

(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
2017年1月19日(19.01.2017)



(10) 国際公開番号

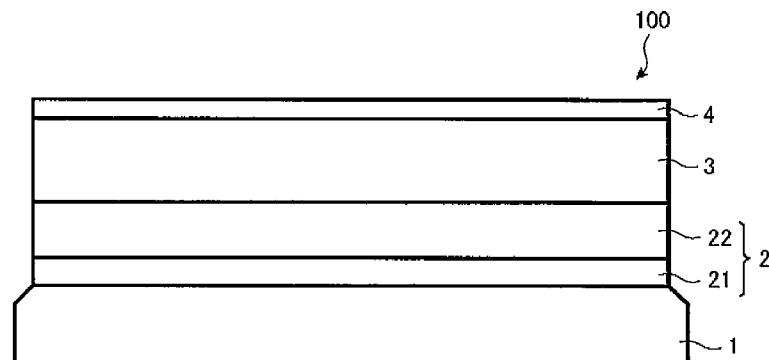
WO 2017/010452 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/32 (2012.01) G03F 1/58 (2012.01)
G03F 1/54 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070405
- (22) 国際出願日: 2016年7月11日(11.07.2016)
- (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 2015-141317 2015年7月15日(15.07.2015) JP
- (71) 出願人: H O Y A 株式会社(HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 梶原 猛伯(KAJIWARA, Takenori); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP). 矢野 博明(SHISHIDO, Hiroaki); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP). 野澤 順(NOZAWA, Osamu); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 池田 憲保, 外(IKEDA, Noriyasu et al.); 〒10000111 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 日比谷ダイビル 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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).

[続葉有]

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

(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および半導体デバイスの製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a mask blank for manufacturing a phase shift mask for which the thermal expansion of a phase shift pattern occurring when exposure light is radiated onto the phase shift pattern is small, and for which the movement of the phase shift pattern is suppressed so as to be small. The present invention is characterized by the following: a phase shift film has a function for allowing ArF excimer-laser exposure light to be transmitted at a transmission rate of 2 to 30%, and a function for generating a phase difference of 150 to 180 degrees in the exposure light which was transmitted through the phase shift film from exposure light rays passing through the air at a distance equivalent to the thickness of the phase shift film; the phase shift film is formed of a material that includes metal and silicon, and the phase shift film has a configuration in which an upper layer and a lower layer are stacked from a light-transmitting substrate side; with respect to the lower layer, the refractive index n for the wavelength of the exposure light is smaller than that of the light-transmitting substrate; with respect to the upper layer, the refractive index n for the wavelength of the exposure light is larger than that of the light-transmitting substrate; with respect to the lower layer, the extinction coefficient k for the wavelength of the exposure light is larger than that of the upper layer; and the upper layer is thicker than the lower layer.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/010452 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

位相シフトパターンに対して露光光を照射したときに発生する位相シフトパターンの熱膨張が小さく、位相シフトパターンの移動が小さくなるように抑制された位相シフトマスクを製造するためのマスクブランクを提供することを目的とする。位相シフト膜は、A r Fエキシマレーザーの露光光を2%以上30%以下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150度以上180度以下の位相差を生じさせる機能とを有し、位相シフト膜は、金属およびケイ素を含有する材料で形成され、透光性基板側から下層と上層が積層した構造を含み、下層は、透光性基板よりも露光光の波長における屈折率 n が小さく、上層は、透光性基板よりも露光光の波長における屈折率 n が大きく、下層は、前記上層よりも露光光の波長における消衰係数 k が大きく、上層は、下層よりも厚さが厚いことを特徴とする。

明 細 書

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および半導体デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、マスクブランク、そのマスクブランクを用いて製造された位相シフトマスクおよ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] 一般に、半導体デバイスの製造工程では、フォトリソグラフィ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。半導体デバイス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の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。

[0003] 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パターンを備えたバイナリマスクの他に、ハーフトーン型位相シフトマスクが知られている。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。特許文献1には、金属、シリコンおよび窒素を主たる構成要素とする光半透過膜であり、その表層の酸素含有量が35原子%以上であり、かつ金属の含有量が5原子%以下である光半透過膜を備えることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランクが開示されている。

[0004] 特許文献2には、レチクル（転写用マスク）のパターンの微細化に伴い、

露光光の照射によって生じる転写用マスクのパターンの熱膨張に起因するパターンの変形の影響が無視できなくなっていることが述べられている。この特許文献2では、レチクルの構成を、遮光膜とガラスブランクとの間に露光光に対する反射率（裏面反射率）が遮光膜よりも高い反射膜を設けた構成とすることで、パターンの熱膨張を低減することが開示されている。また、このようなレチクル構成は、ハーフトーンレチクルや位相シフトレチクルにも適用可能であるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-184355号公報

特許文献2：特開2009-162851号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ハーフトーン型位相シフトマスク（以下、単に位相シフトマスクという。）の位相シフト膜（以下、単に位相シフト膜という。）は、露光光を所定の透過率で透過させる機能と、その位相シフト膜内を透過する露光光に対してその位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過する露光光との間で所定の位相差を生じさせる機能を併せ持つ必要がある。この位相シフト膜は、従来のバイナリマスクの遮光膜に比べて露光光の透過率が大幅に高く、薄膜パターンが露光光を吸収して熱に変換されることによって生じる薄膜パターンの熱膨張が遮光膜に比べて小さい。昨今、半導体デバイスの微細化がさらに進み、マルチプルパターニング技術等の露光技術の適用も始まっている。1つの半導体デバイスを製造するのに用いられる転写用マスクセットの各転写用マスク同士における重ね合わせ精度に対する要求がより厳しくなっている。このため、位相シフトマスクの場合においても、位相シフト膜のパターン（位相シフトパターン）の熱膨張を抑制し、これに起因する位相シフトパターンの移動を抑制することに対する要求が高まってきている。

[0007] 特許文献2に開示されている構成である反射膜と遮光膜の積層構造の場合、60%以上の高い裏面反射率を目指すために反射膜を多層膜で形成している。具体的には、基板側からアルミニウム層、酸化ケイ素層、モリブデン層、アルミニウム層、酸化ケイ素層、モリブデン層、アルミニウム層の7層構造の反射膜が開示されている。この反射膜と遮光膜の積層構造が高い裏面反射率を有するのは反射膜の7層構造部分の寄与が大きい。しかし、このような反射膜と遮光膜の積層構造は、バイナリマスクの遮光膜には比較的適用しやすいが、位相シフト膜に適用することは難しい。バイナリマスクの遮光膜は、露光光に対して所定以上の光学濃度を有するという条件を基本的に満たせばよい。これに対し、位相シフト膜は、露光光に対する所定範囲の透過率と所定範囲の位相差の2つの条件を同時に満たす必要がある。位相シフト膜の基板側に上記の7層構造の反射膜を設ける場合、反射膜を透過する露光光の透過率とその反射膜を透過する露光光に与える位相差が位相シフト膜の全体に与える影響は大きく、反射膜を除いた部分の位相シフト膜の光学設計の自由度が大きく制約されることになる。

[0008] 他方、転写用マスクを製造するためのマスクブランクにおいて、電磁界（EMF：Electro Magnetics Field）効果に係るバイアスが小さいことが望まれている。EMFバイアスを低減する有効な手段の1つとして、転写用マスクの薄膜パターンの厚さを薄くする手段を挙げることができる。薄膜パターンの基板側に上記の7層構造の反射膜を設けた場合、この反射膜を設けない場合に比べて薄膜パターンの全体の厚さが大幅に厚くなる（100nmを超える。）ことを避け難い。

[0009] 従来、位相シフト膜は、金属、ケイ素および窒素を主たる構成要素とする材料で形成される場合が多い。この位相シフト膜の材料は、屈折率 n が比較的高く、かつ消衰係数 k が比較的低い光学特性を有する傾向があり、位相シフト膜が所定の位相差と透過率になるように比較的調整しやすいためである。しかし、このような材料からなる位相シフト膜を基板の表面に接して形成した場合、露光光に対する裏面反射率が高くなり難い（20%未満）。

[0010] そこで、本発明は、従来の課題を解決するためになされたものであり、透光性基板上に位相シフト膜を備えたマスクブランクにおいて、比較的薄い厚さでありながら、露光光に対して所定の透過率で透過する機能、その位相シフト膜を透過する露光光に対して所定の位相差を生じさせる機能、露光光に対する裏面反射率が高くなる機能を兼ね備える位相シフト膜を備え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、このマスクブランクを用いて製造される位相シフトマスクを提供することを目的としている。さらに、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。

課題を解決するための手段

[0011] 前記の課題を達成するため、本発明は以下の構成を有する。

(構成1)

透光性基板上に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2%以上30%以下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150度以上180度以下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、金属およびケイ素を含有する材料で形成され、前記透光性基板側から下層と上層が積層した構造を含み、

前記下層は、前記透光性基板よりも前記露光光の波長における屈折率 n が小さく、

前記上層は、前記透光性基板よりも前記露光光の波長における屈折率 n が大きく、

前記下層は、前記上層よりも前記露光光の波長における消衰係数 k が大きく、

前記上層は、前記下層よりも厚さが厚いことを特徴とするマスクブランク。

[0012] (構成2)

前記下層は、厚さが10nm未満であることを特徴とする構成1記載のマスクブランク。

(構成3)

前記上層の厚さは、前記下層の厚さの9倍以上であることを特徴とする構成1または2に記載のマスクブランク。

[0013] (構成4)

前記下層の屈折率 n は、1.5以下であることを特徴とする構成1から3のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成5)

前記上層の屈折率 n は、2.0以上であることを特徴とする構成1から4のいずれかに記載のマスクブランク。

[0014] (構成6)

前記下層の消衰係数 k は、2.0以上であることを特徴とする構成1から5のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成7)

前記上層の消衰係数 k は、0.8以下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。

[0015] (構成8)

前記下層は、金属およびケイ素を含有し、酸素を実質的に含有しない材料で形成され、

前記上層は、金属、ケイ素、窒素および酸素を含有する材料で形成されていることを特徴とする構成1から7のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成9)

透光性基板側から入射する前記露光光に対する裏面反射率が20%以上45%以下であ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。

[0016] (構成10)

前記下層は、透光性基板の表面に接して形成されていることを特徴とする構成 1 から 9 のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成 1 1)

前記位相シフト膜は、厚さが 100 nm 未満であ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。

[0017] (構成 1 2)

前記上層は、表層にその表層を除いた部分の上層よりも酸素含有量が多い層を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。

(構成 1 3)

前記位相シフト膜上に、遮光膜を備えることを特徴とする構成 1 から 12 のいずれかに記載のマスクブランク。

[0018] (構成 1 4)

透光性基板上に転写パターンが形成された位相シフト膜を備えた位相シフトマスクであって、

前記位相シフト膜は、ArFエキシマレーザーの露光光を 2% 以上 30% 以下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 150 度以上 180 度以下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、金属およびケイ素を含有する材料で形成され、前記透光性基板側から下層と上層が積層した構造を含み、

前記下層は、前記透光性基板よりも前記露光光の波長における屈折率 n が小さく、

前記上層は、前記透光性基板よりも前記露光光の波長における屈折率 n が大きく、

前記下層は、前記上層よりも前記露光光の波長における消衰係数 k が大きく、

前記上層は、前記下層よりも厚さが厚いことを特徴とする位相シフトマス

ク。

[0019] (構成 1 5)

前記下層は、厚さが 10 nm 未満であることを特徴とする構成 1 4 記載の位相シフトマスク。

(構成 1 6)

前記上層の厚さは、前記下層の厚さの 9 倍以上であることを特徴とする構成 1 4 または 1 5 に記載の位相シフトマスク。

[0020] (構成 1 7)

前記下層の屈折率 n は、1.5 以下であることを特徴とする構成 1 4 から 1 6 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

(構成 1 8)

前記上層の屈折率 n は、2.0 以上であることを特徴とする構成 1 4 から 1 7 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0021] (構成 1 9)

前記下層の消衰係数 k は、2.0 以上であることを特徴とする構成 1 4 から 1 8 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

(構成 2 0)

前記上層の消衰係数 k は、0.8 以下であることを特徴とする構成 1 4 から 1 9 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0022] (構成 2 1)

前記下層は、金属およびケイ素を含有し、酸素を実質的に含有しない材料で形成され、

前記上層は、金属、ケイ素、窒素および酸素を含有する材料で形成されていることを特徴とする構成 1 4 から 2 0 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

(構成 2 2)

透光性基板側から入射する前記露光光に対する裏面反射率が 20% 以上 45% 以下であることを特徴とする構成 1 4 から 2 1 のいずれかに記載の位相

シフトマスク。

[0023] (構成 2 3)

前記下層は、透光性基板の表面に接して形成されていることを特徴とする構成 1 4 から 2 2 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

(構成 2 4)

前記位相シフト膜は、厚さが 1 0 0 n m 未満であることを特徴とする構成 1 4 から 2 3 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0024] (構成 2 5)

前記上層は、表層にその表層を除いた部分の上層よりも酸素含有量が多い層を有することを特徴とする構成 1 4 から 2 4 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0025] (構成 2 6)

構成 1 3 記載のマスクブランクを用いた位相シフトマスクの製造方法であって、

ドライエッチングにより前記遮光膜に転写パターンを形成する工程と、

前記転写パターンを有する遮光膜をマスクとするドライエッチングにより前記位相シフト膜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をマスクとするドライエッチングにより前記遮光膜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する位相シフトマスクの製造方法。

[0026] (構成 2 7)

構成 1 4 から 2 5 のいずれかに記載の位相シフトマスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に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 2 8)

構成 2 6 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

[0027] 本発明のマスクブランクは、その位相シフト膜を比較的薄い厚さ（100 nm未満）としながらも、露光光に対して所定の透過率で透過する機能、その位相シフト膜を透過する露光光に対して所定の位相差を生じさせる機能、露光光に対する裏面反射率が高くなる機能を全て備えるものとすることができる。これにより、このマスクブランクから製造した位相シフトマスクの位相シフトパターンに対して露光光を照射したときに発生する位相シフトパターンの熱膨張を小さくすることができ、位相シフトパターンの移動を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [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。

発明を実施するための形態

[0029] 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、位相シフトマスクを製造するためのマスクブランクにおいて、そのマスクブランクの位相シフト膜が、比較的薄い厚さ（100 nm未満）で、露光光を所定の透過率（2%以上30%以下）で透過する機能、その位相シフト膜を透過する露光光に対して所定の位相差（150度以上180度以下）を生じさせる機能、露光光に対する裏面反射率が高くなる機能（20%以上）を全て備えるために必要となる構成について、鋭意研究を行った。

[0030] 透光性基板上に設けられた薄膜の裏面反射率を高めるには、薄膜の少なくとも透光性基板に接する層を露光波長における消衰係数 k が高い材料で形成することが必要となる。単層構造の位相シフト膜は、その求められる光学特性と膜厚を満たす必要性から、屈折率 n が大きく、かつ消衰係数 k が小さい材料で形成されることが一般的である。ここで、位相シフト膜を形成する材料の組成を調整して消衰係数 k を大幅に高くすることで位相シフト膜の裏面

反射率を高めることを考える。この調整を行うと、その位相シフト膜は所定範囲の透過率の条件を満たせなくなるため、この位相シフト膜の厚さを大幅に薄くする必要が生じる。しかし、今度は位相シフト膜の厚さを薄くしたことによって、その位相シフト膜は所定範囲の位相差の条件を満たせなくなってしまう。位相シフト膜を形成する材料の屈折率 n を大きくすることには限界があるため、単層の位相シフト膜で裏面反射率を高くすることは難しい。

[0031] 一方、上記のように、位相シフト膜の透光性基板側に裏面反射率を高めるために多層構造の反射膜を設けることは、位相シフト膜の合計の厚さが大幅に厚くなるという問題や、所定範囲の透過率と位相差の条件を満たすための調整が難しいという問題がある。そこで、7層構造の反射膜の場合のようにその反射膜のみで裏面反射率を高めるという設計思想ではなく、位相シフト膜を下層と上層を含む積層構造とし、この積層構造の全体で裏面反射率を高めることを設計思想としてさらなる検討を行った。

[0032] 位相シフト膜における透光性基板から離れた側にある上層は、従来の単層の位相シフト膜の場合と同様、屈折率 n が大きく、消衰係数 k が小さい材料を適用することにした。他方、位相シフト膜における透光性基板側にある下層は従来の位相シフト膜の場合よりも、消衰係数 k が大きい材料を適用することにした。このような下層は、位相シフト膜の透過率を低下させる方向に機能する。この点を考慮し、下層の厚さは少なくとも上層の厚さよりも薄くすることにした。下層の厚さを薄くすると、下層を透過する露光光の光量が増加するため、裏面反射率が下がる。そこで、裏面反射率をさらに高めるために、下層を形成する材料の屈折率 n を透光性基板の屈折率 n よりも小さくすることにした。このようにすることで、下層と上層の間における屈折率 n の差が大きくなり、下層と上層の界面での露光光の反射光量が増大し、位相シフト膜の裏面反射率を高めることができる。

[0033] 以上のような位相シフト膜の上層と下層を形成するための各材料は、金属とケイ素を含有する材料が好適である。この材料は、組成等を調整することで上層と下層にそれぞれ求められる屈折率 n および消衰係数 k を満たすこと

ができる。以上のような位相シフト膜の構成とすることで、上記の技術的課題を解決できるという結論に至った。

[0034] すなわち、本発明は、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、A r F エキシマレーザの露光光（以下、A r F 露光光という。）を2%以上30%以下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气中を通過した露光光との間で150度以上180度以下の位相差を生じさせる機能とを有し、位相シフト膜は、金属およびケイ素を含有する材料で形成され、透光性基板側から下層と上層が積層した構造を含み、下層は、透光性基板よりも露光光の波長における屈折率 n が小さく、上層は、透光性基板よりも露光光の波長における屈折率 n が大きく、下層は、上層よりも露光光の波長における消衰係数 k が大きく、上層は、下層よりも厚さが厚いことを特徴とするマスクブランクである。

[0035] 図1は、本発明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およびハードマスク膜4がこの順に積層された構造を有する。

[0036] 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（ SiO_2 - TiO_2 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 エキシマレーザ光に対する透過率が高く、マスクブランク100の透光性基板1を形成する材料として特に好ましい。透光性基板1を形成する材料のA r F 露光光の波長（約193nm）における屈折率 n は、1.5より大きく1.6より小さいことが好ましく、1.52以上1.59以下であるとより好ましく、1.54以上1.58以下であるとさらに好ましい。以降、単に屈折率 n と記述している場合、A r F 露光光の波長に対する屈折率 n のことを意味するものとし、単に消衰係数 k と記述している場合、A r F 露光光の波長に対する消衰係数 k のことを意味するものとする。

[0037] 位相シフト膜2には、A r F露光光に対する透過率が2%以上30%以下であることが求められる。位相シフト膜2の内部を透過した露光光と空気中を透過した露光光との間で十分な位相シフト効果を生じさせるには、露光光に対する透過率が少なくとも2%は必要である。位相シフト膜2の露光光に対する透過率は、3%以上であると好ましく、4%以上であるとより好ましい。他方、位相シフト膜2の露光光に対する透過率が高くなるにつれて、裏面反射率を高めることが難しくなる。このため、位相シフト膜2の露光光に対する透過率は、30%以下であると好ましく、20%以下であるとより好ましく、10%以下であるとさらに好ましい。

[0038] 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生じる位相差が150度以上180度以下の範囲になるように調整されていることが求められる。位相シフト膜2における位相差は、155度以上であることが好ましく、160度以上であるとより好ましい。他方、位相シフト膜2における位相差は、179度以下であることが好ましく、177度以下であるとより好ましい。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200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。

[0039] 位相シフト膜2は、位相シフト膜2に形成されたパターンの熱膨張およびパターンの移動を抑制する観点から、A r F露光光に対する透光性基板1側（裏面側）の反射率（裏面反射率）が少なくとも20%以上であることが求められる。位相シフト膜2は、A r F露光光に対する裏面反射率が25%以上であると好ましく、30%以上であるとより好ましい。他方、位相シフト膜2の裏面反射率が高すぎると、このマスクブランク100から製造された位相シフトマスク200を用いて転写対象物（半導体ウェハ上のレジスト膜

等)へ露光転写を行ったときに、位相シフト膜2の裏面側の反射光によって露光転写像に与える影響が大きくなるため、好ましくない。この観点から、位相シフト膜2のARF露光光に対する裏面反射率は、45%以下であることが好ましく、40%以下であるとより好ましい。

[0040] 位相シフト膜2は、透光性基板1側から、下層21と上層22が積層した構造を有する。位相シフト膜2の全体で、上記の透過率、位相差、裏面反射率の各条件を少なくとも満たす必要がある。位相シフト膜2がこれらの条件を満たすには、下層21の屈折率 n は、透光性基板1の屈折率 n よりも小さいことが少なくとも必要とされる。同時に、上層22の屈折率 n は、透光性基板1の屈折率 n よりも大きいことが少なくとも必要とされる。さらに、下層21の消衰係数 k は、上層22の消衰係数 k よりも大きいことが少なくとも必要とされる。加えて、上層22の厚さは、下層21の厚さよりも厚いことが少なくとも必要である。

[0041] 位相シフト膜2の下層21と上層22との関係を満たすには、下層21の屈折率 n は、1.50以下であることが求められる。下層21の屈折率 n は、1.45以下であると好ましく、1.40以下であるとより好ましい。また、下層21の屈折率 n は、1.00以上であると好ましく、1.10以上であるとより好ましい。下層21の消衰係数 k は、2.00以上であることが求められる。下層21の消衰係数 k は、2.20以上であると好ましく、2.40以上であるとより好ましい。また、下層21の消衰係数 k は、3.30以下であると好ましく、3.10以下であるとより好ましい。

[0042] 他方、位相シフト膜2の下層21と上層22との関係を満たすには、上層22の屈折率 n は、2.00以上であることが求められる。上層22の屈折率 n は、2.10以上であると好ましい。また、上層22の屈折率 n は、3.00以下であると好ましく、2.80以下であるとより好ましい。上層22の消衰係数 k は、0.80以下であることが求められる。上層22の消衰係数 k は、0.60以下であると好ましく、0.50以下であるとより好ましい。また、上層22の消衰係数 k は、0.10以上であると好ましく、0

、20以上であるとより好ましい。

[0043] 位相シフト膜2を含む薄膜の屈折率 n と消衰係数 k は、その薄膜の組成だけで決まるものではない。その薄膜の膜密度や結晶状態なども屈折率 n や消衰係数 k を左右する要素である。このため、反応性スパッタリングで薄膜を成膜するときの諸条件を調整して、その薄膜が所望の屈折率 n および消衰係数 k となるように成膜する。下層21と上層22を、上記の屈折率 n と消衰係数 k の範囲にするには、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（酸素ガス、窒素ガス等）の混合ガスの比率を調整することだけに限られない。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、スパッタターゲットに印加する電力、ターゲットと透光性基板1との間の距離等の位置関係など多岐にわたる。また、これらの成膜条件は成膜装置に固有のものであり、形成される下層21および上層22が所望の屈折率 n および消衰係数 k になるように適宜調整されるものである。

[0044] 一方、上記のとおり、このマスクブランク100から製造された位相シフトマスク200のEMFバイアスを低減する観点から、位相シフト膜2の厚さは100nm未満であることが望まれる。他方、上記の位相シフト膜2の下層21と上層22の厚さの関係を満たす必要もある。特に位相シフト膜2の全体でのArF露光光に対する透過率の点を考慮すると、下層21の厚さは、10nm未満であることが好ましく、9nm以下であるとより好ましく、8nm以下であるとさらに好ましい。また、特に位相シフト膜2の裏面反射率の点を考慮すると、下層21の厚さは、3nm以上であることが好ましく、4nm以上であるとより好ましく、5nm以上であるとさらに好ましい。

[0045] 特に位相シフト膜2の全体でのArF露光光に対する位相差と裏面反射率の点を考慮すると、上層22の厚さは、下層21の厚さの9倍以上であることが好ましく、10倍以上であるとより好ましい。また、特に位相シフト膜2の厚さは100nm未満とすることを考慮すると、上層22の厚さは、下層21の厚さの15倍以下であることが好ましく、13倍以下であるとより

好ましい。上層22の厚さは、90nm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。

[0046] 位相シフト膜2は、下層21と上層22がともに金属およびケイ素を含有する材料で形成される。位相シフト膜2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)およびパラジウム(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、位相シフト膜2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)およびガリウム(Ga)などが挙げられる。位相シフト膜2を形成する材料には、上記の元素に加え、炭素(C)、水素(H)、ホウ素(B)、ゲルマニウム(Ge)およびアンチモン(Sb)等の元素が含まれてもよい。また、下層21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)およびキセノン(Xe)等の不活性ガスが含まれてもよい。

[0047] 位相シフト膜2の下層21は、金属およびケイ素を含有し、酸素を実質的に含有しない材料で形成される。下層21は、消衰係数kが大きい材料を適用する必要があるのに対し、材料中の酸素含有量を増加させることによる消衰係数kの低下度合いが非常に大きく、好ましくないためである。このため、下層21は、酸素を実質的に含有しない材料であることが必要とされる。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。下層21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。

[0048] また、下層21を形成する材料に窒素を含有してもよい。ただし、材料中の窒素含有量を増加させるに従い、その材料の屈折率nが増大していく傾向

がある。また、酸素の場合ほどではないが、材料中の窒素含有量を増加させるに従い、その消衰係数 k が低下していく傾向がある。下層 21 を形成する材料は、屈折率 n が小さく、消衰係数 k が大きい材料であるほうが好ましい。これらのことから、下層 21 が金属、ケイ素および窒素からなる材料で形成されている場合における窒素含有量は、20 原子%以下であると好ましく、19 原子%以上であるとより好ましく、15 原子%以下であるとさらに好ましい。一方、この場合における下層 21 を形成する材料の窒素含有量は、5 原子%以上であると好ましく、10 原子%以上であるとより好ましい。下層 21 は、金属およびケイ素からなる材料、または金属、ケイ素および窒素からなる材料で形成されていることがより好ましく、金属およびケイ素からなる材料で形成されているとより好ましい。

[0049] 位相シフト膜 2 の上層 22 は、金属、ケイ素、窒素および酸素を含有する材料で形成される。位相シフト膜 2 の下層 21 が消衰係数 k の高い材料で形成する必要があるため、上層 22 は窒素だけでなく酸素も積極的に含有させる必要がある。この点を考慮すると、上層 22 の形成する材料の酸素含有量は、5 原子%よりも多いことが好ましく、10 原子%以上であるとより好ましく、12 原子%以上であるとさらに好ましい。酸素は、材料中の含有量が多くなるにつれて、その材料の屈折率 n および消衰係数 k をともに低下させる傾向を有する。このため、上層 22 中の酸素含有量が多くなるにつれて、位相シフト膜 2 の全体における $A_r F$ 露光光に対する所定の透過率と位相差を確保するために必要となる位相シフト膜 2 の全体での厚さが厚くなっていく。これらの点を考慮すると、上層 22 を形成する材料の酸素含有量は、30 原子%以下であると好ましく、25 原子%以下であるとより好ましく、20 原子%以下であるとさらに好ましい。

[0050] 窒素は、材料中の含有量が多くなるにつれて、その材料の屈折率 n が相対的に上がる傾向を有し、消衰係数 k が相対的に下がる傾向を有する。上層 22 を形成する材料の窒素含有量は、20 原子%以上であると好ましく、25 原子%以上であるとより好ましく、30 原子%以上であるとさらに好ましい。

。一方、上層22を形成する材料の窒素含有量は、50原子%以下であると好ましく、45原子%以下であるとより好ましく、40原子%以下であるとさらに好ましい。

[0051] 下層21は、透光性基板1の表面に接して形成されていることが好ましい。下層21が透光性基板1の表面と接した構成とした方が、上記の位相シフト膜2の下層21と上層22の積層構造によって生じる裏面反射率を高める効果がより得られるためである。位相シフト膜2の裏面反射率を高める効果に与える影響が微小であれば、透光性基板1と位相シフト膜2との間にエッチングストッパ膜を設けてもよい。この場合、エッチングストッパの厚さは、10nm以下であることが必要であり、7nm以下であると好ましく、5nm以下であるとより好ましい。また、エッチングストッパとして有効に機能するという観点から、エッチングストッパ膜の厚さは、3nm以上であることが必要である。エッチングストッパ膜を形成する材料の消衰係数 k は、0.1未満であることが必要であり、0.05以下であると好ましく、0.01以下であるとより好ましい。また、この場合のエッチングストッパ膜を形成する材料の屈折率 n は、1.9以下であることが少なくとも必要であり、1.7以下であると好ましい。エッチングストッパ膜を形成する材料の屈折率 n は、1.55以上であることが好ましい。

[0052] 上層22を形成する材料における金属の含有量〔原子%〕を金属と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。）は、下層21における $M/[M+Si]$ 比率よりも小さいことが求められる。材料中の $M/[M+Si]$ 比率が0～約34%の範囲では、 $M/[M+Si]$ 比率が大きくなるに従い、屈折率 n および消衰係数 k がともに大きくなる傾向がある。上層22は、屈折率 n が大きく、消衰係数 k が小さい傾向を有する材料を用いる必要があり、材料中の $M/[M+Si]$ 比率が小さいものを適用することが好ましい。これに対し、下層21は、屈折率 n が小さく、消衰係数 k が大きい傾向を有する材料を用いる必要があり、材料中の $M/[M+Si]$ 比率がある程度大きいものを適用す

ることが好ましい。

[0053] 下層 2 1 における $M/[M+Si]$ 比率から上層 2 2 における $M/[M+Si]$ 比率を引いた差が少なくとも 1 % 以上であることが好ましい。他方、下層 2 1 における $M/[M+Si]$ 比率から上層 2 2 における $M/[M+Si]$ 比率を引いた差が少なくとも 10 % 以下であることが好ましく、8 % 以下であるとさらに好ましい。下層 2 1 を形成する材料における $M/[M+Si]$ 比率は、少なくとも 8 % 以上であることが求められ、9 % 以上であると好ましく、10 % 以上であるとより好ましい。また、下層 2 1 を形成する材料における $M/[M+Si]$ 比率は、少なくとも 20 % 以下であることが求められ、15 % 以下であることが好ましく、12 % 以下であるとより好ましい。

[0054] 位相シフト膜 2 の透過率および位相シフト量の変動を小さくするという観点から見ると、上層 2 2 中に予め酸素を含有させることだけでなく、上層 2 2 中の金属含有量を少なくすることが望まれる。しかし、位相シフト膜 2 の上層 2 2 を形成する材料に屈折率 n と消衰係数 k の両方を高めることに寄与する金属元素を含有させないと、位相シフト膜 2 の全体の厚さが厚くなるという問題が生じる。また、上層 2 2 を DC スパッタリング法で成膜する場合、金属シリサイドターゲットの導電性が低いことに起因する欠陥が増加するという問題もある。これらの点を考慮すると、上層 2 2 における $M/[M+Si]$ 比率は 2 % 以上とすることが好ましく、3 % 以上とするとより好ましい。他方、位相シフト膜 2 (上層 2 2) の透過率および位相シフト量の変動を小さくという観点から見ると、上層 2 2 における $M/[M+Si]$ 比率は 9 % 以下とすることが好ましく、8 % 以下とするとより好ましい。

[0055] 下層 2 1 を形成する材料と上層 2 2 を形成する材料は、ともに同じ金属元素を含有させることが好ましい。上層 2 2 と下層 2 1 は、同じエッチングガスを用いたドライエッチングによってパターンニングされる。このため、上層 2 2 と下層 2 1 は、同じエッチングチャンバー内でエッチングすることが望ましい。上層 2 2 と下層 2 1 を形成する各材料に含有している金属元素が同

じであると、上層 2 2 から下層 2 1 へドライエッチングする対象が変わっていくときのエッチングチャンバー内の環境変化を小さくすることができる。

[0056] 位相シフト膜 2 における下層 2 1 および上層 2 2 は、スパッタリングによって形成されるが、DC スパッタリング、RF スパッタリングおよびイオンビームスパッタリングなどのいずれのスパッタリングも適用可能である。成膜レートを考慮すると、DC スパッタリングを適用することが好ましい。導電性が低いターゲットを用いる場合においては、RF スパッタリングやイオンビームスパッタリングを適用することが好ましいが、成膜レートを考慮すると、RF スパッタリングを適用するとより好ましい。

[0057] 位相シフト膜 2 における下層 2 1 と上層 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、下層 2 1 と上層 2 2 を同じ 1 つのターゲットによって形成することはできない。下層 2 1 と上層 2 2 の $M/[M+S i]$ 比率が異なるためである。下層 2 1 と上層 2 2 を $M/[M+S i]$ 比率が異なる 2 つのターゲットでそれぞれ形成する場合、同じ成膜室でそれぞれ形成してもよいし、異なる成膜室でそれぞれ形成してもよい。また、下層 2 1 と上層 2 2 をケイ素ターゲットと金属シリサイドターゲットを用い、各ターゲットに印加する電圧を変えるスパッタリングによって、 $M/[M+S i]$ 比率が異なる下層 2 1 と上層 2 2 を形成してもよい。なお、下層 2 1 と上層 2 2 を異なる成膜室で形成する場合においては、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 1 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く。また、ロードロック室、真空室および各成膜室の間で透光性基板 1 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。

[0058] 上層 2 2 は、表層にその表層を除いた部分の上層 2 2 よりも酸素含有量が多い層（以下、単に表面酸化層という。）を有することが望ましい。上層 2 2 の表面酸化層を形成する方法としては、種々の酸化処理が適用可能である。この酸化処理としては、例えば、大気中などの酸素を含有する気体中にお

ける加熱処理、酸素を含有する気体中におけるフラッシュランプ等による光照射処理、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。特に、位相シフト膜2の膜応力を低減する作用も同時に得られる加熱処理やフラッシュランプ等による光照射処理を用いて、上層22に表面酸化層を形成することが好ましい。上層22の表面酸化層は、厚さが1 nm以上であることが好ましく、1.5 nm以上であるとより好ましい。また、上層22の表面酸化層は、厚さが5 nm以下であることが好ましく、3 nm以下であるとより好ましい。なお、上記の上層22の屈折率 n および消衰係数 k は、表面酸化層を含む上層22全体の平均値である。上層22中の表面酸化層の比率はかなり小さいため、表面酸化層の存在が上層22全体の屈折率 n および消衰係数 k に与える影響は小さい。

[0059] マスクブランク100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200の場合も同じである。通常、位相シフトマスク200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100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100の構成とすることで、位相シフトマスク200（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200を製造することができる。

[0060] 遮光膜 3 は、単層構造および 2 層以上の積層構造のいずれも適用可能である。また、単層構造の遮光膜 3 および 2 層以上の積層構造の遮光膜 3 の各層は、膜または層の厚さ方向でほぼ同じ組成である構成であっても、層の厚さ方向で組成傾斜した構成であってもよい。

[0061] 図 1 に記載の形態におけるマスクブランク 100 は、位相シフト膜 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、ホウ素およびフッ素から選ばれる一以上の元素を含有する材料が挙げられる。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、ホウ素およびフッ素から選ばれる一以上の元素を含有する材料が好ましい。また、遮光膜 3 を形成するクロムを含有する材料にモリブデン、インジウムおよびスズのうち一以上の元素を含有させてもよい。モリブデン、インジウムおよびスズのうち一以上の元素を含有させることで、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスに対するエッチングレートをより速くすることができる。

[0062] 一方、本発明では、別の実施形態のマスクブランク 100 として、位相シフト膜 2 と遮光膜 3 の間に別の膜（エッチングストッパ膜）を介する構成も含まれる。この場合においては、上記のクロムを含有する材料でエッチングストッパ膜を形成し、ケイ素を含有する材料またはタンタル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。

[0063] 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。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 (Mo)、タンタル (Ta)、タングステン (W)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、ハフニウム (Hf)、ニッケル (Ni)、バナジウム (V)、ジルコニウム (Zr)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、亜鉛 (Zn)、ニオブ (Nb)、パラジウム (Pd) 等のいずれか 1 つの金属またはこれらの金属の合金が挙げられる。遮光膜 3 に含有させる遷移金属元素以外の金属元素としては、アルミニウム (Al)、インジウム (In)、スズ (Sn) およびガリウム (Ga) などが挙げられる。

[0064] 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には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、基本的に光学濃度の制限を受けない。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、微細化要求に対応していく上で極めて重要である。

[0065] 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、上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 HMD S (Hexamethyldisil

azane) 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、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 等で形成されるとより好ましい。

[0066] 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、上記の材料のほか、タンタルを含有する材料も適用可能である。この場合におけるタンタルを含有する材料としては、タンタル金属のほか、タンタルに窒素、酸素、ホウ素および炭素から選ばれる一以上の元素を含有させた材料などが挙げられる。たとえば、 Ta 、 TaN 、 TaO 、 TaON 、 TaBN 、 TaBO 、 TaBON 、 TaCN 、 TaCO 、 TaCON 、 TaBCN 、 TaBOCN 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、上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。

[0067] 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。DRAM hp32nm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SRAF（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。

[0068] この実施形態の位相シフトマスク200は、マスクブランク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。

[0069] 本発明に係る位相シフトマスク200の製造方法は、上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 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。

[0070] 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 2 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）。

[0071] 次に、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）。

[0072] 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（遮光帯パターン）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6b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3b）を形成した（図2（f）参照）。さらに、第2のレジストパターン6b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）。

[0073] 上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、上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。

[0074] 本発明の位相シフトマスク200は、上記のマスクブランク100を用いて作製されたものである。このため、転写パターンが形成された位相シフト膜2（位相シフトパターン2a）はArF露光光に対する透過率が2%以上30%以下であり、かつ位相シフトパターン2aを透過した露光光と位相シフトパターン2aの厚さと同じ距離だけ空気中を通過した露光光との間における位相差が150度以上180度以下となっている。

[0075] 本発明の位相シフトマスク200は、位相シフトパターン2aのArF露光光に対する裏面反射率が少なくとも20%以上あり、ArF露光光の照射によって生じる位相シフトパターン2aの熱膨張およびその熱膨張に係る位相シフトパターン2aの移動を抑制することができる。

[0076] 本発明の半導体デバイスの製造方法は、上記の位相シフトマスク200または上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。このため、この位相シフトマスク200を露光装置にセットし、その位相シフトマスク200の透光性基板1側からArF露光光を照射して転写対象物（半導体ウェハ上のレジスト膜等）へ露光転写を行っても、高

い精度で転写対象物に所望のパターンを転写することができる。

実施例

[0077] 以下、実施例により、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。

(実施例 1)

[マスクブランクの製造]

主表面の寸法が約 152 mm × 約 152 mm で、厚さが約 6.35 mm の合成石英ガラスからなる透光性基板 1 を準備した。この透光性基板 1 は、端面及び主表面を所定の表面粗さに研磨され、その後、所定の洗浄処理および乾燥処理を施されたものであった。

[0078] 次に、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) とケイ素 (Si) との混合ターゲット (Mo : Si = 11 原子% : 89 原子%) を用い、アルゴン (Ar) およびヘリウム (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、モリブデンおよびケイ素からなる位相シフト膜 2 の下層 21 (MoSi 膜) を 7 nm の厚さで形成した。

[0079] 次に、枚葉式 DC スパッタ装置内に下層 21 が成膜された透光性基板 1 を設置し、下層 21 上に、モリブデン、ケイ素、窒素および酸素からなる位相シフト膜 2 の上層 22 (MoSiON 膜) を反応性スパッタリング (DC スパッタリング) により、72 nm の厚さで形成した。上層 22 を形成するための反応性スパッタリングでは、モリブデン (Mo) とケイ素 (Si) との混合ターゲット (Mo : Si = 4 原子% : 96 原子%) を用い、アルゴン (Ar)、窒素 (N₂)、酸素 (O₂) およびヘリウム (He) の混合ガスをスパッタリングガスとした。形成された。以上の手順により、透光性基板 1 の表面に接して下層 21 と上層 22 が積層した位相シフト膜 2 を 79 nm の厚さで形成した。

[0080] 次に、この位相シフト膜 2 が形成された透光性基板 1 に対して、位相シフト膜 2 の膜応力を低減するため、および表層に酸化層を形成するための加熱処理を行った。具体的には、加熱炉 (電気炉) を用いて、大気中で加熱温度

を450℃、加熱時間を1時間として、加熱処理を行った。別の透光性基板1の主表面に対して、同条件で下層21と上層22が積層した位相シフト膜2を成膜し、加熱処理を行ったものを準備した。位相シフト量測定装置（レーザーテック社製 MPM193）を用いて、その位相シフト膜2の波長193nmの光に対する透過率と位相差を測定したところ、透過率が6.0%、位相差が170.0度（deg）であった。また、この位相シフト膜2に対して、STEMとEDXで分析したところ、位相シフト膜2の上層22の表面から約1.7nm程度の厚さで酸化層が形成されていることが確認された。さらに、この位相シフト膜2の下層21および上層22の各光学特性を測定したところ、下層21は屈折率 n が1.15、消衰係数 k が2.90であり、上層22は、屈折率 n が2.38、消衰係数 k が0.31であった。また、位相シフト膜2の波長193nmの光に対する表面反射率（位相シフト膜2の表面側の反射率）は20.3%、裏面反射率（透光性基板1側の反射率）は44.0%であった。

[0081] 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、位相シフト膜2上にCrOCNからなる遮光膜3の最下層を反応性スパッタリング（DCスパッタリング）により、30nmの厚さで形成した。遮光膜3の最下層を形成するための反応性スパッタリングでは、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）およびヘリウム（He）の混合ガス（流量比 Ar : CO₂ : N₂ : He = 22 : 39 : 6 : 33, 圧力=0.2Pa）をスパッタリングガスとし、DC電源の電力を1.9kWとした。

[0082] 次に、反応性スパッタリング（DCスパッタリング）により、遮光膜3の最下層上にCrNからなる遮光膜3の下層を4nmの厚さで形成した。遮光膜3の下層を形成するための反応性スパッタリングでは、クロム（Cr）ターゲットを用い、アルゴン（Ar）および窒素（N₂）の混合ガス（流量比 Ar : N₂ = 83 : 17, 圧力=0.1Pa）をスパッタリングガスとし、DC電源の電力を1.4kWとした。

[0083] 次に、反応性スパッタリング（DCスパッタリング）により、遮光膜3の下層上にCrOCNからなる遮光膜3の上層を14nmの厚さで形成した。遮光膜3の上層を形成するための反応性スパッタリングでは、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）およびヘリウム（He）の混合ガス（流量比 Ar : CO₂ : N₂ : He = 21 : 37 : 11 : 31, 圧力=0.2Pa）をスパッタリングガスとし、DC電源の電力を1.9kWとした。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48nmで形成した。なお、この位相シフト膜2と遮光膜3の積層構造における波長193nmの光に対する光学濃度（OD）を測定したところ、3.0以上であった。

[0084] さらに、枚葉式RFスパッタ装置内に、位相シフト膜2および遮光膜3が積層された透光性基板1を設置し、RFスパッタリングにより遮光膜3の上に、ケイ素および酸素からなるハードマスク膜4を5nmの厚さで形成した。ハードマスク膜4を形成するためのRFスパッタリングでは、二酸化ケイ素（SiO₂）ターゲットを用い、アルゴン（Ar）ガスをスパッタリングガスとした。以上の手順により、透光性基板1上に、2層構造の位相シフト膜2、遮光膜3およびハードマスク膜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。

[0085] [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80nmで形成した。次に、このレジスト膜に対して、位相シフト膜2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、所定の現像処理および洗浄処理を行い、第1のパターンを有する第1のレジス

トパターン5 aを形成した（図2（a）参照）。

[0086] 次に、第1のレジストパターン5 aをマスクとし、 CF_4 ガスを用いたドライエッチングを行い、ハードマスク膜4に第1のパターン（ハードマスクパターン4 a）を形成した（図2（b）参照）。

[0087] 次に、第1のレジストパターン5 aを除去した。続いて、ハードマスクパターン4 aをマスクとし、塩素と酸素の混合ガス（ガス流量比 $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ ）を用いたドライエッチングを行い、遮光膜3に第1のパターンを形成（遮光パターン3 a）した（図2（c）参照）。次に、遮光パターン3 aをマスクとし、フッ素系ガス（ $\text{SF}_6 + \text{He}$ ）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2 a）し、かつ同時にハードマスクパターン4 aを除去した（図2（d）参照）。

[0088] 次に、遮光パターン3 a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3に形成すべきパターン（遮光帯パターン）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、塩素と酸素の混合ガス（ガス流量比 $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ ）を用いたドライエッチングを行い、遮光膜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）。

[0089] 作製した実施例1のハーフトーン型位相シフトマスク200を、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セットし、位相シフトマスク200の透光性基板1側からArF露光光を照射し、半導体デバイス上のレジスト膜にパターンを露光転写した。露光転写後のレジスト膜に対して所定の処理を行ってレジストパターンを形成し、そのレジストパターンをSEM（Scanning Electron Microscope）で観察した。その結果、設計パターンからの位置ずれ量は、面内でいずれも許容範囲内であった。この

結果から、このレジストパターンをマスクとして半導体デバイス上に回路パターンを高精度に形成することができるといえる。

[0090] (実施例2)

[マスクブランクの製造]

実施例2のマスクブランク100は、位相シフト膜2以外については、実施例1と同様の手順で製造した。この実施例2の位相シフト膜2は、下層21と上層22を形成する材料と膜厚をそれぞれ変更している。具体的には、枚葉式DCスパッタ装置内に透光性基板1を設置し、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、ケイ素および窒素からなる位相シフト膜2の下層21(MoS_iN膜)を7nmの厚さで形成した。下層21を形成するための反応性スパッタリングでは、モリブデン(Mo)とケイ素(Si)との混合ターゲット(Mo:Si=11原子%:89原子%)を用い、アルゴン(Ar)、窒素(N₂)およびヘリウム(He)の混合ガスをスパッタリングガスとした。

[0091] 次に、枚葉式DCスパッタ装置内に下層21が成膜された透光性基板1を設置し、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、下層21上に、モリブデン、ケイ素、窒素および酸素からなる位相シフト膜2の上層22(MoS_iON膜)を88nmの厚さで形成した。上層22を形成するための反応性スパッタリングでは、モリブデン(Mo)とケイ素(Si)との混合ターゲット(Mo:Si=8原子%:92原子%)を用い、アルゴン(Ar)、窒素(N₂)、酸素(O₂)およびヘリウム(He)の混合ガスをスパッタリングガスとした。以上の手順により、透光性基板1の表面に接して下層21と上層22が積層した位相シフト膜2を95nmの厚さで形成した。

[0092] また、実施例1と同様の処理条件で、この実施例2の位相シフト膜2に対しても加熱処理を行った。別の透光性基板1の主表面に対して、同条件でこの実施例2の位相シフト膜2を成膜し、加熱処理を行ったものを準備した。位相シフト量測定装置(レーザーテック社製 MPM193)を用いて、そ

の位相シフト膜2の波長193nmの光に対する透過率と位相差を測定したところ、透過率が6.0%、位相差が170.4度(deg)であった。また、この位相シフト膜2に対して、STEMとEDXで分析したところ、位相シフト膜2の上層22の表面から約1.6nm程度の厚さで酸化層が形成されていることが確認された。さらに、この位相シフト膜2の下層21および上層22の各光学特性を測定したところ、下層21は屈折率nが1.34、消衰係数kが2.79であり、上層22は、屈折率nが2.13、消衰係数kが0.28であった。また、位相シフト膜2の波長193nmの光に対する表面反射率(位相シフト膜2の表面側の反射率)は18.6%、裏面反射率(透光性基板1側の反射率)は35.6%であった。

[0093] 以上の手順により、透光性基板1上に、MoSiNの下層21とMoSiONの上層22とからなる位相シフト膜2、遮光膜3およびハードマスク膜4が積層した構造を備える実施例2のマスクブランク100を製造した。

[0094] [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。

[0095] 作製した実施例2のハーフトーン型位相シフトマスク200を、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セットし、位相シフトマスク200の透光性基板1側からArF露光光を照射し、半導体デバイス上のレジスト膜にパターンを露光転写した。露光転写後のレジスト膜に対して所定の処理を行ってレジストパターンを形成し、そのレジストパターンをSEM(Scanning Electron Microscope)で観察した。その結果、設計パターンからの位置ずれ量は、面内でいずれも許容範囲内であった。この結果から、このレジストパターンをマスクとして半導体デバイス上に回路パターンを高精度に形成することができるといえる。

[0096] (比較例1)

[マスクブランクの製造]

この比較例1のマスクブランクは、位相シフト膜2以外については、実施

例 1 と同様の手順で製造した。この比較例 1 の位相シフト膜 2 は、モリブデン、ケイ素、窒素および酸素からなる単層構造の膜を適用した。具体的には、枚葉式 DC スパッタ装置内に透光性基板 1 を設置し、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、ケイ素、窒素および酸素からなる位相シフト膜 2 を 66 nm の厚さで形成した。位相シフト膜 2 を形成する反応性スパッタリングでは、モリブデン (Mo) とケイ素 (Si) との混合焼結ターゲット (Mo : Si = 4 原子% : 96 原子%) を用い、アルゴン (Ar)、窒素 (N₂)、酸素 (O₂) およびヘリウム (He) の混合ガスをスパッタリングガスとした。

[0097] また、実施例 1 と同様の処理条件で、この位相シフト膜 2 に対しても加熱処理を行った。別の透光性基板 1 の主表面に対して、同条件でこの比較例 1 の位相シフト膜 2 を成膜し、加熱処理を行ったものを準備した。位相シフト量測定装置 (レーザーテック社製 MPM193) を用いて、その位相シフト膜 2 の波長 193 nm の光に対する透過率と位相差を測定したところ、透過率が 12.1%、位相差が 177.1 度 (deg) であった。また、位相シフト膜 2 に対して、STEM と EDX で分析したところ、位相シフト膜 2 の表面から約 1.7 nm 程度の厚さで酸化層が形成されていることが確認された。さらに、この位相シフト膜 2 の各光学特性を測定したところ、屈折率 n が 2.48、消衰係数 k が 0.45 であった。

[0098] 以上の手順により、透光性基板 1 上に、MoSiON からなる位相シフト膜 2、遮光膜 3 およびハードマスク膜 4 が積層した構造を備える比較例 1 のマスクブランクを製造した。

[0099] [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 200 を作製した。

[0100] 作製した比較例 1 のハーフトーン型位相シフトマスク 200 を、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セットし、位相シフトマスク 200 の透光性基板 1 側から ArF 露光光を照射し、半導体デ

バイス上のレジスト膜にパターンを露光転写した。露光転写後のレジスト膜に対して所定の処理を行ってレジストパターンを形成し、そのレジストパターンをSEM (Scanning Electron Microscope) で観察した。その結果、設計パターンからの位置ずれ量は大きく、許容範囲外である箇所が多数発見された。この結果から、このレジストパターンをマスクとして半導体デバイス上に形成される回路パターンには、断線や短絡が発生することが予想される。

符号の説明

- [0101] 1 透光性基板
2 位相シフト膜
2 1 下層
2 2 上層
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

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、A r F エキシマレーザーの露光光を2%以上30%以下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150度以上180度以下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、金属およびケイ素を含有する材料で形成され、前記透光性基板側から下層と上層が積層した構造を含み、
前記下層は、前記透光性基板よりも前記露光光の波長における屈折率 n が小さく、
前記上層は、前記透光性基板よりも前記露光光の波長における屈折率 n が大きく、
前記下層は、前記上層よりも前記露光光の波長における消衰係数 k が大きく、
前記上層は、前記下層よりも厚さが厚いことを特徴とするマスクブランク。
- [請求項2] 前記下層は、厚さが10nm未満であ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] 前記上層の厚さは、前記下層の厚さの9倍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] 前記下層の屈折率 n は、1.5以下であ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] 前記上層の屈折率 n は、2.0以上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] 前記下層の消衰係数 k は、2.0以上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マスクブランク。
- [請求項7] 前記上層の消衰係数 k は、0.8以下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マスクブランク。

[請求項8] 前記下層は、金属およびケイ素を含有し、酸素を実質的に含有しない材料で形成され、

前記上層は、金属、ケイ素、窒素および酸素を含有す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] 透光性基板側から入射する前記露光光に対する裏面反射率が 20% 以上 45% 以下であ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] 前記下層は、透光性基板の表面に接して形成されてい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] 前記位相シフト膜は、厚さが 100 nm 未満であることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれかに記載のマスクブランク。

[請求項12] 前記上層は、表層にその表層を除いた部分の上層よりも酸素含有量が多い層を有することを特徴とする請求項 1 から 11 のいずれかに記載のマスクブランク。

[請求項13] 前記位相シフト膜上に、遮光膜を備えることを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれかに記載のマスクブランク。

[請求項14] 透光性基板上に転写パターンが形成された位相シフト膜を備えた位相シフトマスクであって、

前記位相シフト膜は、ArFエキシマレーザーの露光光を 2% 以上 30% 以下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 150 度以上 180 度以下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、金属およびケイ素を含有する材料で形成され、前記透光性基板側から下層と上層が積層した構造を含み、

前記下層は、前記透光性基板よりも前記露光光の波長における屈折

率 n が小さく、

前記上層は、前記透光性基板よりも前記露光光の波長における屈折率 n が大きく、

前記下層は、前記上層よりも前記露光光の波長における消衰係数 k が大きく、

前記上層は、前記下層よりも厚さが厚いことを特徴とする位相シフトマスク。

[請求項15] 前記下層は、厚さが10nm未満であることを特徴とする請求項14記載の位相シフトマスク。

[請求項16] 前記上層の厚さは、前記下層の厚さの9倍以上であることを特徴とする請求項14または15に記載の位相シフトマスク。

[請求項17] 前記下層の屈折率 n は、1.5以下であることを特徴とする請求項14から16のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[請求項18] 前記上層の屈折率 n は、2.0以上であることを特徴とする請求項14から17のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[請求項19] 前記下層の消衰係数 k は、2.0以上であることを特徴とする請求項14から18のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[請求項20] 前記上層の消衰係数 k は、0.8以下であることを特徴とする請求項14から19のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[請求項21] 前記下層は、金属およびケイ素を含有し、酸素を実質的に含有しない材料で形成され、

前記上層は、金属、ケイ素、窒素および酸素を含有する材料で形成されていることを特徴とする請求項14から20のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[請求項22] 透光性基板側から入射する前記露光光に対する裏面反射率が20%以上45%以下であることを特徴とする請求項14から21のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[請求項23] 前記下層は、透光性基板の表面に接して形成されていることを特徴

とする請求項 1 4 から 2 2 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[請求項24] 前記位相シフト膜は、厚さが 1 0 0 n m 未満であることを特徴とする請求項 1 4 から 2 3 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[請求項25] 前記上層は、表層にその表層を除いた部分の上層よりも酸素含有量が多い層を有することを特徴とする請求項 1 4 から 2 4 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[請求項26] 請求項 1 3 記載のマスクブランクを用いた位相シフトマスクの製造方法であって、

ドライエッチングにより前記遮光膜に転写パターンを形成する工程と、

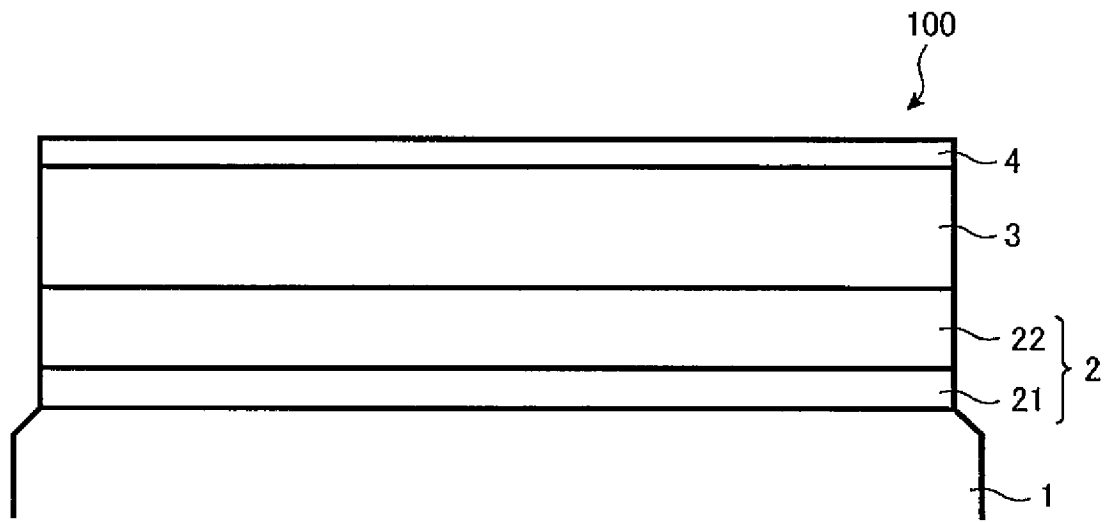
前記転写パターンを有する遮光膜をマスクとするドライエッチングにより前記位相シフト膜に転写パターンを形成する工程と、

遮光帯パターンを有するレジスト膜をマスクとするドライエッチングにより前記遮光膜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する位相シフトマスクの製造方法。

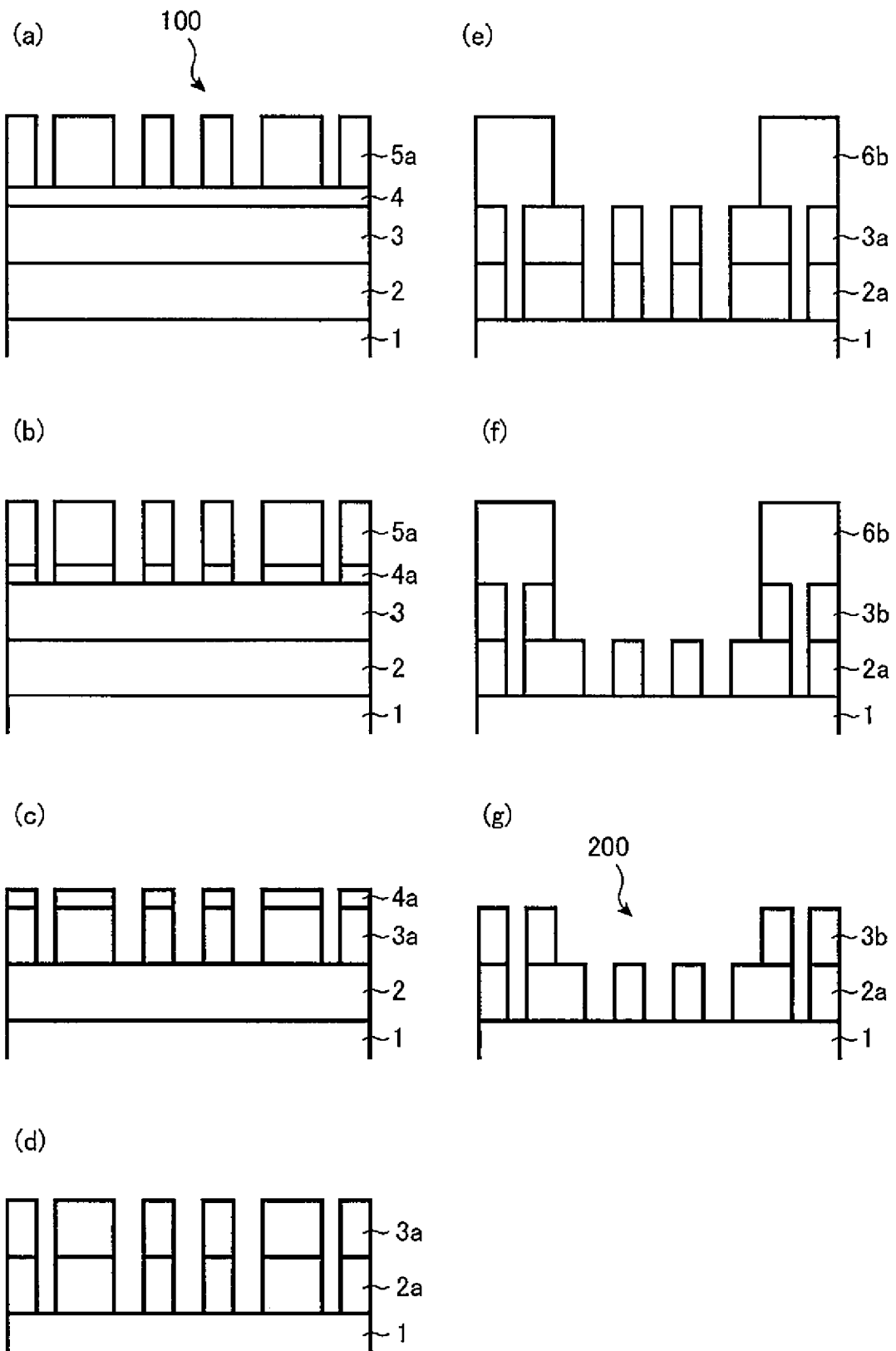
[請求項27] 請求項 1 4 から 2 5 のいずれかに記載の位相シフトマスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

[請求項28] 請求項 2 6 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。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F1/32(2012.01)i, G03F1/54(2012.01)i, G03F1/58(2012.01)i

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)

G03F1/00-1/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
P, X	WO 2016/103843 A1 (Hoya Corp.), 30 June 2016 (30.06.2016), examples 1 to 3 & JP 5940755 B	1-25, 27-28
A	JP 2009-162851 A (Nikon Corp.), 23 July 2009 (23.07.2009), paragraphs [0039], [0042] (Family: none)	1-28
A	JP 2014-145920 A (Hoya Corp.), 14 August 2014 (14.08.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-28



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

06 September 2016 (06.09.16)

Date of mailing of the international search report

20 September 2016 (20.09.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070405

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-201842 A (Ulvac Coating Corp.), 27 July 2001 (27.07.2001), entire text; all drawings & US 6569577 B1 entire text; all drawings & DE 10055280 A & TW 460746 B & KR 10-2001-0051529 A	1-28
A	JP 08-074031 A (Ulvac Coating Corp.), 19 March 1996 (19.03.1996), entire text; all drawings & US 5938897 A entire text; all drawings	1-28
A	WO 2009/123166 A1 (Hoya Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), entire text; all drawings & US 2011/0081605 A1 entire text; all drawings & KR 10-2011-0002054 A & TW 200944935 A	1-28

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F1/32(2012.01)i, G03F1/54(2012.01)i, G03F1/58(2012.01)i

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（I P C））

Int.Cl. G03F1/00-1/86

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で利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
P, X	WO 2016/103843 A1 (HOYA株式会社) 2016.06.30, 実施例1-3 & JP 5940755 B	1-25, 27-28
A	JP 2009-162851 A (株式会社ニコン) 2009.07.23, [0039]、[0042] 段落 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 2014-145920 A (HOYA株式会社) 2014.08.14, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-28

☒ 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矛盾するものではなく、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

06.09.2016

国際調査報告の発送日

20.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松岡 智也

2G

3107

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

C (続き) . 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 2001-201842 A (アルバック成膜株式会社) 2001. 07. 27, 全文、 全図 & US 6569577 B1 全文、全図 & DE 10055280 A & TW 460746 B & KR 10-2001-0051529 A	1-28
A	JP 08-074031 A (アルバック成膜株式会社) 1996. 03. 19, 全文、全 図 & US 5938897 A 全文、全図	1-28
A	WO 2009/123166 A1 (HOYA株式会社) 2009. 10. 08, 全文、全図 & US 2011/0081605 A1 全文、全図 & KR 10-2011-0002054 A & TW 200944935 A	1-28