(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5313401号
(P5313401)
(45)発行日　平成25年10月9日(2013.10.9)　(24)登録日　平成25年7月12日(2013.7.12)

(51)Int.Cl.		F I	
G03F 1/32	(2012.01)	G03F 1/32	
H01L 21/027	(2006.01)	H01L 21/30	502P

請求項の数 19　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願2012-509319(P2012-509319)
(86)(22)出願日　平成23年4月8日(2011.4.8)
(86)国際出願番号　PCT/JP2011/002090
(87)国際公開番号　WO2011/125337
(87)国際公開日　平成23年10月13日(2011.10.13)
審査請求日　平成24年7月30日(2012.7.30)
(31)優先権主張番号　特願2010-90435(P2010-90435)
(32)優先日　平成22年4月9日(2010.4.9)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000113263
ＨＯＹＡ株式会社
東京都新宿区中落合２丁目７番５号
(74)代理人　100103676
弁理士　藤村　康夫
(72)発明者　野澤　順
日本国東京都新宿区中落合２丁目７番５号
ＨＯＹＡ株式会社内
(72)発明者　宍戸　博明
日本国東京都新宿区中落合２丁目７番５号
ＨＯＹＡ株式会社内
(72)発明者　酒井　和也
日本国東京都新宿区中落合２丁目７番５号
ＨＯＹＡ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】位相シフトマスクブランク及びその製造方法、並びに位相シフトマスク

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ＡｒＦエキシマレーザー露光光が適用される位相シフトマスクを作製するために用いられる位相シフトマスクブランクであって、
透光性基板上に、光半透過膜を備え、
前記光半透過膜は、遷移金属（Ｍ）、ケイ素及び窒素を主成分とする不完全窒化物膜からなり、
前記光半透過膜の遷移金属とケイ素との間における遷移金属の含有比率が９％未満であり、
前記不完全窒化膜は、Ｍ－Ｎ結合及びＭ－Ｓｉ結合を含み、Ｍ－Ｓｉ結合がＭ－Ｎ結合よりも相対的に多く含むことを特徴とする位相シフトマスクブランク。
【請求項２】
前記光半透過膜の遷移金属とケイ素との間における遷移金属の含有比率が２％以上であることを特徴とする請求項１記載の位相シフトマスクブランク。
【請求項３】
前記遷移金属は、モリブデンであり、
前記不完全窒化膜は、Ｍｏ－Ｎ結合及びＭｏ－Ｓｉ結合を含み、Ｍｏ－Ｓｉ結合がＭｏ－Ｎ結合よりも相対的に多く含むことを特徴とする請求項１又は２記載の位相シフトマスクブランク。
【請求項４】

前記遷移金属は、モリブデンであり、

前記不完全窒化膜は、Ｓｉ－Ｎ結合及びＭｏ－Ｓｉ結合を主として含むことを特徴とする請求項１から３のいずれかに記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項５】

前記光半透過膜の前記露光光の波長に対する透過率が４％以上９％未満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位相シフトマスクブランク。

【請求項６】

前記光半透過膜の窒素の含有量は、４０原子％以上４７原子％以下であ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位相シフトマスクブランク。

【請求項７】

前記遷移金属は、モリブデンであ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位相シフトマスクブランク。

【請求項８】

前記光半透過膜の膜厚は、７５ｎｍ以下であ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位相シフトマスクブランク。

【請求項９】

ＡｒＦエキシマレーザー露光光が適用される位相シフトマスクを作製するために用いられる位相シフトマスクであって、

透光性基板上に、光半透過膜パターンを備え、

前記光半透過膜パターンは、遷移金属（Ｍ）、ケイ素及び窒素を主成分とする不完全窒化物膜からなり、

前記光半透過膜パターンにおける遷移金属とケイ素との間における遷移金属の含有比率が９％未満であり、

前記不完全窒化膜は、Ｍ－Ｎ結合及びＭ－Ｓｉ結合を含み、Ｍ－Ｓｉ結合がＭ－Ｎ結合よりも相対的に多く含むことを特徴とする位相シフトマスク。

【請求項１０】

前記光半透過膜パターンにおける遷移金属とケイ素との間における遷移金属の含有比率が２％以上であることを特徴とする請求項９記載の位相シフトマスク。

【請求項１１】

前記遷移金属は、モリブデンであり、

前記不完全窒化膜は、Ｍｏ－Ｎ結合及びＭｏ－Ｓｉ結合を含み、Ｍｏ－Ｓｉ結合がＭｏ－Ｎ結合よりも相対的に多く含むことを特徴とする請求項９又は１０記載の位相シフトマスク。

【請求項１２】

前記遷移金属は、モリブデンであり、

前記不完全窒化膜は、Ｓｉ－Ｎ結合及びＭｏ－Ｓｉ結合を主として含むことを特徴とする請求項９から１１のいずれかに記載の位相シフトマスク。

【請求項１３】

前記光半透過膜パターンにおける窒素の含有量は、４０原子％以上４７原子％以下であることを特徴とする請求項９から１２のいずれかに記載の位相シフトマスク。

【請求項１４】

前記遷移金属は、モリブデンであることを特徴とする請求項９から１３のいずれかに記載の位相シフトマスク。

【請求項１５】

前記光半透過膜パターンの膜厚は、７５ｎｍ以下であることを特徴とする請求項９から１４のいずれかに記載の位相シフトマスク。

【請求項１６】

ＡｒＦエキシマレーザー露光光が適用される位相シフトマスクを作製するために用いられる位相シフトマスクブランクの製造方法であって、

窒素ガスを含む雰囲気中でスパッタリングを行うことによって、透光性基板上に、遷移

金属（Ｍ）、ケイ素及び窒素を主成分とする光半透過膜を成膜する工程を備え、
前記雰囲気中の窒素ガスの流量は、前記遷移金属及びケイ素を完全に窒化する流量よりも少ない流量であり、かつＭ－Ｎ結合及びＭ－Ｓｉ結合を含み、Ｍ－Ｓｉ結合がＭ－Ｎ結合よりも相対的に多く含む不完全窒化膜が形成される流量であることを特徴とする位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項１７】
前記雰囲気中の窒素ガスの流量は、前記遷移金属及びケイ素を完全に窒化する流量に対して、７０％を超え９５％未満の流量であることを特徴とする請求項１６記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項１８】
請求項１記載の位相シフトマスクブランクを用いて製造された転写用マスクを用い、半導体ウェハ上に回路パターンを形成することを特徴する半導体デバイスの製造方法。

【請求項１９】
請求項９記載の位相シフトマスクを用い、半導体ウェハ上に回路パターンを形成することを特徴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、耐光性を向上させたマスクブランク及びその製造方法、並びに位相シフトマスクに関する。特に、波長２００ｎｍ以下の短波長の露光光を露光光源とする露光装置に好適に用いられる位相シフトマスクを作製するために用いられる位相シフトマスクブランク及びその製造方法、並びに位相シフトマスクに関する。

【背景技術】

【０００２】
一般に、半導体装置の製造工程では、フォトリソグラフィー法を用いて微細パターンの形成が行われている。また、この微細パターンの形成には通常何枚もの転写用マスクと呼ばれている基板が使用される。この転写用マスクは、一般に透光性のガラス基板上に、金属薄膜等からなる微細パターンを設けたものであり、この転写用マスクの製造においてもフォトリソグラフィー法が用いられている。

【０００３】
フォトリソグラフィー法による転写用マスクの製造には、ガラス基板等の透光性基板上に転写パターン（マスクパターン）を形成するための薄膜（例えば遮光膜など）を有するマスクブランクが用いられる。このマスクブランクを用いた転写用マスクの製造は、マスクブランク上に形成されたレジスト膜に対し、所望のパターン描画を施す露光工程と、所望のパターン描画に従って前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する現像工程と、レジストパターンに従って前記薄膜をエッチングするエッチング工程と、残存したレジストパターンを剥離除去する工程と、を有して行われている。上記現像工程では、マスクブランク上に形成されたレジスト膜に対し所望のパターン描画を施した後に現像液を供給して、現像液に可溶なレジスト膜の部位を溶解し、レジストパターンを形成する。また、上記エッチング工程では、このレジストパターンをマスクとして、ドライエッチング又はウエットエッチングによって、レジストパターンの形成されていない薄膜が露出した部位を溶解し、これにより所望のマスクパターンを透光性基板上に形成する。こうして、転写用マスクが出来上がる。

【０００４】
半導体装置のパターンを微細化するに当たっては、転写用マスクに形成されるマスクパターンの微細化に加え、フォトリソグラフィーで使用される露光光源波長の短波長化が必要となる。半導体装置製造の際の露光光源としては、近年ではＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）から、ＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）へと短波長化が進んでいる。

【０００５】

また、転写用マスクの種類としては、従来の透光性基板上にクロム系材料からなる遮光膜パターンを有するバイナリマスクのほかに、ハーフトーン型位相シフトマスクが知られている。このハーフトーン型位相シフトマスクは、透光性基板上に光半透過膜からなる位相シフト膜を有する構造のもので、この光半透過膜からなる位相シフト膜は、実質的に露光に寄与しない強度の光（例えば、露光波長に対して１％～２０％）を透過させ、所定の位相差を有するものである。このハーフトーン型位相シフトマスクは、位相シフト膜をパターニングした位相シフト部と、位相シフト膜が形成されていない実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部とによって、位相シフト部を透過した光の位相が光透過部を透過した光の位相に対して実質的に反転した関係になるようにすることによって、位相シフト部と光透過部との境界部近傍を通過し回折現象によって互いに相手の領域に回り込んだ光が互いに打ち消しあうようにし、境界部における光強度をほぼゼロとし境界部のコントラスト即ち解像度を向上させるものである。この位相シフト膜の材料としては、モリブデンとケイ素を含む材料であるモリブデンシリサイドの化合物が広く用いられている。

【０００６】

【特許文献１】特開２００２－１５６７４２号公報

【特許文献２】特開２００２－２５８４５５号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

ところが、近年の露光光源波長の短波長化に伴い、転写用マスクの繰返し使用によるマスク劣化が顕著になってきた。特に位相シフトマスクの場合、露光光源のＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）照射により、透過率や位相差の変化が起こり、さらに線幅が変化する（太る）という現象も発生している。位相シフトマスクの場合、このような透過率、位相差の変化はマスク性能に影響を与える重要な問題である。透過率の変化が大きくなると転写精度が悪化すると共に、位相差の変化が大きくなると、パターン境界部における位相シフト効果が得られにくくなり、パターン境界部のコントラストが低下し、解像度が大きく低下してしまう。また、線幅変化も位相シフトマスクのＣＤ精度、最終的には転写されるウェハのＣＤ精度を悪化させることになる。

【０００８】

本発明者の検討によれば、このような転写用マスクの繰返し使用によるマスク劣化の問題の背景は次のように推察される。従来は、例えばヘイズが発生するとヘイズを除去するための洗浄を行っていたが、洗浄による膜減り（溶出）は避けられず、いわば洗浄回数がマスク寿命を決定していた。しかし、近年のヘイズの改善によって洗浄回数が低減したため、マスクの繰返し使用期間が延び、その分露光時間も延びたため、特にＡｒＦエキシマレーザーなどの短波長光に対する耐光性の問題が新たに顕在化してきた。

【０００９】

さらに、パターンの微細化に伴い、転写用マスクの製造コストが上昇してきていることから、転写用マスクの長寿命化のニーズが高まってきており、転写用マスクの耐薬性や耐温水性についても更なる向上が求められている。

【００１０】

従来においても、位相シフト膜の露光光照射による透過率や位相差の変化を抑制するために、例えば、金属及びシリコンを主成分とする位相シフト膜を大気中又は酸素雰囲気中で２５０～３５０℃、９０～１５０分加熱処理すること（例えば上記特許文献１）や、金属及びシリコンを主成分とする位相シフト膜上に金属及びシリコンを主成分とするキャップ層を形成すること（例えば上記特許文献２）は行われていたが、近年の露光光源の短波長化が進む中で、露光光に対する膜の耐光性の更なる向上が求められている。

【００１１】

そこで本発明は、従来の課題を解決するべくなされたものであり、その目的とするところは、波長２００ｎｍ以下の露光光に対する遷移金属、ケイ素及び窒素を主成分とする材

料からなる光半透光膜の耐光性を向上させ、マスク寿命を改善できる位相シフトマスクブランク及びその製造方法、並びに位相シフトマスクを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明者は、露光光源波長の短波長化に伴い、転写用マスクの繰返し使用による劣化が顕著になってきた要因を以下のように推測した。なお、本発明は、実施例で述べるように、本願発明者らの鋭意努力による実験の結果から、本発明の所定の構成を有することにより本発明の効果を奏することが明らかとなったものなので、以下に述べる推測に拘束されるものではない。

【００１３】

本発明者は、繰返し使用によって透過率や位相差変化が生じたＭｏＳｉ系材料からなるハーフトーン型位相シフトマスクのハーフトーン型位相シフト膜パターンを調べた結果、ＭｏＳｉ系膜の表層側にＳｉとO、若干のＭｏを含む変質層ができており、これが透過率や位相差の変化、線幅の変化（太り）の主な原因の一つであることが判明した。そして、このような変質層が生じる理由（メカニズム）は次のように考えられる。すなわち、従来のスパッタ成膜されたＭｏＳｉ系膜（位相シフト膜）は構造的には隙間があり、成膜後にアニールしたとしてもＭｏＳｉ膜の構造の変化が小さいため、位相シフトマスクの使用過程においてこの隙間に、例えば大気中の酸素（O_2）や水（H_2O）、酸素（O_2）がＡｒＦエキシマレーザーと反応することによって発生するオゾン（O_3）等が入り込んで、位相シフト膜を構成するＳｉやＭｏと反応する。つまり、このような環境で位相シフト膜を構成するＳｉ及びＭｏは露光光（特にＡｒＦなどの短波長光）の照射を受けると励起され遷移状態となり、Ｓｉが酸化及び膨張する（ＳｉよりもSiO_2の体積が大きいため）と共に、Ｍｏも酸化して位相シフト膜の表層側に変質層が生成される。そして位相シフトマスクの繰返し使用により、露光光の照射を累積して受けると、Ｓｉの酸化及び膨張がさらに進行すると共に、酸化されたＭｏは変質層中を拡散し、表面に析出して、例えばMoO_3となって昇華し、その結果、変質層の厚みが次第に大きくなる（ＭｏＳｉ膜中での変質層の占める割合が大きくなる）ものと考えられる。このような変質層が発生し、さらに拡大していく現象は、位相シフト膜を構成するＳｉやＭｏの酸化反応のきっかけとなるこれらの構成原子が励起され遷移状態となるのに必要なエネルギーを有するＡｒＦエキシマレーザー等の短波長の露光光の場合に顕著に確認される。このような現象は、ＭｏＳｉ系材料に限られたものではなく、他の遷移金属とケイ素を含む材料からなる位相シフト膜でも同様のことがいえる。

【００１４】

本発明者は、以上の解明事実、考察に基づき、さらに鋭意研究を続けた。その結果、遷移金属（Ｍ）とケイ素との間における遷移金属（Ｍ）が９％未満の不完全窒化物膜とすることによって、遷移金属（Ｍ）が９％未満の完全窒化物膜の場合等に比べ、膜中に含まれるＭ－Ｎ結合を相対的に低減することができ、これによって、遷移金属が酸化して光半透過膜の表層に析出するのを抑制することが可能となること、具体的には、驚くべきことに、変質層の形成に基づく膜厚変化をゼロに抑えることが可能となり、耐光性を顕著に改善できること、を見出し、本発明を完成したものである。

【００１５】

本発明は以下の構成を有する。

（構成１）

ＡｒＦエキシマレーザー露光光が適用される位相シフトマスクを作製するために用いられる位相シフトマスクブランクであって、

透光性基板上に、光半透過膜を備え、

前記光半透過膜は、遷移金属、ケイ素及び窒素を主成分とする不完全窒化物膜からなり、

前記光半透過膜の遷移金属とケイ素との間における遷移金属の含有比率が９％未満であることを特徴とする位相シフトマスクブランク。

（構成２）

前記光半透過膜の遷移金属とケイ素との間における遷移金属の含有比率が２％以上であることを特徴とする構成１記載の位相シフトマスクブランク。

（構成３）

前記不完全窒化膜は、Ｍｏ－Ｎ結合及びＭｏ－Ｓｉ結合を含み、Ｍｏ－Ｓｉ結合がＭｏ－Ｎ結合よりも相対的に多く含むことを特徴とする構成１又は２記載の位相シフトマスクブランク。

（構成４）

前記不完全窒化膜は、Ｓｉ－Ｎ結合及びＭｏ－Ｓｉ結合を主として含むことを特徴とする構成１から３のいずれかに記載の位相シフトマスクブランク。

（構成５）

前記光半透過膜の前記露光光の波長に対する透過率が４％以上９％未満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位相シフトマスクブランク。

（構成６）

前記光半透過膜の窒素の含有量は、４０原子％以上４７原子％以下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位相シフトマスクブランク。

（構成７）

前記遷移金属は、モリブデン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位相シフトマスクブランク。

（構成８）

前記光半透過膜の膜厚は、７５ｎｍ以下であることを特徴とする構成１から７のいずれかに記載の位相シフトマスクブランク。

（構成９）

ＡｒＦエキシマレーザー露光光が適用される位相シフトマスクを作製するために用いられる位相シフトマスクであって、

透光性基板上に、光半透過膜パターンを備え、

前記光半透過膜パターンは、遷移金属、ケイ素及び窒素を主成分とする不完全窒化物膜からなり、

前記光半透過膜パターンにおける遷移金属とケイ素との間における遷移金属の含有比率が９％未満であることを特徴とする位相シフトマスク。

（構成１０）

前記光半透過膜パターンにおける遷移金属とケイ素との間における遷移金属の含有比率が２％以上であることを特徴とする構成９記載の位相シフトマスク。

（構成１１）

前記不完全窒化膜は、Ｍｏ－Ｎ結合及びＭｏ－Ｓｉ結合を含み、Ｍｏ－Ｓｉ結合がＭｏ－Ｎ結合よりも相対的に多く含むことを特徴とする構成９又は１０記載の位相シフトマスク。

（構成１２）

前記不完全窒化膜は、Ｓｉ－Ｎ結合及びＭｏ－Ｓｉ結合を主として含むことを特徴とする構成９から１１のいずれかに記載の位相シフトマスク。

（構成１３）

前記光半透過膜パターンにおける窒素の含有量は、４０原子％以上４７原子％以下であることを特徴とする構成９から１２のいずれかに記載の位相シフトマスク。

（構成１４）

前記遷移金属は、モリブデンであることを特徴とする構成９から１３のいずれかに記載の位相シフトマスク。

（構成１５）

前記光半透過膜パターンの膜厚は、７５ｎｍ以下であることを特徴とする構成９から１４のいずれかに記載の位相シフトマスク。

（構成１６）

ＡｒＦエキシマレーザー露光光が適用される位相シフトマスクを作製するために用いられる位相シフトマスクブランクの製造方法であって、
窒素ガスを含む雰囲気中でスパッタリングを行うことによって、透光性基板上に、遷移金属、ケイ素及び窒素を主成分とする光半透過膜を成膜する工程を備え、
前記雰囲気中の窒素ガスの流量は、前記遷移金属及びケイ素を完全に窒化する流量よりも少ない流量であることを特徴とする位相シフトマスクブランクの製造方法。
（構成１７）
前記雰囲気中の窒素ガスの流量は、前記遷移金属及びケイ素を完全に窒化する流量に対して、７０％を超え９５％未満の流量であることを特徴とする構成１６記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。
（構成１８）
構成１記載の位相シフトマスクブランクを用いて製造された転写用マスクを用い、半導体ウェハ上に回路パターンを形成することを特徴する半導体デバイスの製造方法。
（構成１９）
構成９記載の位相シフトマスクを用い、半導体ウェハ上に回路パターンを形成することを特徴する半導体デバイスの製造方法。
【００１６】
以下、本発明について詳細に説明する。
【００１７】
本発明は、構成１にあるように、ＡｒＦエキシマレーザー露光光が適用される位相シフトマスクを作製するために用いられる位相シフトマスクブランクであって、
透光性基板上に、光半透過膜を備え、
前記光半透過膜は、遷移金属、ケイ素及び窒素を主成分とする不完全窒化物膜からなり、
前記光半透過膜の遷移金属とケイ素との間における遷移金属の含有比率が９％未満であることを特徴とする位相シフトマスクブランクである。
【００１８】
本発明において、不完全窒化物とは、遷移金属元素又はケイ素元素の取り得る価数に応じた化学量論組成に対して、窒素含有量が少ない化合物である。即ち、Ｍ－Ｎ結合及びＳｉ－Ｎ結合が少ない状態である。
本発明において、不完全窒化物は、完全窒化物に比べ、Ｍ－Ｎ結合及びＳｉ－Ｎ結合が少ない状態にある化合物である、と言える。
例えば、窒素を含む雰囲気中でスパッタリングを行うことによって、透光性基板上に、遷移金属、ケイ素及び窒素を主成分とする光半透過膜を成膜する際に、窒素ガスの流量を増やしていくと、膜中の窒素含有量が増加していく（透過率が上昇していく）が、窒素ガスの流量増加量に対する透過率の上昇量は次第に小さくなっていき、窒素ガスの流量を増やしても、膜中の窒素含有量が増加しない（透過率が上昇しない）状態に至る。本発明においては、この状態を、完全窒化物と称す。また、この完全窒化物の状態に至る手前の状態、即ち、上述した、窒素ガスの流量を増やしても、膜中の窒素含有量が増加する余地のある状態（透過率が上昇する余地のある状態）、を不完全窒化物と称す。不完全窒化物は、上述した、窒素ガスの流量増加に対する透過率の上昇が次第に小さくなっていく状態に含まれる。不完全窒化物は、上述した、窒素ガスの流量増加に対する透過率の上昇が次第に小さくなっていく状態よりも手前の状態は含まない。
【００１９】
例えば、遷移金属がモリブデンの場合の窒素ガス流量に対する結合状態は、次のとおりである。
すなわち、窒素流量がゼロ（０ｓｃｃｍ）の場合（ＭｏＳｉ膜の場合）には、図５に示すように、膜中の主たる結合状態は、Ｓｉ－Ｓｉ結合、Ｍｏ－Ｓｉ結合となる。Ｓｉ－Ｓｉ結合が多く含まれているので、Ｓｉの酸化による耐光性への影響が生じると考えられる。

窒素流量が３５ｓｃｃｍ未満（ＡｒとＮ$_2$の合計量に対するＮ$_2$比率［Ｎ$_2$／（Ａｒ＋Ｎ$_2$）］が７７％未満）で窒化が少ない場合には、膜中の主たる結合状態は、Ｓｉ－Ｓｉ結合、Ｓｉ－Ｎ結合、Ｍｏ－Ｓｉ結合となる（図５、及び後述する図６参照）。Ｓｉ－Ｓｉ結合が多く含まれているので、Ｓｉの酸化による耐光性への影響が生じると考えられる。

窒素流量が３５ｓｃｃｍ以上５０ｓｃｃｍ以下（［Ｎ$_2$／（Ａｒ＋Ｎ$_2$）］が７７％以上８３％以下）の場合には、図６に示すように、膜中の主たる結合状態は、Ｓｉ－Ｎ結合、Ｍｏ－Ｓｉ結合となる。Ｓｉ－Ｓｉ結合及びＭｏ－Ｎ結合がほとんどないため、Ｓｉ及びＭｏが酸化されにくい。詳しくは、図６の左側の図に示すように、Ｍｏ－Ｎ結合よりもＭｏ－Ｓｉ結合が相対的に多く含まれているので（1.50min、21.00min参照）、Ｍｏ－Ｓｉ結合よりもＭｏ－Ｎ結合が相対的に多く含まれている場合に比べ、Ｍｏ－Ｎ結合が相対的に少ないため、Ｍｏの酸化による影響（即ち耐光性の低下）が小さいと考えられる。

より詳しくは、図６において、束縛エネルギー２２７．５ｅＶ付近のピークが束縛エネルギー２２８ｅＶ付近のピークよりも相対的に高くなっている。ここで、「相対的に高い」とは、膜厚方向に複数ポイント（例えば、５点）測定したときに総合的にみてピークが高いものを含む。

窒素流量が５０ｓｃｃｍ（［Ｎ$_2$／（Ａｒ＋Ｎ$_2$）］が８３％）より多い完全窒化膜の場合には、図７に示すように、膜中の主たる結合状態は、Ｓｉ－Ｎ結合、Ｍｏ－Ｎ結合となる。Ｍｏ－Ｎ結合が含まれているので、Ｍｏが酸化されてしまう。詳しくは、図７の左側の図に示すように、Ｍｏ－Ｓｉ結合よりもＭｏ－Ｎ結合が相対的に多く含まれているので（9.00min、33.00min参照）、Ｍｏ－Ｎ結合よりもＭｏ－Ｓｉ結合が相対的に多く含まれている場合に比べ、Ｍｏ－Ｎ結合が相対的に多く含まれているため、Ｍｏの酸化による影響（即ち耐光性の低下）が大きいと考えられる。

より詳しくは、図７において、束縛エネルギー２２７．５ｅＶ付近のピークが束縛エネルギー２２８ｅＶ付近のピークよりも相対的に低くなっている。ここで、「相対的に低い」とは、膜厚方向に複数ポイント（例えば、６点）測定したときに総合的にみてピークが低いものを含む。

【００２０】

本発明において、前記光半透過膜の遷移金属Ｍとケイ素Ｓｉとの間における遷移金属Ｍの含有比率［Ｍ／（Ｍ＋Ｓｉ）］が９％未満であると、上述した作用効果が得られる。これに対し、遷移金属Ｍの含有比率［Ｍ／（Ｍ＋Ｓｉ）］が多くなると、上述した作用効果（特に図６と図７に示す関係）がみられなくなる場合がある。

本発明において、前記光半透過膜の遷移金属Ｍとケイ素Ｓｉとの間における遷移金属Ｍの含有比率［Ｍ／（Ｍ＋Ｓｉ）］は、膜中のＭｏ含有量をより少なくし、Ｍｏ－Ｎ結合をより少なくする観点（耐光性をより向上させる観点）から、７％未満、５％未満であることがより好ましい。

本発明においては、パルス周波数３００Ｈｚ、パルスエネルギー１６ｍＪ／ｃｍ^2／ｐｕｌｓｅのＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）を積算照射量３０ｋＪ／ｃｍ^{2}となるように連続照射した場合の膜厚変化量を４ｎｍ以下とすることができる。

半導体デバイスの設計仕様でいうＤＲＡＭ　ハーフピッチ（ｈｐ）３２ｎｍ世代ではウェハ上でＣＤバラツキを２．６ｎｍ以下とする必要があり、このためには、ｈｐ３２ｎｍ世代で使用する位相シフトマスクに求められるＣＤバラツキは５ｎｍ以下に抑えることが好ましいが、本発明によれば、位相シフトマスクを作製したときに、薄膜パターンのＣＤバラツキを５ｎｍ以下とすることができる。

本発明においては、前記光半透過膜は、透過率制御のため、２０原子％以下の酸素を入れることが可能である。

本発明において、遷移金属Ｍとしては、モリブデン、タンタル、タングステン、チタン、クロム、ハフニウム、ニッケル、バナジウム、ジルコニウム、ルテニウム、ロジウム等が適用可能である。

【００２１】

本発明においては、前記光半透過膜の遷移金属とケイ素との間における遷移金属の含有比率が２％以上であることが好ましい（構成２）。

このような構成により、欠陥検査機の検査光の波長（例えば、２５７ｎｍ）に対する透過率を６０％以下とすることが可能となる。また、光半透過膜の薄膜化が可能となる。

本発明において、前記光半透過膜の遷移金属Ｍとケイ素Ｓｉとの間における遷移金属Ｍの含有比率［Ｍ／（Ｍ＋Ｓｉ）］は、より好ましくは３％以上である。

【００２２】

本発明において、前記光半透過膜の前記露光光の波長に対する透過率が４％以上９％未満であることが好ましい（構成５）。

前記透過率が９％より大きいと、不完全窒化の状態が得られ難くなり、上述した作用効果が得られ難くなる。詳しくは、前記透過率が９％より大きいと、窒素ガス流量をゼロ付近に小さくしても完全窒化の状態になってしまう（したがって不完全窒化の状態が得られない）。前記透過率のより好ましい範囲は８％以下である。前記透過率が４％より低いと膜厚が厚くなる。

ここでの透過率は、アニール等を行わない成膜後のものをいう。したがって、応力低減等でアニールする場合には、アニールによる透過率変動を見越して成膜することが必要である。

【００２３】

本発明において、不完全窒化膜は、Ｍｏ－Ｎ結合及びＭｏ－Ｓｉ結合を含み、Ｍｏ－Ｓｉ結合がＭｏ－Ｎ結合よりも相対的に多く含むことが好ましい（構成３）。

図６に示すように、膜中の結合状態において、Ｍｏ－Ｓｉ結合がＭｏ－Ｎ結合よりも相対的に多いため、Ｓｉ及びＭｏが酸化されにくく、耐光性が高くなるので好ましいためである。

本発明において、前記不完全窒化膜は、Ｓｉ－Ｎ結合及びＭｏ－Ｓｉ結合を主として含むことが好ましい（構成４）。

図６に示すように、膜中の主たる結合状態がＳｉ－Ｎ結合、Ｍｏ－Ｓｉ結合となる場合においては、Ｓｉ－Ｓｉ結合及びＭｏ－Ｎ結合がほとんどないため、Ｓｉ及びＭｏが酸化されにくく、耐光性が高くなるので好ましいためである。

なお、上記膜中の主たる結合状態は、アニール等で酸化層等が形成される表層部分は除く部分に関するものである。

【００２４】

本発明において、前記光半透過膜の窒素の含有量は、４０原子％以上４７原子％以下であることが好ましい（構成６）。

膜中のＭｏ含有量や透過率等との関係で一概に言えないが、前記光半透過膜の窒素の含有量が４７原子％を超えると、不完全窒化の状態が得られ難くなる。前記光半透過膜の窒素の含有量が４０原子％より少ないとＳｉ－Ｓｉ結合が多くなり耐光性が悪くなる傾向にある。

本発明において、完全窒化物の光半透過膜における窒素含有量に対して、２％以上２０％以下窒素の含有量が少ないことが好ましい。光半透過膜の窒素の含有量が完全窒化物の光半透過膜における窒素含有量に対して２％未満の場合には、不完全窒化の状態が得られ難くなる。また、完全窒化物の光半透過膜における窒素含有量に対して、２０％を超えて少ないと、Ｓｉ－Ｓｉ結合が多くなり耐光性が悪くなる傾向にある。

【００２５】

本発明において、前記遷移金属は、モリブデンであることが好ましい（構成７）。

前記遷移金属がモリブデンである場合に、本願課題が特に顕著になるからである。

【００２６】

本発明において、前記光半透過膜の膜厚は、７５ｎｍ以下であることが好ましい（構成８）。

前記光半透過膜の膜厚は、７０ｎｍ以下であることがさらに好ましい。

【００２７】

本発明において、構成９から構成１５に記載の位相シフトマスクは、上記構成１から構成８に記載の位相シフトマスクブランクに対応するものであり、上記構成１から構成８で説明した事項が同様に適用されるため、説明を省略する。

【００２８】

本発明は、構成１６にあるように、ＡｒＦエキシマレーザー露光光が適用される位相シフトマスクを作製するために用いられる位相シフトマスクブランクの製造方法であって、

窒素ガスを含む雰囲気中でスパッタリングを行うことによって、透光性基板上に、遷移金属、ケイ素及び窒素を主成分とする光半透過膜を成膜する工程を備え、

前記雰囲気中の窒素ガスの流量は、前記遷移金属及びケイ素を完全に窒化する流量よりも少ない流量であることを特徴とする。

このような構成によれば、不完全窒化の状態にある遷移金属、ケイ素及び窒素を主成分とする光半透過膜を成膜可能となる。

本発明において、前記雰囲気中の窒素ガスの流量は、前記遷移金属及びケイ素を完全に窒化する流量に対して、７０％を超え９５％未満の流量であることが好ましい（構成１７）。

このような構成によれば、安定的に確実に再現性よく不完全窒化の状態にある遷移金属、ケイ素及び窒素を主成分とする光半透過膜を成膜できる。それにより、後述する条件におけるＡｒＦエキシマレーザー照射前後の膜厚変化量Δｄが４ｎm以下であって、完全窒化の状態にある光半透過膜に比べ、耐光性に優れた光半透過膜を成膜できる。

【００２９】

本発明において、前記光半透過膜を形成する方法としては、例えばスパッタ成膜法が好ましく挙げられるが、本発明はスパッタ成膜法に限定されるわけではない。

スパッタ装置としてＤＣマグネトロンスパッタ装置が好ましく挙げられるが、本発明はこの成膜装置に限定されるわけではない。ＲＦマグネトロンスパッタ装置等、他の方式のスパッタ装置を使用してもよい。

【００３０】

本発明において、透光性基板は、使用する露光波長に対して透明性を有するものであれば特に制限されない。本発明では、石英基板、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が、この中でも石英基板は、ＡｒＦエキシマレーザーの波長領域で透明性が高いので、本発明には特に好適である。

【００３１】

本発明において、位相シフトマスクには、ハーフトーン型位相シフトマスクが含まれる。

本発明において、位相シフトマスクブランクには、ハーフトーン型位相シフトマスク用のマスクブランクが含まれる。

【００３２】

本発明においては、前記光半透過膜及びそのパターンの他に、他の薄膜及びそのパターンを形成できる。

例えば、前記光半透過膜の上又は下に遮光膜を有する形態の場合には、前記光半透過膜の材料が遷移金属シリサイドを含むので、遮光膜の材料は、前記光半透過膜に対してエッチング選択性を有する（エッチング耐性を有する）クロムや、クロムに酸素、窒素、炭素などの元素を添加したクロム化合物で構成することができる。これにより、光半透過膜パターンの上又は下に遮光膜パターンを形成できる。

本発明において、クロムを含有する材料としては、クロム単体（Ｃｒ）の他、クロム（Ｃｒ）に窒素（Ｎ）、酸素（Ｏ）、炭素（Ｃ）、水素（Ｈ）、ヘリウム（Ｈｅ）などの元素を一以上含有する材料が含まれる。例えば、Ｃｒ、ＣｒＮ、ＣｒＯ、ＣｒＮＯ、ＣｒＮＣ、ＣｒＣＯＮなどや、これらに加え水素（Ｈ）、ヘリウム（Ｈｅ）をそれぞれ含有する材料が含まれる。

【発明の効果】

【００３３】

本発明によれば、遷移金属（Ｍ）が９％未満の不完全窒化物膜とすることによって、遷移金属（Ｍ）が９原子％未満の完全窒化物膜の場合等に比べ、Ｍ－Ｎ結合を相対的に低減することができ、これによって、遷移金属が酸化して光半透過膜の表層に析出するのを抑制することが可能となり、具体的には、驚くべきことに、変質層の形成に基づく膜厚変化をゼロに抑えることが可能となり、耐光性を顕著に改善できる。

【図面の簡単な説明】

【００３４】

【図１】実施例１、比較例１、比較例２で作製した光半透過膜について、N_2ガス流量（ｓｃｃｍ）とＡｒＦエキシマレーザー照射前後の膜厚変化量Δｄ（ｎｍ）との関係を調べた結果を示す図である。

【図２】比較例１で作製した光半透過膜について、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光分析：X- ray Photoelectron Spectroscopy）によって深さ方向の分析をした結果を示すデプスプロファイルである。

【図３】実施例１で作製した光半透過膜について、ＸＰＳによって深さ方向の分析をした結果を示すデプスプロファイルである。

【図４】比較例２で作製した光半透過膜について、ＸＰＳによって深さ方向の分析を した結果を示すデプスプロファイルである。

【図５】比較例１で作製した光半透過膜について、ＸＰＳによって各深さのスペクトルを求めた結果を示すモンタージュスペクトル（モンタージュプロット）である。

【図６】実施例１で作製した光半透過膜について、ＸＰＳによって各深さのスペクトルを求めた結果を示すモンタージュスペクトル（モンタージュプロット）である。

【図７】比較例２で作製した光半透過膜について、ＸＰＳによって各深さのスペクトルを求めた結果を示すモンタージュスペクトル（モンタージュプロット）である。

【図８】実施例にかかる位相シフトマスクブランクの断面図である。

【図９】実施例にかかる位相シフトマスクブランクを用いて位相シフトマスクを製造する工程を示す断面図である。

【実施例】

【００３５】

以下、実施例に基づき、本発明をさらに具体的に説明する。

（実施例１）

図８に示すように、透光性基板１としてサイズ６インチ角、厚さ０．２５インチの合成石英ガラス基板を用い、透光性基板１上に、窒化されたモリブデン及びシリコンからなる光半透過膜２を成膜した。

具体的には、モリブデン（Ｍｏ）とシリコン（Ｓｉ）との混合ターゲット（Ｍｏ：Ｓｉ＝４ｍｏｌ％：９６ｍｏｌ％）を用い、アルゴン（Ａｒ）と窒素（N_2）とヘリウム（Ｈｅ）との混合ガス雰囲気（ガス流量 Ａｒ：１０．５ｓｃｃｍ、N_2：４８ｓｃｃｍ、Ｈｅ：１００ｓｃｃｍ）、ガス圧０．３Ｐａ、ＤＣ電源の電力を３．０ｋＷとして、反応性スパッタリング（ＤＣスパッタリング）により、モリブデン、シリコン及び窒素からなるＭｏＳｉＮ膜を６７ｎｍの膜厚で形成した。

このＭｏＳｉＮ膜は、ＡｒＦエキシマレーザーの波長（１９３ｎｍ）において、透過率は６．２％、位相差が１８０．０度となっていた。

以上のようにして、本実施例の位相シフトマスクブランク１０を作製した。

このＭｏＳｉＮ膜について、ＸＰＳ（Ｘ線光電子分光法）分析した結果を図３に示す。図３から、このＭｏＳｉＮ膜の組成は、Ｍｏ：１．８原子％，Ｓｉ：５３．１原子％，Ｎ：４５．１原子％であった。

次に、実施例１で作製した光半透過膜（ＭｏＳｉＮ膜）について、ＡｒＦエキシマレーザー照射耐性を調べた。具体的には、実施例１で作製した光半透過膜について、パルス周波数３００Ｈｚ、パルスエネルギー１６ｍＪ／cm^2／ｐｕｌｓｅのＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）を積算照射量３０ｋＪ／cm^2となるように連続照射した。ここ

で、照射量３０ｋＪ／ｃｍ^{2}というのは、転写用マスクを用いて、ウェハ１１２，５００枚のレジスト膜に対して、転写パターンを露光転写したときに受ける照射量に相当する。そして、ＡｒＦ照射前後における膜厚変化量Δｄ（ｎｍ）を測定により求めたところ、驚くべきことに、膜厚変化量Δｄは０ｎｍであり、極めて高いＡｒＦ照射耐性が得られることがわかった。

また、ＡｒＦ照射後における光半透過膜（ＭｏＳｉＮ膜）は、ＡｒＦエキシマレーザーの波長（１９３ｎｍ）において、透過率は６．７％、位相差が１７４．９度となっており、ＡｒＦ照射前後で変化は小さかった。

【００３６】

（比較例１）

実施例１において、窒素（N_2）の流量を０ｓｃｃｍとし、膜厚を５４ｎｍとしたこと、を除き実施例１と同様とした。

具体的には、モリブデン（Ｍｏ）とシリコン（Ｓｉ）との混合ターゲット（Ｍｏ：Ｓｉ＝４ｍｏｌ％：９６ｍｏｌ％）を用い、アルゴン（Ａｒ）とヘリウム（Ｈｅ）との混合ガス雰囲気（ガス流量 Ａｒ：１０．５ｓｃｃｍ、Ｈｅ：１００ｓｃｃｍ）、ガス圧０．３Ｐａ、ＤＣ電源の電力を３．０ｋＷとして、スパッタリング（ＤＣスパッタリング）により、モリブデン及びシリコンからなるＭｏＳｉ膜を５４ｎｍの膜厚で透光性基板上に形成した。

このＭｏＳｉ膜は、ＡｒＦエキシマレーザーの波長（１９３ｎｍ）において、透過率は０％、位相差は透過率が小さく測定不可能であった。

このＭｏＳｉ膜について、ＸＰＳ分析した結果を図２に示す。図２から、このＭｏＳｉ膜の組成は、Ｍｏ：６．４原子％，Ｓｉ：９３．６原子％であった。

次に、比較例１で作製した光半透過膜（ＭｏＳｉ膜）について、実施例１と同様にしてＡｒＦ照射耐性を調べた。その結果、ＡｒＦ照射前後における膜厚変化量Δｄは、１１．３ｎｍであり、合格ラインの４ｎｍをはるかに超えていた。

【００３７】

（比較例２）

実施例１において、窒素（N_2）の流量を５５ｓｃｃｍとしたこと、を除き実施例１と同様とした。

具体的には、モリブデン（Ｍｏ）とシリコン（Ｓｉ）との混合ターゲット（Ｍｏ：Ｓｉ＝４ｍｏｌ％：９６ｍｏｌ％）を用い、アルゴン（Ａｒ）と窒素（N_2）とヘリウム（Ｈｅ）との混合ガス雰囲気（ガス流量 Ａｒ：１０．５ｓｃｃｍ、N_2：５５ｓｃｃｍ、Ｈｅ：１００ｓｃｃｍ）、ガス圧０．３Ｐａ、ＤＣ電源の電力を３．０ｋＷとして、反応性スパッタリング（ＤＣスパッタリング）により、モリブデン、シリコン及び窒素からなるＭｏＳｉＮ膜を６７ｎｍの膜厚で透光性基板上に形成した。

このＭｏＳｉＮ膜は、ＡｒＦエキシマレーザーの波長（１９３ｎｍ）において、透過率は９．６％、位相差が１７８.２度となっていた。

このＭｏＳｉＮ膜について、ＸＰＳ分析した結果を図４に示す。図４から、このＭｏＳｉＮ膜の組成は、Ｍｏ：１．３原子％，Ｓｉ：５０．２原子％，Ｎ：４８．５原子％であった。

次に、比較例２で作製した光半透過膜について、実施例１と同様にしてＡｒＦ照射耐性を調べた。その結果、ＡｒＦ照射前後における膜厚変化量Δｄは、４．７ｎｍであり、合格ラインの４ｎｍを超えていた。

また、ＡｒＦ照射後における光半透過膜（ＭｏＳｉＮ膜）は、ＡｒＦエキシマレーザーの波長（１９３ｎｍ）において、透過率は１１．０％、位相差が１６９．４度となっており、ＡｒＦ照射前後で変化がかなりあった。

【００３８】

実施例１と比較例２を対比すると、ＭｏＳｉＮ膜の組成は近似しており、差異は小さい。しかし、驚くべきことに、ＡｒＦ照射前後における膜厚変化量ΔｄやＡｒＦ照射前後における透過率、位相差の変化量は、大きく相違する。これは、ＭｏＳｉＮ膜が、完全窒化

膜であるか、不完全窒化膜であるかの違いによるものと考えられる。
　また、詳しくは、以下のように考えられる。
　実施例１及び比較例２では、基本的に、共に、ＳｉとＮの含有量が近似しており、したがって、膜中の主たる結合状態は、Ｓｉ－Ｎ結合の占める割合が高いものと考えられる。
　また、実施例１と比較例２を対比すると、実施例１及び比較例２では、基本的に、共に、Ｍｏの含有量が小さく、したがって、Ｍｏ－Ｓｉ結合、Ｍｏ－Ｎ結合の含有量も小さい。
　以上の基本的な状態の下で、図７に示す完全窒化膜の状態から図６に示す不完全窒化膜の状態になると、図７の左側の図に示すように、Ｍｏ－Ｓｉ結合よりもＭｏ－Ｎ結合が相対的に多く含まれている（9.00min、33.00min参照）状態から、図６の左側の図に示すように、Ｍｏ－Ｎ結合よりもＭｏ－Ｓｉ結合が相対的に多く含まれている（1.50min、21.00min参照）状態へと変化する。これらのことと、上述したように基本的にＭｏの含有量が小さいこと、が相まって、ＡｒＦ照射耐性に大きな違いが生ずるのではないかと考えられる。例えば、図７の左側の図に示すＭｏ－Ｓｉ結合よりもＭｏ－Ｎ結合が相対的に多く含まれている場合に比べ、図６の左側の図では、Ｍｏ－Ｓｉ結合が相対的に多くＭｏ－Ｎ結合が相対的に少ないため、ＭｏＮの酸化による影響（即ち耐光性の低下）が小さくなるのではないかと考えられる。
　また、上述した基本的な状態の下で、図４に示す完全窒化膜の状態から図３に示す不完全窒化膜の状態になると、膜中の窒素の含有量が約３原子％減り、膜中のＳｉの含有量が約３原子％増える。これに伴い、膜中のＳｉの含有量に対する膜中の窒素の含有量の割合（膜中の窒素の含有量／膜中のＳｉの含有量）は、約９７％から約８５％へと低下する。これらのことや、これらのことに起因して例えば結合の状態（例えば結合の強さ）や膜質などに違いが生じること、によってＡｒＦ照射耐性に大きな違いが生ずるのではないかと考えられる。
【００３９】
　図１は、実施例１、比較例１、比較例２で作製した光半透過膜について、$Ｎ_2$ガス流量（ｓｃｃｍ）とＡｒＦ照射前後の膜厚変化量Δｄ（ｎｍ）との関係を調べた結果を示す図である。
　図１から、窒素を含む雰囲気中でスパッタリングを行う際に、雰囲気中の窒素の流量は、遷移金属及びケイ素を完全に窒化する流量よりも少ない流量とすることによって、不完全窒化膜を得ることができ、この結果、ＡｒＦ照射前後における膜厚変化量Δｄは０ｎｍであり、完全窒化膜の場合に比べ、極めて高いＡｒＦ照射耐性が得られることがわかる。
【００４０】
（実施例２）
　実施例１において、モリブデンとシリコンのターゲット比率及びガス流量を変え、膜厚を６７ｎｍとした。
　具体的には、モリブデン（Ｍｏ）とシリコン（Ｓｉ）との混合ターゲット（Ｍｏ：Ｓｉ＝６ｍｏｌ％：９４ｍｏｌ％）を用い、アルゴン（Ａｒ）と窒素（$Ｎ_2$）とヘリウム（Ｈｅ）との混合ガス雰囲気（ガス流量 Ａｒ：１２．５ｓｃｃｍ、$Ｎ_2$：５０ｓｃｃｍ、Ｈｅ：１００ｓｃｃｍ）、ガス圧０．３Ｐａ、ＤＣ電源の電力を３．０ｋＷとして、反応性スパッタリング（ＤＣスパッタリング）により、モリブデン、シリコン及び窒素からなるＭｏＳｉＮ膜を６７ｎｍの膜厚で形成した。
　このＭｏＳｉＮ膜は、ＡｒＦエキシマレーザーの波長（１９３ｎｍ）において、透過率は４．８％、位相差が１７３．９度となっていた。
　次に、上記基板を大気中で５００℃で３０分間加熱処理（アニール処理）した。このＭｏＳｉＮ膜は、ＡｒＦエキシマレーザーの波長（１９３ｎｍ）において、透過率は６．１％、位相差が１７７．３度となっていた。
　実施例２で作製した光半透過膜（ＭｏＳｉＮ膜）について、実施例１と同様にしてＡｒＦ照射耐性を調べた。その結果、ＡｒＦ照射前後における膜厚変化量Δｄは、２ｎｍであり、極めて高いＡｒＦ照射耐性が得られることがわかった。

また、ＡｒＦ照射後における光半透過膜（ＭｏＳｉＮ膜）は、ＡｒＦエキシマレーザーの波長（１９３ｎｍ）において、透過率は６．８％、位相差が１７２．１度となっており、ＡｒＦ照射前後で変化は小さかった。

【００４１】

（比較例３）

実施例１において、モリブデンとシリコンのターゲット比率及びガス流量を変え、膜厚を６９ｎｍとした。

具体的には、モリブデン（Ｍｏ）とシリコン（Ｓｉ）との混合ターゲット（Ｍｏ：Ｓｉ＝１０ｍｏｌ％：９０ｍｏｌ％）を用い、アルゴン（Ａｒ）と窒素（$Ｎ_2$）とヘリウム（Ｈｅ）との混合ガス雰囲気（ガス流量 Ａｒ：８ｓｃｃｍ、$Ｎ_2$：７２ｓｃｃｍ、Ｈｅ：１００ｓｃｃｍ）、ガス圧０．３Ｐａ、ＤＣ電源の電力を３．０ｋＷとして、反応性スパッタリング（ＤＣスパッタリング）により、モリブデン、シリコン及び窒素からなるＭｏＳｉＮ膜を６９ｎｍの膜厚で形成した。

このＭｏＳｉＮ膜は、ＡｒＦエキシマレーザーの波長（１９３ｎｍ）において、透過率は４．９％、位相差が１７７．６度となっていた。

次に、上記基板を大気中で２８０℃で１０分間加熱処理（アニール処理）した。このＭｏＳｉＮ膜は、ＡｒＦエキシマレーザーの波長（１９３ｎｍ）において、透過率は６．１％、位相差が１７９．２度となっていた。

比較例３で作製した光半透過膜（ＭｏＳｉＮ膜）について、実施例１と同様にしてＡｒＦ照射耐性を調べた。その結果、ＡｒＦ照射前後における膜厚変化量Δｄは、１０ｎｍであり、合格ラインの４ｎｍをはるかに超えていた。

また、ＡｒＦ照射後における光半透過膜（ＭｏＳｉＮ膜）は、ＡｒＦエキシマレーザーの波長（１９３ｎｍ）において、透過率は７．０％、位相差が１７０．４度となっており、ＡｒＦ照射前後で変化がかなりあった。

【００４２】

（実施例３）

上記実施例１と同様の位相シフトマスクブランクを用いてハーフトーン型位相シフトマスクを作製した。図９は、位相シフトマスクブランクを用いて位相シフトマスクを製造する工程を示す断面図である。まず、マスクブランク１０上に、レジスト膜３として、電子線描画用化学増幅型ポジレジスト膜（富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製ＰＲＬ００９）を形成した（同図（ａ）参照）。レジスト膜３の形成は、スピンナー（回転塗布装置）を用いて、回転塗布した。

【００４３】

次に上記マスクブランク１０上に形成されたレジスト膜３に対し、電子線描画装置を用いて所望のパターン描画を行った後、所定の現像液で現像してレジストパターン３ａを形成した（同図（ｂ）、（ｃ）参照）。

次に、上記レジストパターン３ａをマスクとして、光半透過膜２（ＭｏＳｉＮ膜）のエッチングを行って光半透過膜パターン２ａを形成した（同図（ｄ）参照）。ドライエッチングガスとして、$ＳＦ_6$とＨｅの混合ガスを用いた。

次に、残存するレジストパターンを剥離して、位相シフトマスク２０を得た（同図（ｅ）参照）。なお、光半透過膜の組成、透過率、位相差はマスクブランク製造時と殆ど変化はなかった。

実施例１と同様に、作製された位相シフトマスクの光半透過膜（ＭｏＳｉＮ膜）パターンについて、ＡｒＦエキシマレーザー照射耐性を調べたところ、膜厚変化量Δｄは０ｎｍであり、極めて高いＡｒＦエキシマレーザー照射耐性が得られることがわかった。

また、ＡｒＦ照射後における光半透過膜（ＭｏＳｉＮ膜）は、ＡｒＦエキシマレーザーの波長（１９３ｎｍ）において、実施例１と同様に、透過率及び位相差は、ＡｒＦ照射前後で変化は小さかった。

【００４４】

（実施例４）

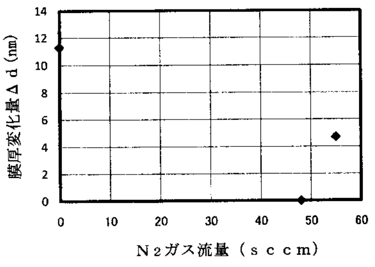
実施例１と同様の手順で作製された光半透過膜上に、Ｃｒ系遮光膜を成膜し、該Ｃｒ系遮光膜及び光半透過膜を各々パターニングすることにより、遮光帯を有するハーフトーン型位相シフトマスクを作製した。このハーフトーン型位相シフトマスクに対し、ＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）の照射を実施例１と同じ条件で行った。この準備したハーフトーン型位相シフトマスクを用いて、転写対象物である半導体ウェハ上のレジスト膜に対して、転写パターンを露光転写する工程を行った。露光装置には、ＡｒＦエキシマレーザーを光源とする輪帯照明（Annular Illumination）が用いられた液浸方式のものが用いられた。具体的には、露光装置のマスクステージに、ハーフトーン型位相シフトマスクをセットし、半導体ウェハ上のＡｒＦ液浸露光用のレジスト膜に対して、露光転写を行った。露光後のレジスト膜に対して、所定の現像処理を行い、レジストパターンを形成した。

さらに、レジストパターンを用いて、半導体ウェハ上に、ＤＲＡＭハーフピッチ（ｈｐ）３２ｎｍのライン＆スペース（Ｌ＆Ｓ）パターンを含む回路パターンを形成した。

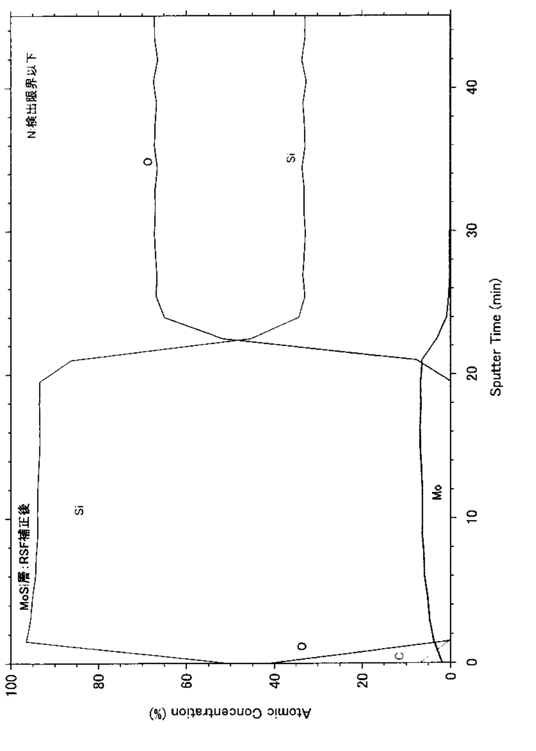
【００４５】

得られた半導体ウェハ上の回路パターンを電子顕微鏡（ＴＥＭ）で確認したところ、ＤＲＡＭハーフピッチ（ｈｐ）３２ｎｍのＬ＆Ｓパターンの仕様を十分に満たしていた。すなわち、このハーフトーン型位相シフトマスクは、半導体ウェハ上にＤＲＡＭハーフピッチ（ｈｐ）３２ｎｍのＬ＆Ｓパターンを含む回路パターンを転写することが十分に可能であることが確認できた。

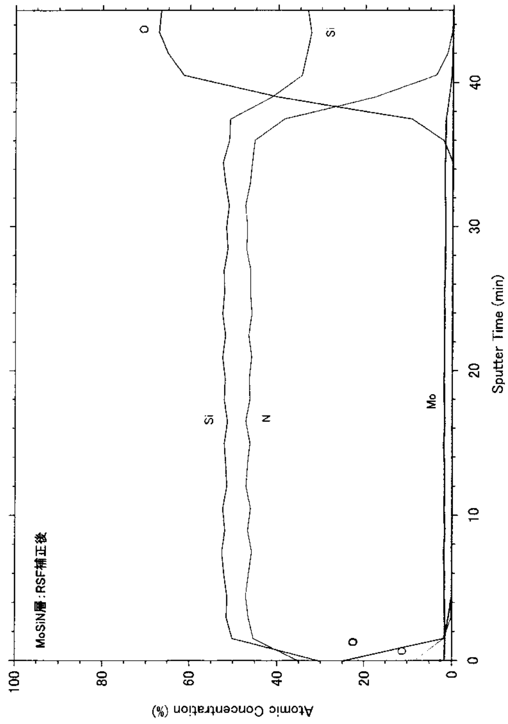
【図１】



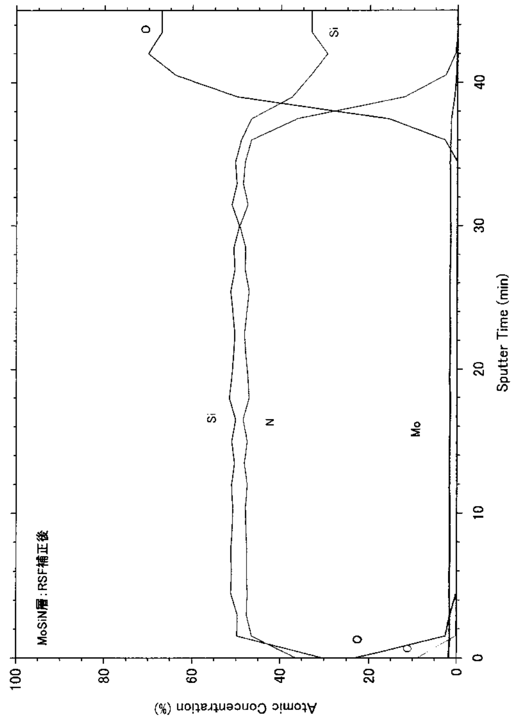
【図２】



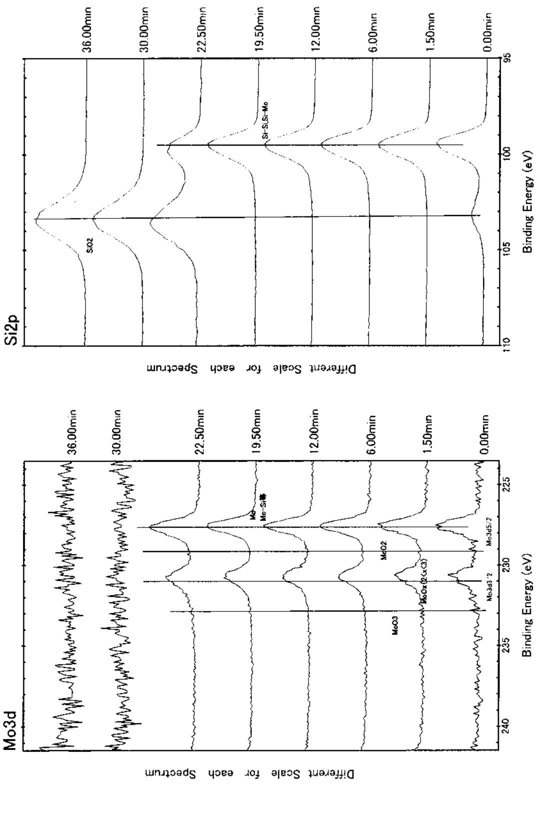
【図３】


MoSiN層：RSF補正後
Atomic Concentration (%)
Sputter Time (min)
O
Si
N
Mo

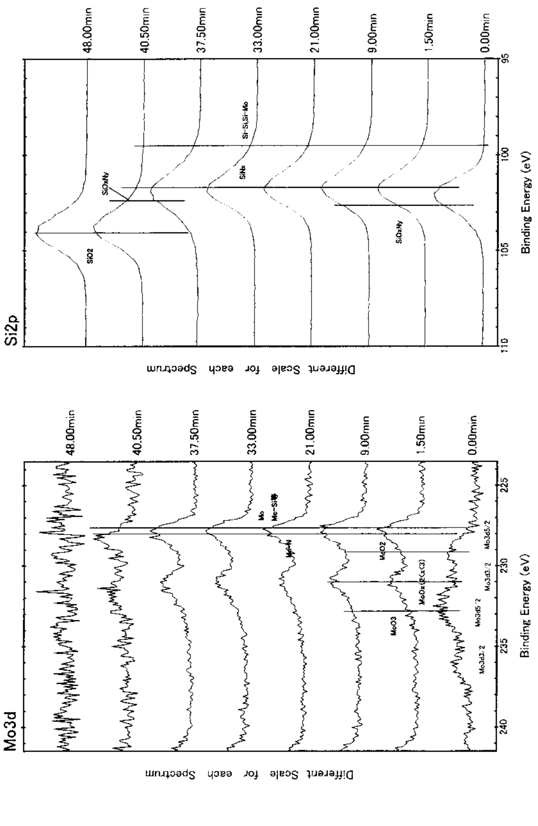
【図４】


MoSiN層：RSF補正後
Atomic Concentration (%)
Sputter Time (min)
O
Si
N
Mo

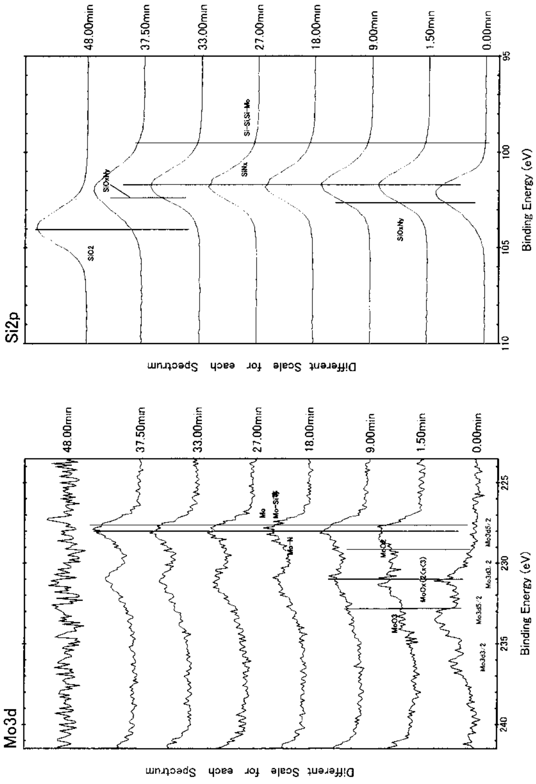
【図５】


Mo3d
Si2p
Different Scale for each Spectrum
Binding Energy (eV)
36.00min
30.00min
22.50min
19.50min
12.00min
6.00min
1.50min
0.00min
SiO2
MoO2
MoO3

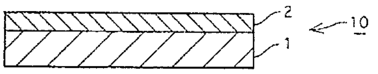
【図６】


Mo3d
Si2p
Different Scale for each Spectrum
Binding Energy (eV)
48.00min
40.50min
37.50min
33.00min
21.00min
9.00min
1.50min
0.00min
SiO2
SiOxNy
MoO2
MoO3

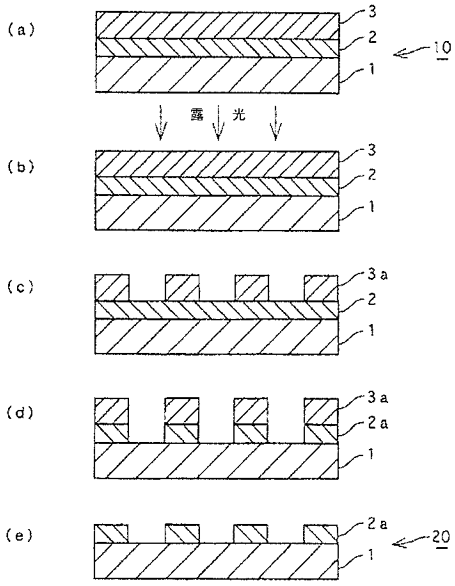
【図７】


Si2p
Mo3d
48.00min
37.50min
33.00min
27.00min
18.00min
9.00min
1.50min
0.00min
Binding Energy (eV)
Different Scale for each Spectrum

【図８】


2
1
10

【図９】


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
露 光
3
2
1
10
3a
2a
20

フロントページの続き

審査官　赤尾　隼人

(56)参考文献　特開２００２－１６２７２６（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１４８９２９（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－１８４０６７（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０４８８０８（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１１６５７０（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０６９０６４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０３Ｆ　　　１／００－１／８６