく変わってしまう。特に、位相シフト膜2の最上層23として低透過層21を設けた構成の場合には、低透過層21が酸化することによる透過率の上昇幅は大きくなってしまふ。位相シフト膜2を、低透過層21及び高透過層22の積層構造の上に、さらに、ケイ素、窒素及び酸素からなる材料、又は当該材料に半金属元素、非金属元素及び希ガスから選ばれる1以上の元素を含有する材料で形成された最上層23を設けることで、低透過層21及び高透過層22の表面酸化を抑制することができる。

【0076】

ケイ素、窒素及び酸素からなる材料、又は当該材料に半金属元素、非金属元素及び希ガ

10

20

30

40

50

スから選ばれる 1 以上の元素を含有する材料で形成された最上層 2 3 は、層の厚さ方向でほぼ同じ組成である構成のほか、層の厚さ方向で組成傾斜した構成（最上層 2 3 が透光性基板 1 から遠ざかっていくに従い層中の酸素含有量が増加していく組成傾斜を有する構成）も含まれる。層の厚さ方向でほぼ同じ組成である構成の最上層 2 3 に好適な材料としては、 SiO_2 や SiON が挙げられる。層の厚さ方向で組成傾斜した構成の最上層 2 3 としては、透光性基板側が SiN であり、透光性基板 1 から遠ざかっていくに従って酸素含有量が増加して表層が SiO_2 あるいは SiON である構成であることが好ましい。

【0077】

最上層 2 3 の形成には、ケイ素ターゲット又はケイ素に半金属元素及び非金属元素から選ばれる 1 以上の元素を含有する材料からなるターゲットを用い、窒素ガスと酸素ガスと希ガスとを含むスパッタリングガス中での反応性スパッタリングによって形成する最上層形成工程を適用することができる。この最上層形成工程は、層の厚さ方向でほぼ同じ組成である構成の最上層 2 3、及び組成傾斜した構成の最上層 2 3 のいずれの最上層 2 3 の形成にも適用できる。また、最上層 2 3 の形成には、二酸化ケイ素 (SiO_2) ターゲット又は二酸化ケイ素 (SiO_2) に半金属元素及び非金属元素から選ばれる 1 以上の元素を含有する材料からなるターゲットを用い、希ガスを含むスパッタリングガス中でのスパッタリングによって形成する最上層形成工程を適用することができる。この最上層形成工程も、層の厚さ方向でほぼ同じ組成である構成の最上層 2 3 と、組成傾斜した構成の最上層 2 3 のいずれの最上層 2 3 の形成にも適用できる。

【0078】

最上層 2 3 の形成には、ケイ素ターゲット又はケイ素に半金属元素及び非金属元素から選ばれる 1 以上の元素を含有する材料からなるターゲットを用い、窒素ガスと希ガスを含むスパッタリングガス中で反応性スパッタリングを行い、さらにこのスパッタリングによって形成された最上層 2 3 の少なくとも表層を酸化させる処理を行って最上層を形成する工程、を適用することができる。この最上層形成工程は、基本的に、層の厚さ方向で組成傾斜した最上層 2 3 の形成に適用できる。この場合における最上層 2 3 の表層を酸化させる処理としては、大気中などの酸素を含有する気体中における加熱処理、オゾンや酸素プラズマを最上層に接触させる処理などがあげられる。

【0079】

位相シフト膜 2 における最下層 2 4、低透過層 2 1、高透過層 2 2 及び最上層 2 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 スパッタリング及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法も適用可能である。導電性が低いターゲット（ケイ素ターゲット、半金属元素を含有しないあるいは含有量の少ないケイ素化合物ターゲットなど）を用いる場合においては、RF スパッタリングやイオンビームスパッタリングを適用することが好ましいが、成膜レートを考慮すると、RF スパッタリングを適用することがより好ましい。

【0080】

位相シフト膜 2 における低透過層 2 1 及び高透過層 2 2 をスパッタリングでそれぞれ形成する工程においては、低透過層 2 1 及び高透過層 2 2 を同じ成膜室で形成する場合と、異なる成膜室で形成する場合のいずれも適用できる。また、低透過層 2 1 及び高透過層 2 2 を同じ成膜室で形成する場合には、低透過層 2 1 及び高透過層 2 2 を同じターゲットで形成する場合と、異なるターゲットで形成する場合があるが、これらのいずれも適用できる。なお、低透過層 2 1 及び高透過層 2 2 を異なる成膜室で形成する場合には、各成膜室同士をたとえば別の真空室を介して連結する構成とすることが好ましい。この場合、大気中の透光性基板を真空室内に導入する際に経由させるロードロック室を真空室に連結することが好ましい。また、ロードロック室、真空室及び各成膜室の間で透光性基板を搬送するための搬送装置（ロボットハンド）を設けることが好ましい。

【0081】

一方、第 1 及び第 2 の実施形態における最下層 2 4 をスパッタリングで形成する工程においては、その最下層 2 4 を成膜する成膜室は、前記の真空室に連結することが好ましい

10

20

30

40

50

。これにより、最下層 2 4 を成膜した後の透光性基板 1 を搬送装置により真空室を經由して低透過層 2 1 又は高透過層 2 2 を成膜する成膜室まで搬送することができる。最下層 2 4 の表面が大気中に晒されることを防ぐことができ、最下層 2 4 の表面酸化を抑制できる。また、第 1 の実施形態における最下層 2 4 を成膜するときに用いられるターゲットの材料が、低透過層 2 1 又は高透過層 2 2 を成膜するときに用いられるターゲットの材料と同じである場合、その同じ材料のターゲットが設置してある成膜室で最下層 2 4 を成膜してもよい。

【0082】

マスクブランク 1 0 0 は、位相シフト膜 2 上に遮光膜 3 を備える。一般に、バイナリ型の転写用マスクでは、転写パターンが形成される領域（転写パターン形成領域）の外周領域は、露光装置を用いて半導体ウェハ上のレジスト膜に露光転写した際に外周領域を透過した露光光による影響をレジスト膜が受けないように、所定値以上の光学濃度（OD）を確保することが求められている。この点については、位相シフトマスクの場合も同じである。通常、位相シフトマスクを含む転写用マスクの外周領域では、OD が 3 . 0 以上あると望ましいとされており、少なくとも 2 . 8 以上は必要とされている。位相シフト膜 2 は所定の透過率で露光光を透過する機能を有しており、位相シフト膜 2 だけでは所定値の光学濃度を確保することは困難である。このため、マスクブランク 1 0 0 を製造する段階で位相シフト膜 2 の上に、不足する光学濃度を確保するために遮光膜 3 を積層しておくことが必要とされる。このようなマスクブランク 1 0 0 の構成とすることで、位相シフトマスク 2 0 0（図 2 参照）を製造する途上で、位相シフト効果を使用する領域（基本的に転写パターン形成領域）の遮光膜 3 を除去すれば、外周領域に所定値の光学濃度が確保された位相シフトマスク 2 0 0 を製造することができる。

10

20

【0083】

遮光膜 3 は、単層構造及び 2 層以上の積層構造のいずれも適用可能である。また、単層構造の遮光膜及び 2 層以上の積層構造の遮光膜の各層は、膜又は層の厚さ方向でほぼ同じ組成である構成であっても、層の厚さ方向で組成傾斜した構成であってもよい。

【0084】

図 1 に記載の形態におけるマスクブランク 1 0 0 は、位相シフト膜 2 の上に、他の膜を介さずに遮光膜 3 を積層した構成としている。この構成の場合の遮光膜 3 は、位相シフト膜 2 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 3 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 3 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、ホウ素及びフッ素から選ばれる 1 以上の元素を含有する材料が挙げられる。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 3 を形成する材料としては、クロムに酸素、窒素、炭素、ホウ素及びフッ素から選ばれる 1 以上の元素を含有する材料が好ましい。また、遮光膜を形成するクロムを含有する材料にモリブデン及びスズのうち 1 以上の元素を含有させてもよい。モリブデン及びスズのうち 1 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。

30

40

【0085】

一方、本発明では、別の実施形態のマスクブランク 1 0 0 として、位相シフト膜 2 と遮光膜 3 の間に別の膜（エッチングストップ膜）を介する構成も含まれる。この場合においては、前記のクロムを含有する材料でエッチングストップ膜を形成し、ケイ素を含有する材料で遮光膜 3 を形成する構成とすることが好ましい。

【0086】

遮光膜 3 を形成するケイ素を含有する材料には、遷移金属を含有させてもよく、遷移金属以外の金属元素を含有させてもよい。これは、このマスクブランク 1 0 0 から位相シフトマスク 2 0 0 を作製した場合、遮光膜 3 で形成されるパターンは、基本的に外周領域の

50

遮光帯パターンであり、転写パターン領域に比べてA r F露光光が照射される積算量が少ないことや、この遮光膜3が微細パターンで残っていることは稀であり、A r F耐光性が低くても実質的な問題は生じにくいためである。また、遮光膜3に遷移金属を含有させると、含有させない場合に比べて遮光性能が大きく向上し、遮光膜3の厚さを薄くすることが可能となるためである。遮光膜3に含有させる遷移金属としては、モリブデン(M o)、タンタル(T a)、タングステン(W)、チタン(T i)、クロム(C r)、ハフニウム(H f)、ニッケル(N i)、バナジウム(V)、ジルコニウム(Z r)、ルテニウム(R u)、ロジウム(R h)、ニオブ(N b)、パラジウム(P d)等のいずれか1つの金属又はこれらの金属の合金が挙げられる。

【0087】

マスクブランク100において、遮光膜3の上に遮光膜3をエッチングするとき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4をさらに積層させた構成とすると好ましい。遮光膜3は、所定の光学濃度を確保する機能が必須であるため、その厚さを低減するには限界がある。ハードマスク膜4は、その直下の遮光膜3にパターンを形成するドライエッチングが終わるまでの間、エッチングマスクとして機能することができるだけの膜の厚さがあれば十分であり、基本的に光学の制限を受けない。このため、ハードマスク膜4の厚さは遮光膜3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4にパターンを形成するドライエッチングが終わるまでの間、エッチングマスクとして機能するだけの膜の厚さがあれば十分であるので、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、微細化の要求に対応していく上で極めて重要である。

【0088】

このハードマスク膜4は、遮光膜3がクロムを含有する材料で形成されている場合は、前記のケイ素を含有する材料で形成されることが好ましい。なお、この場合のハードマスク膜4は、有機系材料のレジスト膜との密着性が低い傾向があるため、ハードマスク膜4の表面をH M D S (Hexamethyldisilazane) 処理を施し、表面の密着性を向上させることが好ましい。なお、この場合のハードマスク膜4は、S i O₂、S i N、S i O N等で形成されるとより好ましい。

【0089】

また、遮光膜3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4の材料として、前記のほか、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、ホウ素及び炭素から選らばれる1以上の元素を含有させた材料などが挙げられる。たとえば、T a、T a N、T a O、T a O N、T a B N、T a B O、T a B O N、T a C N、T a C O、T a C O N、T a B C N、T a B O C Nなどが挙げられる。また、ハードマスク膜4は、遮光膜3がケイ素を含有する材料で形成されている場合、前記のクロムを含有する材料で形成されることが好ましい。

【0090】

マスクブランク100において、ハードマスク膜4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。D R A M h p 3 2 n m世代に対応する微細パターンの場合、ハードマスク膜4に形成すべき転写パターン(位相シフトパターン)に、線幅が40nmのS R A F (Sub-Resolution Assist Feature) が設けられることがある。しかし、この場合でも、レジストパターンの断面アスペクト比が1:2.5と低くすることができるので、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や脱離することを抑制される。なお、レジスト膜は、膜厚が80nm以下であるとより好ましい。

【0091】

図2は、本発明の第1及び第2の実施形態のマスクブランク100から位相シフトマスク200を製造する工程を示す断面模式図である。この位相シフトマスク200は、マス

10

20

30

40

50

クブランク 100 の位相シフト膜 2 に転写パターン（位相シフトパターン）が形成され、遮光膜 3 に遮光帯パターンが形成されていることを特徴としている。マスクブランク 100 にハードマスク膜 4 が設けられている構成の場合、この位相シフトマスク 200 の作成途上でハードマスク膜 4 は除去される。

【0092】

本発明に係る位相シフトマスクの製造方法は、前記のマスクブランク 100 を用いるものであり、ドライエッチングにより遮光膜 3 に転写パターンを形成する工程と、転写パターンを有する遮光膜 3 をマスクとするドライエッチングにより位相シフト膜 2 に転写パターンを形成する工程と、遮光帯パターンを有するレジスト膜（第 2 のレジストパターン 6 b）をマスクとするドライエッチングにより遮光膜 3 に遮光帯パターンを形成する工程とを備えることを特徴としている。以下、図 2 に示す製造工程にしたがって、本発明の位相シフトマスク 200 の製造方法を説明する。なお、ここでは、遮光膜 3 の上にハードマスク膜 4 が積層したマスクブランク 100 を用いた位相シフトマスク 200 の製造方法について説明する。また、遮光膜 3 にはクロムを含有する材料を適用し、ハードマスク膜 4 にはケイ素を含有する材料を適用している。

10

【0093】

まず、マスクブランク 100 におけるハードマスク膜 4 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、位相シフト膜に形成すべき転写パターン（位相シフトパターン）である第 1 のパターンを電子線で露光描画し、さらに現像処理等の所定の処理を行い、位相シフトパターンを有する第 1 のレジストパターン 5 a を形成した（図 2（a）参照）。続いて、第 1 のレジストパターン 5 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 4 に第 1 のパターンを形成（ハードマスクパターン 4 a）した（図 2（b）参照）。

20

【0094】

次に、第 1 のレジストパターン 5 a を除去してから、ハードマスクパターン 4 a 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 3 に第 1 のパターンを形成（遮光パターン 3 a）する（図 2（c）参照）。続いて、遮光パターン 3 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 2 に第 1 のパターンを形成（位相シフトパターン 2 a）し、かつ同時にハードマスクパターン 4 a も除去した（図 2（d）参照）。

30

【0095】

次に、マスクブランク 100 上にレジスト膜をスピン塗布法によって形成した。次に、レジスト膜に対して、遮光膜 3 に形成すべきパターン（遮光パターン）である第 2 のパターンを電子線で露光描画し、さらに現像処理等の所定の処理を行い、遮光パターンを有する第 2 のレジストパターン 6 b を形成した（図 2（e）参照）。続いて、第 2 のレジストパターン 6 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 3 に第 2 のパターン（遮光パターン 3 b）を形成した（図 3（f）参照）。さらに、第 2 のレジストパターン 6 b を除去し、洗浄等の所定の処理を経て、位相シフトマスク 200 を得た（図 3（g）参照）。

40

【0096】

前記のドライエッチングで使用される塩素系ガスとしては、Cl が含まれていれば特に制限はない。たとえば、 Cl_2 、 $SiCl_2$ 、 $CHCl_3$ 、 CH_2Cl_2 、 CCl_4 、 BCl_3 等があげられる。また、前記のドライエッチングで使用されるフッ素系ガスとしては、F が含まれていれば特に制限はない。たとえば、 CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_4F_8 、 SF_6 等があげられる。特に、C を含まないフッ素系ガスは、ガラス基板に対するエッチングレートが比較的低いいため、ガラス基板へのダメージをより小さくすることができる。

【0097】

本発明の位相シフトマスク 200 は、前記のマスクブランク 100 を用いて作製されたものであるため、ArFエキシマレーザーの露光光を積算照射された後のものであっても

50

、位相シフトパターン2 aのCD変化(太り)を小さい範囲に抑制できる。このため、ArFエキシマレーザーを露光光とする露光装置のマスクステージに、この積算照射後の位相シフトマスク200をセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に位相シフトパターンを露光転写しても、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転写することができる。それに加え、位相シフトマスク200の製造工程の途上で行われるマスク検査で発見された黒欠陥に対するEB欠陥修正時において、エッチング終点を比較的容易に検出することができる。

【0098】

本発明の半導体デバイスの製造方法は、前記の位相シフトマスク200又は前記のマスクブランク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パターンを露光転写することを特徴としている。本発明の位相シフトマスク200やマスクブランク100は、前記の通りの効果を有するため、ArFエキシマレーザーを露光光とする露光装置のマスクステージに、ArFエキシマレーザーの露光光を積算照射された後の本発明の位相シフトマスク200をセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に位相シフトパターン2 aを露光転写しても、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転写することができる。

10

【0099】

また、その作成途上で黒欠陥部分をEB欠陥修正で修正した位相シフトマスク200を用いて半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写した場合においても、その位相シフトマスク200の黒欠陥が存在していたパターン部分に対応する半導体デバイス上のレジスト膜に転写不良が発生することがない。このため、このレジスト膜のパターンをマスクとして、下層膜をドライエッチングして回路パターンを形成した場合、精度不足や転写不良に起因する配線短絡や断線のない高精度の回路パターンを形成することができる。

20

【実施例】

【0100】

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、端面及び主表面が所定の表面粗さに研磨され、その後、所定の洗浄処理及び乾燥処理を施されたものであった。

30

【0101】

最初に、枚葉式RFスパッタ装置内に透光性基板1を設置し、ケイ素(Si)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)及び窒素(N₂)の混合ガス(流量比 Ar : N₂ = 1 : 3, 圧力 = 0.09 Pa)をスパッタリングガスとし、RF電源の電力を2.8kWとし、反応性スパッタリング(RFスパッタリング)により、透光性基板1上に、ケイ素及び窒素からなる最下層24(Si : N = 44原子% : 56原子%)を9nmの厚さで形成した。別の透光性基板の主表面に対して、同条件で最下層24のみを形成し、分光エリプソメーター(J. A. Woolam社製 M-2000D)を用いてこの最下層24の光学特性を測定したところ、波長193nmにおける屈折率nが2.52、消衰係数kが0.39であった。なお、この最下層24を成膜する際に用いた条件は、その使用した枚葉式RFスパッタ装置で事前に、スパッタリングガスにおけるArガスとN₂ガスとの混合ガス中のN₂ガスの流量比と、成膜速度との関係を検証し、反応モード(ポイズンモード)の領域で安定的に成膜できる流量比等の成膜条件を選定している。なお、最下層24の組成は、X線光電子分光法(XPS)による測定によって得られた結果である。以下、他の膜に関しても同様である。

40

【0102】

次に、枚葉式RFスパッタ装置内に最下層24が成膜された透光性基板1を設置し、ケイ素(Si)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)及び窒素(N₂)の混合ガス(流量比 Ar : N₂ = 2 : 3, 圧力 = 0.035 Pa)をスパッタリングガスとし、RF電源の

50

電力を2.8 kWとし、反応性スパッタリング(RFスパッタリング)により、最下層24の上に、ケイ素及び窒素からなる低透過層21(Si:N=59原子%:41原子%)を7 nmの厚さで形成した。別の透光性基板の主表面に対して、同条件で低透過層21のみを形成し、分光エリプソメーター(J. A. Woollam社製 M-2000D)を用いてこの低透過層21の光学特性を測定したところ、波長193 nmにおける屈折率nが1.85、消衰係数kが1.70であった。なお、この低透過層21を成膜する際に用いた条件は、その使用した枚葉式RFスパッタ装置で事前に、スパッタリングガスにおけるArガスとN₂ガスとの混合ガス中のN₂ガスの流量比と、成膜速度との関係を検証し、メタルモードの領域で安定的に成膜できる流量比等の成膜条件を選定している。

【0103】

続いて、枚葉式RFスパッタ装置内に低透過層21が成膜された透光性基板1を設置し、ケイ素(Si)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)及び窒素(N₂)の混合ガス(流量比 Ar:N₂=1:3, 圧力=0.09 Pa)をスパッタリングガスとし、RF電源の電力を2.8 kWとし、反応性スパッタリング(RFスパッタリング)により、低透過層21の上に、ケイ素及び窒素からなる高透過層22(Si:N=44原子%:56原子%)を17 nmの厚さで形成した。別の透光性基板の主表面に対して、同条件で高透過層22のみを形成し、分光エリプソメーター(J. A. Woollam社製 M-2000D)を用いてこの高透過層22の光学特性を測定したところ、波長193 nmにおける屈折率nが2.52、消衰係数kが0.39であった。なお、この高透過層22を成膜する際に用いた条件は、その使用した枚葉式RFスパッタ装置で事前に、スパッタリングガスにおけるArガスとN₂ガスとの混合ガス中のN₂ガスの流量比と、成膜速度との関係を検証し、反応モード(ポイズンモード)の領域で安定的に成膜できる流量比等の成膜条件を選定している。

【0104】

次に、枚葉式RFスパッタ装置内に、最下層24、低透過層21及び高透過層22が積層した透光性基板1を設置し、低透過層21を成膜するときと同条件で、高透過層22の上に低透過層21を7 nmの厚さで形成した。成膜した低透過層21の組成と光学特性は、その前に成膜した低透過層21と同様である。

【0105】

次に、枚葉式RFスパッタ装置内に、最下層24、低透過層21、高透過層22及び低透過層21が積層した透光性基板1を設置し、高透過層22を成膜するときと同条件で、低透過層21の上に最上層23を18 nmの厚さで形成した。成膜した最上層23の組成と光学特性は、高透過層22と同様である。以上の手順により、透光性基板1上に、最下層24、低透過層21、高透過層22、低透過層21及び最上層23が積層した構造を有する位相シフト膜2を形成した。

【0106】

そして、この位相シフト膜2が積層した透光性基板1に対し、大気中において加熱温度500、処理時間1時間の条件で加熱処理を行った。加熱処理後の位相シフト膜2の最上層23は、基板側から遠ざかっていくに従い、酸素含有量が増加していく組成傾斜を有する内部構造となっていた。この位相シフト膜2に対し、位相シフト量測定装置でArFエキシマレーザーの光の波長(約193 nm)における透過率及び位相差を測定したところ、透過率は5.97%、位相差が177.7度であった。

【0107】

次に、枚葉式DCスパッタ装置内に位相シフト膜2が形成された透光性基板1を設置し、クロム(Cr)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)、二酸化炭素(CO₂)、窒素(N₂)及びヘリウム(He)の混合ガス(流量比 Ar:CO₂:N₂:He=22:39:6:33, 圧力=0.2 Pa)をスパッタリングガスとし、DC電源の電力を1.9 kWとし、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、位相シフト膜2上に、CrOCNからなる遮光膜3の最下層を30 nmの厚さで形成した。

【0108】

10

20

30

40

50

次に、同じクロム (Cr) ターゲットを用い、アルゴン (Ar) 及び窒素 (N₂) の混合ガス (流量比 Ar : N₂ = 83 : 17, 圧力 = 0.1 Pa) をスパッタリングガスとし、DC電源の電力を1.4 kWとし、反応性スパッタリング (DCスパッタリング) により、位相シフト膜2上に、CrNからなる遮光膜3の下層を4 nmの厚さで形成した。

【0109】

次に、同じクロム (Cr) ターゲットを用い、アルゴン (Ar)、二酸化炭素 (CO₂)、窒素 (N₂) 及びヘリウム (He) の混合ガス (流量比 Ar : CO₂ : N₂ : He = 21 : 37 : 11 : 31, 圧力 = 0.2 Pa) をスパッタリングガスとし、DC電源の電力を1.9 kWとし、反応性スパッタリング (DCスパッタリング) により、位相シフト膜2上に、CrOCNからなる遮光膜3の上層を14 nmの厚さで形成した。以上の手順により、位相シフト膜2側からCrOCNからなる最下層、CrNからなる下層、CrOCNからなる上層の3層構造からなるクロム系材料の遮光膜3を合計膜厚48 nmで形成した。

10

【0110】

さらに、枚葉式RFスパッタ装置内に、位相シフト膜2及び遮光膜3が積層された透光性基板1を設置し、二酸化ケイ素 (SiO₂) ターゲットを用い、アルゴン (Ar) ガス (圧力 = 0.03 Pa) をスパッタリングガスとし、RF電源の電力を1.5 kWとし、RFスパッタリングにより遮光膜3上に、ケイ素及び酸素からなるハードマスク膜4を5 nmの厚さで形成した。以上の手順により、透光性基板1上に、5層構造の位相シフト膜2、遮光膜3及びハードマスク膜4が積層した構造を備えるマスクブランク100を製造した。

20

【0111】

[位相シフトマスクの製造]

次に、この実施例1のマスクブランク100を用い、以下の手順で実施例1の位相シフトマスク200を作製した。最初に、ハードマスク膜4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4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80 nmで形成した。次に、このレジスト膜に対して、位相シフト膜に形成すべき位相シフトパターンである第1のパターンを電子線描画し、所定の現像処理及び洗浄処理を行い、第1のパターンを有する第1のレジストパターン5aを形成した (図2(a)参照)。なお、このとき、電子線描画した第1のパターンには、位相シフト膜2に黒欠陥が形成されるように、本来形成されるべき位相シフトパターンのほかにプログラム欠陥を加えておいた。

30

【0112】

次に、第1のレジストパターン5aをマスクとし、CF₄ガスを用いたドライエッチングを行い、ハードマスク膜4に第1のパターン (ハードマスクパターン4a) を形成した (図2(b)参照)。

【0113】

次に、第1のレジストパターン5aを除去した。続いて、ハードマスクパターン4aをマスクとし、塩素と酸素との混合ガス (ガス流量比 Cl₂ : O₂ = 4 : 1) を用いたドライエッチングを行い、遮光膜3に第1のパターンを形成 (遮光パターン3a) した (図2(c)参照)。次に、遮光パターン3aをマスクとし、フッ素系ガス (SF₆ + He) を用いたドライエッチングを行い、位相シフト膜2に第1のパターンを形成 (位相シフトパターン2a) し、かつ同時にハードマスクパターン4aを除去した (図3(d)参照)。

40

【0114】

次に、遮光パターン3a上に、スピン塗布法によって、電子線描画用化学増幅型レジストからなるレジスト膜を膜厚150 nmで形成した。次に、レジスト膜に対して、遮光膜に形成すべきパターン (遮光パターン) である第2のパターンを露光描画し、さらに現像処理等の所定の処理を行い、遮光パターンを有する第2のレジストパターン6bを形成した (図2(e)参照)。続いて、第2のレジストパターン6bをマスクとして、塩素と酸

50

素との混合ガス（ガス流量比 $Cl_2 : O_2 = 4 : 1$ ）を用いたドライエッチングを行い、遮光膜 3 に第 2 のパターンを形成（遮光パターン 3 b）した（図 2（f）参照）。さらに、第 2 のレジストパターン 6 b を除去し、洗浄等の所定の処理を経て、位相シフトマスク 200 を得た（図 2（g）参照）。

【0115】

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

10

【0116】

この実施例 1 のハーフトーン型位相シフトマスク 200 の位相シフトパターンに対して、ArF エキシマレーザー光を積算照射量 $20 kJ/cm^2$ で照射する処理を行った。この照射処理の前後における位相シフトパターンの CD 変化量は、2 nm 程度であり、位相シフトマスクとして使用可能な範囲の CD 変化量であった。EB 欠陥修正及び ArF エキシマレーザー光の照射処理を行った後の実施例 1 のハーフトーン型位相シフトマスク 200 に対し、AIMS 193（Carl Zeiss 社製）を用いて、波長 193 nm の露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。

20

【0117】

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。また、EB 欠陥修正を行った部分の転写像は、それ以外の領域の転写像に比べてそん色のないものであった。この結果から、EB 欠陥修正及び ArF エキシマレーザーの積算照射を行った後の実施例 1 の位相シフトマスク 200 を露光装置のマスクステージをセットし、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は高精度で形成できるといえる。

【0118】

（実施例 2）

[マスクブランクの製造]

この実施例 2 のマスクブランクは、最下層 24 を形成する工程以外は実施例 1 のマスクブランクと同様の手順で製造された。この実施例 2 の最下層 24 は、以下の手順によって形成された。

30

【0119】

枚葉式 DC スパッタ装置内に透光性基板 1 を設置し、モリブデン（Mo）及びケイ素（Si）の混合ターゲット（Mo : Si = 8 原子% : 92 原子%）を用い、アルゴン（Ar）、窒素（ N_2 ）及びヘリウム（He）の混合ガスをスパッタリングガスとする反応性スパッタリング（DC スパッタリング）により、透光性基板 1 上に、モリブデン、ケイ素及び窒素からなる最下層 24（Mo : Si : N = 3 原子% : 48 原子% : 49 原子%）を 5 nm の厚さで形成した。別の透光性基板の主表面に対して、同条件で最下層 24 のみを形成し、分光エリプソメーター（J. A. Woollam 社製 M-2000D）を用いてこの最下層 24 の光学特性を測定したところ、波長 193 nm における屈折率 n が 2.41、消衰係数 k が 0.51 であった。

40

【0120】

この実施例 2 の位相シフト膜 2 に対し、位相シフト量測定装置で ArF エキシマレーザーの光の波長（約 193 nm）における透過率及び位相差を測定したところ、透過率は 5.61%、位相差が 178.8 度であった。以上の手順により、透光性基板 1 上に、MoSiN からなる最下層 24、低透過層 21、高透過層 22、低透過層 21 及び最上層 23 の積層構造を有する位相シフト膜 2、遮光膜 3 並びにハードマスク膜 4 が積層した実施例 2 のマスクブランクを製造した。

【0121】

50

[位相シフトマスクの製造]

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

【 0122 】

この実施例 2 のハーフトーン型位相シフトマスク 200 の位相シフトパターンに対して、ArF エキシマレーザー光を積算照射量 $20 \text{ kJ} / \text{cm}^2$ で照射する処理を行った。この照射処理の前後における位相シフトパターンの CD 変化量は、3 nm 程度であり、位相シフトマスクとして使用可能な範囲の CD 変化量であった。EB 欠陥修正及び ArF エキシマレーザー光の照射処理を行った後の実施例 2 のハーフトーン型位相シフトマスク 200 に対し、AIMS 193 (Carl Zeiss 社製) を用いて、波長 193 nm の露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。

10

【 0123 】

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。また、EB 欠陥修正を行った部分の転写像は、それ以外の領域の転写像に比べてその色のないものであった。この結果から、EB 欠陥修正及び ArF エキシマレーザーの積算照射を行った後の実施例 2 の位相シフトマスク 200 を露光装置のマスクステージをセットし、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は高精度で形成できるといえる。

20

【 0124 】

(比較例 1)

[マスクブランクの製造]

【 0125 】

この比較例 1 のマスクブランクは、実施例 1 と同様の組成及び光学特性を有する低透過層 21 と高透過層 22 を用い、位相シフト膜を透光性基板側から低透過層、高透過層、低透過層、高透過層の順に積層した構造とした点が大きく異なる。さらに、透光性基板側の低透過層 (金属を含有しておらず、かつ窒素含有量が 41 原子% であり、50 原子% 未満である層。) が透光性基板の表面に接している点も実施例 1 のマスクブランクとは大きく異なる。

30

【 0126 】

具体的には、透光性基板上に、実施例 1 と同じ成膜条件で低透過層 (厚さ 8 nm)、高透過層 (厚さ 21 nm)、低透過層 (厚さ 8 nm)、高透過層 (厚さ 21 nm) を順に成膜し、位相シフト膜を形成した。次に、位相シフト膜が積層した透光性基板に対し、実施例 1 と同条件で、加熱処理を行った。その結果、位相シフト膜の最も上にある高透過層は、基板側から遠ざかっていくに従い、酸素含有量が増加していく組成傾斜を有する内部構造となっていた。この位相シフト膜に対し、位相シフト量測定装置で ArF エキシマレーザーの光の波長 (約 193 nm) における透過率及び位相差を測定したところ、透過率は 5.99%、位相差が 177.1 度であった。

40

【 0127 】

さらに、位相シフト膜の上に実施例 1 と同じ遮光膜とハードマスク膜を適宜形成した。以上の手順により、透光性基板上に、4 層構造の位相シフト膜、遮光膜及びハードマスク膜が積層した構造を備える比較例 1 のマスクブランク 100 を製造した。

【 0128 】

[位相シフトマスクの製造]

次に、この比較例 1 のマスクブランクを用い、実施例 1 と同様の手順で、比較例 1 の位相シフトマスクを作製した。作製した参考例 1 のハーフトーン型の位相シフトマスクに対

50

してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の位相シフトパターンに黒欠陥の存在が確認された。その黒欠陥部分に対してEB欠陥修正を行ったところ、エッチング終点を検出することが難しく、透光性基板の表面からエッチングが進んでしまった。

【0129】

この比較例1のハーフトーン型位相シフトマスクの位相シフトパターンに対して、ArFエキシマレーザー光を積算照射量 $20\text{kJ}/\text{cm}^2$ で照射する処理を行った。この照射処理の前後における位相シフトパターンのCD変化量は、 2nm 程度であり、位相シフトマスクとして使用可能な範囲のCD変化量であった。EB欠陥修正及びArFエキシマレーザー光の照射処理を行った後の比較例1のハーフトーン型位相シフトマスクに対し、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。

10

【0130】

このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、EB欠陥修正を行った部分以外では、概ね設計仕様を十分に満たしていた。しかし、また、EB欠陥修正を行った部分の転写像は、透光性基板へのエッチングの影響等に起因して転写不良が発生するレベルのものであった。この結果から、EB欠陥修正を行った後の比較例1の位相シフトマスクを露光装置のマスクステージをセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写した場合、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンには、回路パターンの断線や短絡が発生することが予想される。

20

【0131】

(比較例2)

[マスクブランクの製造]

実施例1の場合と同様の手順で、主表面の寸法が約 $152\text{mm} \times 152\text{mm}$ で、厚さが約 6.35mm の合成石英ガラスからなる透光性基板を準備した。次に、枚葉式DCスパッタ装置内に透光性基板を設置し、モリブデン(Mo)とケイ素(Si)との混合焼結ターゲット(Mo:Si=12原子%:88原子%)を用い、アルゴン(Ar)、窒素(N_2)及びヘリウム(He)の混合ガス(流量比Ar: N_2 :He=8:72:100, 圧力= 0.2Pa)をスパッタリングガスとし、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、透光性基板1上に、モリブデン、ケイ素及び窒素からなる位相シフト膜を 69nm の厚さで形成した。

30

【0132】

次に、透光性基板上の位相シフト膜に対し、大気中での加熱処理を行った。この加熱処理は、 450°C で1時間行われた。この加熱処理が行われた後の比較例2の位相シフト膜に対し、位相シフト量測定装置でArFエキシマレーザーの光の波長(約 193nm)における透過率及び位相差を測定したところ、透過率は 6.02% 、位相差が 177.9° であった。

【0133】

次に、実施例1と同様の手順で、位相シフト膜上に3層構造からなるクロム系材料の遮光膜を 48nm の合計膜厚で形成した。続いて、実施例1と同様の手順で、遮光膜上に、ケイ素及び酸素からなるハードマスク膜を 5nm の厚さで形成した。以上の手順により、透光性基板上に、MoSiNからなる位相シフト膜、遮光膜及びハードマスク膜が積層した構造を備える比較例2のマスクブランクを製造した。

40

【0134】

[位相シフトマスクの製造]

次に、この比較例2のマスクブランクを用い、実施例1と同様の手順で、比較例2の位相シフトマスクを作製した。作製した比較例2のハーフトーン型の位相シフトマスクに対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の位相シフトパターンに黒欠陥の存在が確認された。その黒欠陥部分に対

50

してEB欠陥修正を行ったところ、エッチング終点を容易に検出することができ、透光性基板の表面へのエッチングを最小限にとどめることができた。

【0135】

この比較例2のハーフトーン型位相シフトマスクの位相シフトパターンに対して、ArFエキシマレーザー光を積算照射量 20 kJ/cm^2 で照射する処理を行った。この照射処理の前後における位相シフトパターンのCD変化量は、 20 nm 以上であり、位相シフトマスクとして使用可能な範囲を大きく超えるCD変化量であった。

【0136】

ArFエキシマレーザー光の照射処理を行った後の比較例2のハーフトーン型位相シフトマスク200に対し、AIMS193(Carl Zeiss社製)を用いて、波長 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、位相シフトパターンのCD変化による影響で設計仕様を満たすことはできていなかった。この結果から、ArFエキシマレーザーが積算照射量 20 kJ/cm^2 で照射された後の比較例2の位相シフトマスクを露光装置のマスクステージにセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写した場合、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンには、回路パターンの断線や短絡が発生することが予想される。

10

【符号の説明】

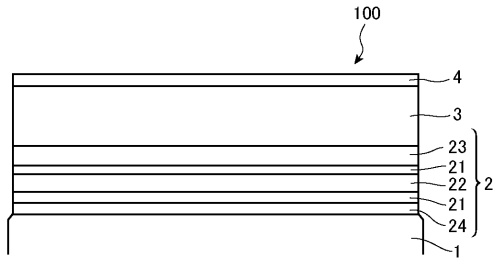
【0137】

- 1 透光性基板
- 2 位相シフト膜
 - 2 1 低透過層
 - 2 2 高透過層
 - 2 3 最上層
 - 2 4 最下層
 - 2 a 位相シフトパターン
- 3 遮光膜
 - 3 a , 3 b 遮光パターン
- 4 ハードマスク膜
 - 4 a ハードマスクパターン
- 5 a 第1のレジストパターン
- 6 b 第2のレジストパターン
- 1 0 0 マスクブランク
- 2 0 0 位相シフトマスク

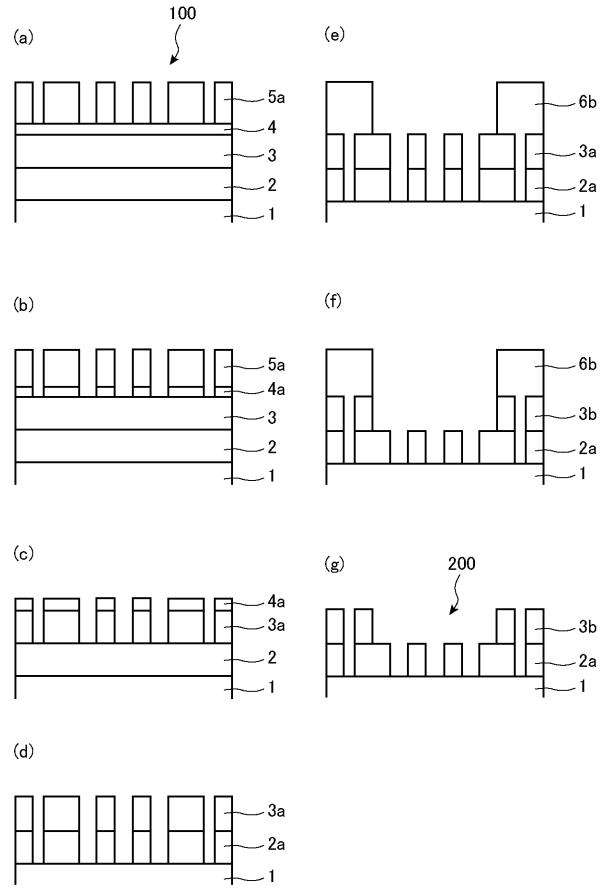
20

30

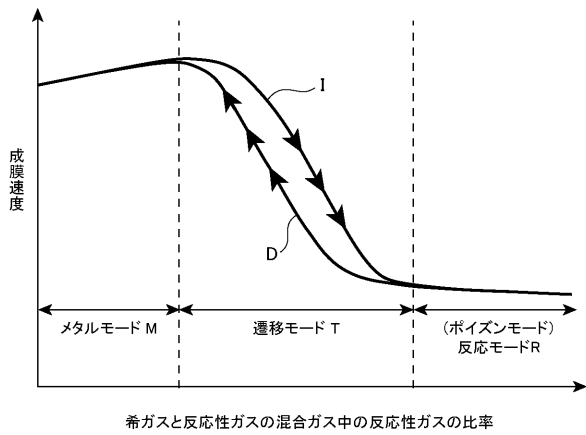
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H195 BA02 BA07 BB03 BB31 BB35 BC05 BC11 BD04 BD32 BD36
5F004 AA16 CB15 DA01 DA02 DA04 DA05 DA11 DA14 DA16 DA18
DB07