

(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
2010 年 10 月 21 日(21.10.2010)

PCT

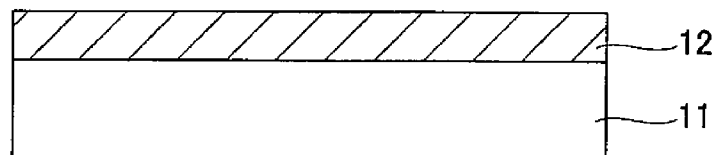
(10) 国際公開番号
WO 2010/119811 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/056409
- (22) 国際出願日: 2010 年 4 月 9 日(09.04.2010)
- (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 2009-100050 2009 年 4 月 16 日(16.04.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): H O Y A 株式会社(HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1618525 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野澤 順 (NOZAWA, Osamu) [JP/JP]; 〒1618525 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 Tokyo (JP). 酒井 和也(SAKAI, Kazuya) [JP/JP]; 〒1618525 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 池田 憲保, 外(IKEDA, Noriyasu et al.); 〒1000011 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MASK BLANK, TRANSFER MASK, AND FILM DENSITY EVALUATION METHOD

(54) 発明の名称: マスクブランク及び転写用マスク並びに膜緻密性評価方法

[図1]



(57) Abstract: A relative density of a light shielding film of MoSi, which is represented by (relative density = real density/theoretical density x 100), is obtained from a density (real density) calculated by an XRR method and a theoretical density which is determined by a material composition. It is possible to make the thickness of a layer of the MoSi film surface affected by exposure light not more than 2.0 nm by forming a dense film the relative density of which is not less than 94 % to thereby reduce a dimensional change of a transfer pattern.

(57) 要約: MoSi からなる遮光膜において、XRR法にて算出される密度(実密度)と、材料組成から求められる理論密度とから、相対密度=実密度/理論密度×100で表わされる相対密度を求める。該相対密度が94%よりも大きい緻密な膜を得ることにより、MoSi膜表面の露光光による変質層の厚さを2.0nm以下とすることができ、転写パターン寸法変化を小さくすることができる。

WO 2010/119811 A1

明 細 書

発明の名称：

マスクブランク及び転写用マスク並びに膜緻密性評価方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体素子の製造過程における微細パターン転写の際にマスクとして用いられる転写用マスク及び一定の加工処理を施すことによって転写用マスクに形成できる中間体としてのマスクブランク、並びにそれらに形成されている薄膜の緻密性を評価する膜緻密性評価方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子の製造工程において、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。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が設けられたものであり、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法が用いられている。

[0003] フォトリソグラフィ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塗布されたレジスト膜に所望の微細パターンを形成し、該レジストパターンに従って前記薄膜をエッチングして行われる。そのため、中間体としてのマスクブランクに形成される薄膜の特性が、ほぼそのまま転写用マスクの性能を左右することになる。

[0004] 近年、パターンの微細化がますます進んでおり、それに伴い、使用される露光光源波長が、KrFエキシマレーザ（波長248nm）からArFエキシマレーザ（波長193nm）へと短波長化が進んでいる。また、転写パターンの微細化も著しい。特許文献1では、転写パターンの微細化に対応する

には、レジスト膜の薄膜化が必要であることを指摘している。そして、従来から転写パターン用薄膜として用いられているクロムを主成分とする材料は、酸素を含む塩素系ガスでドライエッチングすることから、レジストパターンもエッチング時にダメージを受けやすいため、レジストの薄膜化が困難であるとしている。その上で、レジストの薄膜化に対応可能な転写パターン用薄膜の材料として、フッ素系ガスでドライエッチング可能なタンタルやモリブデンシリサイドを適用し、さらに、フッ素系ガスに対する高いエッチング選択性を有するクロム等の薄膜、いわゆるハードマスク膜を設けた積層構造を提案している。この積層構造を用いることによって、転写パターン用薄膜へのパターン転写は、ハードマスク膜をマスクにドライエッチングすることで行えるため、レジスト膜の膜厚は、ハードマスク膜にパターンを転写できるだけの厚さがあればよくなる。このような転写パターン形成用の薄膜とハードマスク膜の積層構造を用いることで、クロムを主成分とする薄膜にレジスト膜をマスクとして直接転写する場合よりもレジストの薄膜化を進めることができ、それなりの効果は得られていた。

[0005] 一方、以前より、ハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、マスク作製時に転写パターンを形成する膜である位相シフト膜では、特許文献2に記載されているような MoSiOC 膜のような、金属シリサイドを含む材料が広く使用されてきている。他方、転写用マスクにおいては、ウェハ上で所望の転写結果を得るには、転写パターンの面内寸法均一性が重要になる。国際半導体ロードマップ委員会が発行しているロードマップITRS 2008 updateでは、DRAMハーフピッチ45nm未満のリソグラフィにおいては、マスクパターンの寸法均一性は、マスク面内において、2.0nm以下が要求されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-78825号公報

特許文献2：特開2002-156742号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 近年のパターンの微細化に伴い、転写用マスクの製造コストが著しく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いる。
- [0008] 転写用マスクの寿命を決定する要因としては、フォトマスクの繰返し洗浄によるマスク劣化の問題がある。従来においては、例えばヘイズ（硫化アンモニウムを主体としマスク上に発生する異物）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ため、洗浄による膜減り（膜の溶出）は避けられず、いわば洗浄回数が転写用マスクの寿命を決定していた。
- [0009] 近年、ヘイズの改善によってマスクの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、転写パターンを有する薄膜への積算露光時間も延びた。しかし、薄膜への積算露光時間が延びたことに起因し、今度はA r Fエキシマレーザ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。特に、金属シリサイドを用いた位相シフト膜では、他の材料よりも耐光性が低く問題となっていた。
- [0010] 本発明者らは、金属シリサイド系の薄膜を有する転写用マスクの場合、露光光源のA r Fエキシマレーザが、従前のマスクの繰返し使用期間を超えて累積的に照射されることにより、線幅が変化する（太る）という現象が発生していることを解明した。また、本発明者らは、繰返し使用によって線幅の変化（太り）が生じた転写用マスクにおける金属シリサイド系薄膜（金属とシリコンを主成分とする薄膜）のパターンを調べた。その結果、図5に示すように、金属シリサイド系薄膜2（例えばMoSi系膜）の表層側にSiとO、若干の金属（例えばMo）を含む変質層2'が出来ており、これが線幅の変化（太り） Δd や、透過率及び位相差の変化、の主な原因のひとつであることを解明した。転写用マスクの使用回数（露光装置でA r Fエキシマレーザを照射する回数）が増加するに従って、線幅が変化していくということは、転写用マスクの面内寸法均一性が低下していくということになるので

、転写用マスクの長寿命化の大きな阻害要因となる。

[0011] 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金属シリサイド系薄膜（例えばMoSi系膜）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金属シリサイド系薄膜（例えばMoSi膜）の構造の変化が小さいため、フォトリソの使用過程においてこの隙間にたとえば大気中の酸素（ O_2 ）や水（ H_2O ）等が入り込み、さらには大気中の酸素（ O_2 ）がArFエキシマレーザと反応することによって発生するオゾン（ O_3 ）等が前記隙間に入り込んで、金属シリサイド系薄膜（例えばMoSi系膜）を構成するSiやMoと反応する。

[0012] つまり、このような環境で金属シリサイド系薄膜（例えばMoSi系膜）を構成するSiと金属M（例えば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が酸化し膨張する（Siよりも SiO_2 の体積が大きい）と共に、金属M（例えばMo）も酸化して金属シリサイド系薄膜（例えばMoSi系膜）の表層側に変質層が生成される。このとき、大気中の水分量（湿度）に応じて、生成されるSi酸化膜の品質は大きく異なり、湿度が高いほど密度の低いSi酸化膜が形成される。低密度Si酸化膜が形成される環境において、転写用マスクを繰返し使用する場合、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、バルクと変質層界面で酸化された金属M（例えばMo）は変質層中を拡散し、表面に析出して、例えば金属Mの酸化物（例えば MoO_3 ）となって昇華し、変質層の密度は更に低くなり、酸化しやすい状態になる。その結果、変質層の厚みが次第に大きくなる（金属シリサイド系薄膜（例えば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。

[0013] 一方、金属シリサイドの薄膜ほどではないが、タンタルを主成分とする薄膜においても耐光性の問題は生じる場合があり、転写用マスクの長寿命化の障害となっていた。このタンタル等の金属を主成分とする薄膜の場合でも、

薄膜の表層側に金属の酸化膜が形成されており、A r Fエキシマレーザとの反応で発生したオゾン（ O_3 ）等が薄膜の隙間に入り込んだことに起因するものと推測される。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、A r F露光光を照射し続けてもマスクパターンの面内寸法変化が小さい、A r F露光光に対する耐光性が高くマスク寿命が長く、かつ生産性を向上させることが可能なマスクブランクを提供することを目的とする。

本発明はまた、上記のマスクブランクを用いて作製した転写用マスクを提供することを目的とする。

本発明は更に、上記のマスクブランクや転写用マスクにおける薄膜の緻密性を評価するのに適した膜緻密性評価方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 上記課題を解決するために、本願発明者らは鋭意検討を重ねた結果、金属シリサイドの薄膜も、タンタルを主成分とする薄膜も、膜のわずかな構造的な隙間にオゾン（ O_3 ）等が入り込むことで酸化が進行していくことや、構造的に隙間の比較的大きい金属シリサイドの薄膜では変質層の形成が顕著であり、構造的に隙間の比較的小さいタンタルの薄膜では変質層の形成が少ないことに着目し、オゾン（ O_3 ）等が薄膜の内部に進行しないように、緻密で空孔の少ない遮光膜でパターンを形成すれば、A r Fエキシマレーザを用いた露光時に転写パターンの面内寸法変化を小さくすることが可能となることを見出した。

[0015] 薄膜の緻密さの指標としては、膜密度を使用することがまず考えられる。薄膜の密度は、X R R（X-Ray Reflectivity）法等によって求めることができる。しかし、A r F露光光に対する十分な耐光性が得られる膜密度の下限は、同じ金属シリサイド系の材料であっても、膜組成によって変わってしまうため、膜組成毎に膜密度の下限を突き止めなければならず、指標としては汎用性が非常に低いことが分かった。それを踏まえて、本発明者らは、種々の金属シリサイド材料で種々の組成で膜密度の下限を突き止めていった結果

、ある膜組成の薄膜におけるA r F露光光に対する耐光性が得られる膜密度の下限値をその同じ組成の材料における理論密度で除して算出した相対密度に変換すると、異なる膜組成の薄膜であっても、それらの相対密度の下限値が所定値以上になる傾向があることを見出した。

[0016] また、金属シリサイド系の材料とは相対密度の下限値は異なるが、タンタルを主成分とする薄膜においても、A r F露光光に対する耐光性が得られる膜密度の下限値を相対密度に変換してやると、膜組成が異なるタンタル系の薄膜であっても、それらの相対値の下限値が所定値以上になる傾向があることを見出した。

[0017] すなわち、本発明は、以下の構成を有する。

(構成1)

A r F露光光が適用される転写用マスクを作製するために用いられ、透明基板上に転写パターンを形成するための薄膜を有するマスクブランクであって、

前記薄膜は、タンタル(T a)を主成分とする材料からなり、

かつ、

前記薄膜の実密度をd 1とし、

前記薄膜の膜組成から算出される理論密度をd 2としたとき、

$$d \text{ (相対密度)} = (d 1 / d 2) \times 100$$

で表される前記薄膜の相対密度dが、83%よりも大きいことを特徴とするマスクブランク。

[0018] (構成2)

前記薄膜は、主成分であるタンタル(T a)と、

ホウ素(B)、炭素(C)、窒素(N)、および酸素(O)から選ばれる一以上の元素とからなる材料で構成されることを特徴とする構成1記載のマスクブランク。

[0019] (構成3)

A r F露光光が適用される転写用マスクを作製するために用いられ、透明

基板上に転写パターンを形成するための薄膜を有するマスクブランクであって、

前記薄膜は、ケイ素（Si）と遷移金属を主成分とする材料からなり、かつ、

前記薄膜の実密度を d_1 とし、

前記薄膜の膜組成から算出される理論密度を d_2 としたとき、

$$d \text{ (相対密度)} = (d_1 / d_2) \times 100$$

で表される前記薄膜の相対密度 d が、94%よりも大きいことを特徴とするマスクブランク。

[0020] （構成4）

前記薄膜は、ケイ素（Si）と、チタン（Ti）、バナジウム（V）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、ジルコニウム（Zr）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、ハフニウム（Hf）、タンタル（Ta）およびタングステン（W）から選ばれる一以上の遷移金属とから構成されることを特徴とする構成3記載のマスクブランク。

[0021] （構成5）

前記薄膜の実密度 d_1 は、XRR法により算出されるXRR算出密度であることを特徴とする構成1から4のいずれか1つに記載のマスクブランク。

[0022] （構成6）

前記薄膜は、露光光を遮光する遮光膜であり、該遮光膜は、前記透明基板側から遮光層および表面反射防止層がこの順に積層された構造であることを特徴とする構成1から5のいずれか1つに記載のマスクブランク。

[0023] （構成7）

前記遮光膜は、前記透明基板と前記遮光層との間に裏面反射防止層を備えていることを特徴とする構成6記載のマスクブランク。

[0024] （構成8）

構成 1 から 7 のいずれか 1 つに記載のマスクブランクの前記薄膜に転写パターンが形成されていることを特徴とする転写用マスク。

[0025] (構成 9)

透明基板上に薄膜を有するマスクブランクの、前記薄膜の緻密性を評価する方法であって、

前記薄膜の実密度を d_1 とし、

前記薄膜の材料組成から算出される理論密度を d_2 とし、

前記実密度 d_1 と前記理論密度 d_2 とから、

$$d(\text{相対密度}) = (d_1 / d_2) \times 100$$

を算出して、該相対密度 d により薄膜の緻密性を評価することを特徴とする膜緻密性評価方法。

(構成 10)

前記薄膜の実密度 d_1 は、XRR法により算出されるXRR算出密度であることを特徴とする構成 9 に記載の膜緻密性評価方法。

発明の効果

[0026] 本発明の構成 1 によれば、Ta を主成分とする材料からなる転写パターンを形成するための薄膜を備えたマスクブランクであって、薄膜の実密度 d_1 とし、薄膜の膜組成から算出される理論密度を d_2 とし、 $d(\text{相対密度}) = (d_1 / d_2) \times 100$ で表される薄膜の相対密度 d が、83% よりも大きくすることにより、緻密性の高い薄膜を得ることができる。緻密性の高い薄膜を得ることにより、露光光照射による薄膜の変質を無くすることができるので、薄膜の実質的な厚さが変化しない。すなわち、ArF 露光光の照射によって薄膜の表面が酸化されて起こるパターン寸法の変化が小さく、寿命の長いマスクブランクを得ることができ、マスクブランクとして高い信頼性を得ることができる。

また、本発明は、相対密度という評価指標を設けることにより、異なる組成の薄膜であっても緻密性を定量的に評価することができ、該相対密度とマスクブランク寿命との関係を明確にすることが可能となる。長寿命かつ信頼

性の高いマスクブランクを得ることができる。

[0027] 構成2のように、薄膜が、主成分であるタンタル（Ta）と、ホウ素（B）、炭素（C）、窒素（N）、および酸素（O）から選ばれる一以上の元素とからなる材料で構成されるマスクブランクにおいては、特に、相対密度dとマスクブランク寿命との関係が好適に用いられる。

[0028] 本発明の構成3によれば、ケイ素（Si）と遷移金属を主成分とする材料からなる転写パターンを形成するための薄膜を備えたマスクブランクであって、薄膜の実密度をd₁とし、薄膜の膜組成から算出される理論密度をd₂とし、 d （相対密度）＝（d₁／d₂）×100で表される薄膜の相対密度dが、94%よりも大きくすることにより、露光光照射による薄膜の変質を無くすることができるので、薄膜の実質的な厚さが変化しない。すなわち、ArF露光光の照射によって薄膜の表面が酸化されて起こるパターン寸法の変化が小さく、寿命の長いマスクブランクを得ることができ、マスクブランクとして高い信頼性を得ることができる。

また、構成3の発明においても、相対密度という評価指標を設けることにより、異なる組成の薄膜であっても緻密性を定量的に評価することができ、該相対密度とマスクブランク寿命との関係を明確にすることが可能となる。長寿命かつ信頼性の高いマスクブランクを得ることができる。

[0029] 本発明の構成4によれば、薄膜が、ケイ素（Si）と、チタン（Ti）、バナジウム（V）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、ジルコニウム（Zr）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、ハフニウム（Hf）、タンタル（Ta）およびタングステン（W）から選ばれる一以上の遷移金属とから構成されるマスクブランクにおいては、特に、相対密度dとマスクブランク寿命との関係が好適に用いられる。

[0030] また、構成5のように、薄膜の実密度d₁は、XRR法により算出されるXRR密度を適用することにより、マスクブランクの薄膜のような膜厚が非常に薄いものであって、高い精度で膜密度が算出できるため、好ましい。

- [0031] 本発明の構成 8 によれば、相対密度 d により薄膜の緻密性を定量的に評価することができ、相対密度とマスクブランク寿命との関係を明確にすることが可能となる。また、この評価方法を用いることにより、信頼性評価の指標となり、生産性の向上を図ることが可能である。

図面の簡単な説明

- [0032] [図1] 本発明によるマスクブランクの実施例を示す断面図である。
[図2] 表面反射防止層を備えた本発明によるマスクブランクの実施例を示す断面図である。
[図3] 表面反射防止層と裏面反射防止層とを備えた本発明によるマスクブランクの実施例を示す断面図である。
[図4] 本発明による転写用マスクの実施例を示す断面図である。
[図5] 変質層による転写パターンの線幅太り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

実施例

- [0033] 本発明によるマスクブランクについて説明する。図 1 は、本発明によるマスクブランクの実施例を示す断面図である。

図 1 に示すように、本実施例によるマスクブランクは、透明基板 11 上に転写パターンを形成するための薄膜 12 を有するものであり、転写用マスクを作製するために用いられる。このマスクブランクは、透明基板 11 上に、例えば、 Ta_xB_y 、 Ta_xN_y 、 Mo_xSi_y あるいは Ta_xSi_y からなる薄膜 12 をスパッタ法等により成膜して得ることができる。この薄膜 12 は、フォトリソグラフィ法により、パターン加工されることにより、転写用マスクの遮光膜として機能する。透明基板 11 としては、縦および横の寸法が、約 $152\text{ mm} \times 152\text{ mm}$ で、厚さが 6.35 mm の合成石英ガラス基板を用いた。

- [0034] 以下に、薄膜が、 Ta_xB_y 、 Ta_xN_y 、 Mo_xSi_y および Ta_xSi_y の場合について、相対密度と変質層の厚さとの関係について、比較例を用いて説明する。

[0035] (実施例 1 : Ta_xB_y 膜の場合)

まず、薄膜が Ta_xB_y の場合について、実施例および比較例について説明する。

(実施例 1-1)

透明基板上に、タンタル (Ta) とホウ素 (B) との混合ターゲット (混合比 $Ta : B = 80$ 原子% : 20 原子%) を用い、アルゴン (Ar) ガス雰囲気、ガス圧を $0.062 Pa$ 、DC 電源の電力を $1.5 kW$ として、反応性スパッタリング (DC スパッタリング) により、タンタルおよびホウ素からなる Ta_xB_y 膜を $50 nm$ の膜厚で形成した。

[0036] (実施例 1-2)

上記実施例 1-1 と同様に、透明基板上に Ta_xB_y 膜を形成する。上記実施例 1-1 と異なるのは、成膜装置内のガス圧を変えて作製した点である。タンタル (Ta) とホウ素 (B) との混合ターゲット (混合比 $Ta : B = 80$ 原子% : 20 原子%) を用い、アルゴン (Ar) ガス雰囲気、ガス圧を $0.303 Pa$ 、DC 電源の電力を $1.5 kW$ として、反応性スパッタリング (DC スパッタリング) により、タンタルおよびホウ素からなる Ta_xB_y 膜を $50 nm$ の膜厚で形成した。

[0037] (実施例 1-3)

上記実施例 1-1 と同様に、透明基板上に Ta_xB_y 膜を形成する。上記実施例 1-1 と異なるのは、成膜装置内のガス圧を変えて作製した点である。タンタル (Ta) とホウ素 (B) との混合ターゲット (混合比 $Ta : B = 80$ 原子% : 20 原子%) を用い、アルゴン (Ar) ガス雰囲気、ガス圧を $0.562 Pa$ 、DC 電源の電力を $1.5 kW$ として、反応性スパッタリング (DC スパッタリング) により、タンタルおよびホウ素からなる Ta_xB_y 膜を $50 nm$ の膜厚で形成した。

[0038] (比較例 1)

上記実施例 1-1 と同様に、透明基板上に Ta_xB_y 膜を形成する。上記実施例 1-1 と異なるのは、成膜装置内のガス圧を変えて作製した点である。

タンタル（ Ta ）とホウ素（ B ）との混合ターゲット（混合比 $Ta : B = 80$ 原子% : 20 原子%）を用い、アルゴン（ Ar ）ガス雰囲気、ガス圧を $0.911 Pa$ 、 DC 電源の電力を $1.5 kW$ として、反応性スパッタリング（ DC スパッタリング）により、タンタルおよびケイ素からなる $Ta_x B_y$ 膜を $50 nm$ の膜厚で形成した。

[0039] （実施例 1-4）

上記実施例 1-1 と同様に、透明基板上に $Ta_x B_y$ 膜を形成する。上記実施例 1-1 と異なるのは、スパッタガスの種類を変えて作製した点である。タンタル（ Ta ）とホウ素（ B ）との混合ターゲット（混合比 $Ta : B = 80$ 原子% : 20 原子%）を用い、キセノン（ Xe ）ガス雰囲気、ガス圧を $0.060 Pa$ 、 DC 電源の電力を $1.5 kW$ として、反応性スパッタリング（ DC スパッタリング）により、タンタルおよびホウ素からなる $Ta_x B_y$ 膜を $50 nm$ の膜厚で形成した。

[0040] （実施例 1-5）

上記実施例 1-4 と同様に、透明基板上に $Ta_x B_y$ 膜を形成する。上記実施例 1-1 と異なるのは、成膜装置内のスパッタガスの種類とガス圧を変えて作製した点である。タンタル（ Ta ）とホウ素（ B ）との混合ターゲット（混合比 $Ta : B = 80$ 原子% : 20 原子%）を用い、キセノン（ Xe ）ガス雰囲気、ガス圧を $0.193 Pa$ 、 DC 電源の電力を $1.5 kW$ として、反応性スパッタリング（ DC スパッタリング）により、タンタルおよびホウ素からなる $Ta_x B_y$ 膜を $50 nm$ の膜厚で形成した。

[0041] 次に、実施例 1-1 ～実施例 1-5 および比較例 1 の相対密度 d を求めた。

（1） XRR （ X 線反射率）法を用いて、 $Ta_x B_y$ 膜の実密度（ g/cm^3 ）を算出した。 X 線を試料表面に極浅い角度で入射させ、その入射角対鏡面方向に反射した X 線強度プロファイルを測定する。この測定で得られた結果をシミュレーション結果と比較し、シミュレーションパラメータを最適化することによって、 XRR 算出密度（実密度） d_1 を求めた。

(2) 文献値より、理論密度 d_2 を算出する。 Ta_xB_y 膜は、 Ta を 33 原子% よりも多く含有している場合、 TaB_2 ($Ta : B = 33 : 67$) と Ta との混合体であると仮定する。また、逆に Ta_xB_y 膜が、 Ta を 33 原子% 未満含有している場合、 TaB_2 ($Ta : B = 33 : 67$) と B との混合体であると仮定する。計算に用いた文献値を表 1 に記載する。

ここで、 Ta_xB_y 膜の実際の組成を求める分析方法は、XPS (X線光電子分光法)、AES (原子発光分析法)、RBS (ラザフォード後方散乱分析法) を用いる。いずれの場合でも、XRF (蛍光X線分析) や ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析法) の分析値により補正する必要がある。XRF や ICP-MS で補正する材料は、理論密度の計算で用いた安定に存在する合金組成、 TaB_2 ($Ta : B = 33 : 67$) を用いる。以下の実施例においても同様である。上記分析により得られた Ta_xB_y 膜の組成から、 Ta と TaB_2 の重量混合比および堆積混合比を算出し、さらに表 1 の数値を用いて Ta_xB_y 膜の理論密度を算出した。

(3) 相対密度 $d = (XRR \text{ 算出密度 } d_1 / \text{理論密度 } d_2) \times 100$ を求めた。表 2 に、XRR 算出密度 (実密度) d_1 、理論密度 d_2 および相対密度 d を示す。

[0042] [表1]

混合物質	原子量	密度[g/cm ³]
TaB ₂	202.57	11.15
Ta	180.95	16.60
B	10.81	2.34

[0043] [表2]

膜材料 Ta _x B _y	膜組成 [at%]		重量混合比 [wt%]		体積混合比 [vol%]		理論密度 d ₂ [g/cm ³]	XRR 算出密度 d ₁ [g/cm ³]	相対密度 d [%]
	Ta	B	Ta	TaB ₂	Ta	TaB ₂			
実施例 1-1	80	20	86.2	13.8	80.8	19.2	15.55	14.85	95.5
実施例 1-2	80	20	86.2	13.8	80.8	19.2	15.55	14.78	95.1
実施例 1-3	80	20	86.2	13.8	80.8	19.2	15.55	14.44	92.9
実施例 1-4	80	20	86.2	13.8	80.8	19.2	15.55	15.22	97.8
実施例 1-5	80	20	86.2	13.8	80.8	19.2	15.55	13.77	88.5
比較例 1	80	20	86.2	13.8	80.8	19.2	15.55	12.37	79.6

[0044] (実施例 2 : Ta_xN_y 膜)

次に、薄膜が Ta_xN_y の場合の実施例および比較例について説明する。

(実施例 2-1)

透明基板上に、 Ta ターゲットを用い、キセノン (Xe) と窒素 (N_2) の混合ガス雰囲気 (ガス流量比 $Xe : N_2 = 71 : 29$) で、ガス圧を $0.076 Pa$ 、 DC 電源の電力を $1.5 kW$ として、反応性スパッタリング (DC スパッタリング) により、 Ta_xN_y 膜を $50 nm$ の膜厚で形成した。

[0045] (実施例 2-2)

上記実施例 2-1 と同様に、透明基板上に Ta_xN_y 膜を形成する。上記実施例 2-1 と異なるのはキセノンガスと窒素ガスの流量比を変化させて作製した点である。 Ta ターゲットを用い、キセノン (Xe) と窒素 (N_2) の混合ガス雰囲気 (ガス流量比 $Xe : N_2 = 55 : 45$) で、ガス圧を $0.076 Pa$ 、 DC 電源の電力を $1.5 kW$ として、反応性スパッタリング (DC スパッタリング) により、 Ta_xN_y 膜を $50 nm$ の膜厚で形成した。

[0046] (実施例 2-3)

上記実施例 2-1 と同様に、透明基板上に Ta_xN_y 膜を形成する。上記実施例 2-1 と異なるのはキセノンガスと窒素ガスの流量比を変化させて作製した点である。 Ta ターゲットを用い、キセノン (Xe) と窒素 (N_2) の混合ガス雰囲気 (ガス流量比 $Xe : N_2 = 44 : 56$) で、ガス圧を $0.075 Pa$ 、 DC 電源の電力を $1.5 kW$ として、反応性スパッタリング (DC スパッタリング) により、 Ta_xN_y 膜を $50 nm$ の膜厚で形成した。

[0047] (比較例 2-1 Ta_xN_y 膜)

上記実施例 2-1 と同様に、透明基板上に Ta_xN_y 膜を形成する。上記実施例 2-1 と異なるのはキセノンガスと窒素ガスの流量比を変化させて作製した点である。 Ta ターゲットを用い、キセノン (Xe) と窒素 (N_2) の混合ガス雰囲気 (ガス流量比 $Xe : N_2 = 38 : 62$) で、ガス圧を $0.075 Pa$ 、 DC 電源の電力を $1.5 kW$ として、反応性スパッタリング (DC スパッタリング) により、 Ta_xN_y 膜を $50 nm$ の膜厚で形成した。

[0048] (比較例 2-2 Ta 膜)

上記実施例 2-1 とは異なり、スパッタガスを希ガス（キセノンガス）のみとし、透明基板上に Ta 膜を形成したものである。Ta ターゲットを用い、キセノン（Xe）ガス雰囲気、ガス圧を 0.075 Pa、DC 電源の電力を 1.5 kW として、反応性スパッタリング（DC スパッタリング）により、Ta 膜を 50 nm の膜厚で形成した。

[0049] 上記実施例 1 と同様にして、上記実施例 2-1 ～実施例 2-3 および比較例 2-1、比較例 2-2 の相対密度 d を求めた。

(1) XRR（X 線反射率）法を用いて、 Ta_xN_y 膜の XRR 算出密度（実密度） d_1 を求めた。

(2) 文献値より理論密度 d_2 を算出した。 Ta_xN_y 膜は、Ta が 50 原子 % 未満含有している場合、Ta₂N（Ta : N = 1 : 1）と Ta との混合体であると仮定する。計算に用いた文献値を表 3 に記載する。

実施例 1 の場合と同様にして分析により得られた Ta_xN_y 膜の組成から、Ta と Ta₂N の重量混合比および体積混合比を算出し、さらに表 3 の数値を用いて Ta_xN_y 膜の理論密度を算出した。

(3) 相対密度 $d = (XRR \text{ 算出密度 } d_1 / \text{理論密度 } d_2) \times 100$ を求めた。表 4 にその算出結果を示す。

[0050] [表 3]

混合物質	原子量	密度[g/cm ³]
Ta ₂ N	194.96	16.30
Ta	180.95	16.60

[0051] [表 4]

膜材料 Ta_xN_y	膜組成 [at%]		重量混合比 [wt%]		体積混合比 [vol%]		理論密度 d_2 [g/cm ³]	XRR 算出密度 d_1 [g/cm ³]	相対密度 d [%]
	Ta	N	Ta	Ta ₂ N	Ta	Ta ₂ N			
実施例 2-1	85	15	81.3	18.7	81.0	19.0	16.54	15.56	94.0
実施例 2-2	77	23	68.1	31.9	67.7	32.3	16.50	14.77	89.5
実施例 2-3	70	30	55.3	44.7	54.8	45.2	16.46	13.78	83.7
比較例 2-1	63	37	39.5	60.5	39.1	60.9	16.42	13.38	81.5
比較例 2-2	100	0	100	0	100	0	16.60	12.38	71.6

[0052] (実施例 3 : Mo_xSi_y 膜)

次に、薄膜が Mo_xSi_y 膜の場合の実施例および比較例についてそれぞれ説明する。

(実施例 3-1)

透明基板上に、モリブデン (Mo) とケイ素 (Si) との混合ターゲット (混合比 $\text{Mo} : \text{Si} = 21.3$ 原子% : 78.7 原子%) を用い、アルゴン (Ar) ガス雰囲気、ガス圧を 0.206 Pa 、DC 電源の電力を 2.0 kW として、反応性スパッタリング (DC スパッタリング) により、モリブデンおよびケイ素からなる Mo_xSi_y 膜を 50 nm の膜厚で形成した。

[0053] (実施例 3-2)

上記実施例 3-1 とは異なり、スパッタガスにアルゴン (Ar) とメタン (CH_4) の混合ガスを使用し、透明基板上に Mo_xSi_y 膜を形成したものである。アルゴン (Ar) とメタン (CH_4) との混合ガス雰囲気 (ガス流量比 $\text{Ar} : \text{CH}_4 = 92 : 8$) で、ガス圧 0.203 Pa 、DC 電源の電力を 2.0 kW として、反応性スパッタリング (DC スパッタリング) により、モリブデンおよびケイ素からなる Mo_xSi_y 膜を 50 nm の膜厚で形成した。

[0054] (比較例 3 : Mo_xSi_y 膜)

上記実施例 3-1 と同様に、透明基板上に Mo_xSi_y 膜を形成する。上記実施例 3-1 と異なるのは、成膜装置内のガス圧を変えて作製した点である。アルゴン (Ar) ガス雰囲気、ガス圧 0.484 Pa 、DC 電源の電力を 2.0 kW として、反応性スパッタリング (DC スパッタリング) により、モリブデンおよびケイ素からなる Mo_xSi_y 膜を 50 nm の膜厚で形成した。

[0055] (実施例 3-3)

実施例 3-1 と同様に、透明基板上に Mo_xSi_y 膜を形成する。実施例 3-1 と異なるのは、使用するスパッタターゲットを変えて作製した点である。モリブデン (Mo) とケイ素 (Si) との混合ターゲット (混合比 $\text{Mo} : \text{Si} = 33$ 原子% : 67 原子%) を用い、アルゴン (Ar) ガス雰囲気、

ガス圧を 0.206 Pa 、DC電源の電力を 2.0 kW として、反応性スパッタリング（DCスパッタリング）により、モリブデンおよびケイ素からなる Mo_xSi_y 膜を 50 nm の膜厚で形成した。

[0056] （実施例3-4）

実施例3-1と同様に、透明基板上に Mo_xSi_y 膜を形成する。実施例3-1と異なるのは、使用するスパッタターゲットを変えて作製した点である。モリブデン（Mo）とケイ素（Si）との混合ターゲット（混合比 $\text{Mo}:\text{Si}=4\text{ 原子}\%:96\text{ 原子}\%$ ）を用い、アルゴン（Ar）ガス雰囲気、ガス圧を 0.206 Pa 、DC電源の電力を 2.0 kW として、反応性スパッタリング（DCスパッタリング）により、モリブデンおよびケイ素からなる Mo_xSi_y 膜を 50 nm の膜厚で形成した。

[0057] 次に、上記実施例3-1～実施例3-4および比較例3の相対密度 d を求めた。

（1）XRR法を用いて、 Mo_xSi_y 膜のXRR算出密度（実密度） d_1 を求めた。

（2）文献値より、理論密度 d_2 を求めた。 Mo_xSi_y 膜は、Moが33原子%以下の場合、 MoSi_2 （ $\text{Mo}:\text{Si}=33:67$ ）とSiとの混合体であると仮定する。また、逆に Mo_xSi_y 膜が、Moを33原子%よりも多く含有している場合、 MoSi_2 とMoとの混合体であると仮定する。計算に用いた文献値を表5に記載する。実施例1の場合と同様にして分析により得られた Mo_xSi_y 膜の組成から、 MoSi_2 とSiの重量混合比および堆積混合比を算出し、さらに表5の数値を用いて Mo_xSi_y 膜の理論密度を算出した。

（3）相対密度 $d = (\text{XRR算出密度 } d_1 / \text{理論密度 } d_2) \times 100$ を求めた。表6にその算出結果を示す。

[0058]

[表5]

混合物質	原子量	密度[g/cm ³]
MoSi ₂	152.13	6.31
Si	28.09	2.33
Mo	95.95	10.28

[0059] [表6]

膜材料 Mo _x Si _y	膜組成 [at%]		重量混合比 [wt%]		体積混合比 [vol%]		理論密度 d2	XRR 算出密度 d1	相対密度 d
	Mo	Si	MoSi ₂	Si	MoSi ₂	Si	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[%]
実施例 3-1	21.3	78.7	88.6	11.4	74.2	25.8	5.28	5.11	96.7
実施例 3-2	21.3	78.7	88.6	11.4	74.2	25.8	5.28	5.16	97.6
実施例 3-3	33	67	100	0	100	0	6.31	5.96	94.5
実施例 3-4	4	96	20.5	79.5	8.7	91.3	2.68	2.60	97.0
比較例 3	21.3	78.7	88.6	11.4	74.2	25.8	5.28	4.91	93.0

[0060] (実施例 4 : T a_x S i_y 膜)

次に、薄膜が T a_x S i_y 膜の場合の実施例および比較例についてそれぞれ説明する。

(実施例 4-1)

透明基板上に、タンタル (T a) とケイ素 (S i) との混合ターゲット (混合比 T a : S i = 33 原子% : 67 原子%) を用い、アルゴン (A r) ガス雰囲気、ガス圧 0.206 Pa、DC 電源の電力を 1.5 kW として、反応性スパッタリング (DC スパッタリング) により、タンタルおよびケイ素からなる T a_x S i_y 膜を 50 nm の膜厚で形成した。

[0061] (比較例 4)

実施例 4-1 と同様に、透明基板上に T a_x S i_y 膜を形成する。上記実施例 4-1 と異なるのは、成膜装置内のガス圧を変えて作製した点である。タンタル (T a) とケイ素 (S i) との混合ターゲット (混合比 T a : S i = 33 原子% : 67 原子%) を用い、アルゴン (A r) ガス雰囲気、ガス圧を 0.484 Pa、DC 電源の電力を 1.5 kW として、反応性スパッタリング (DC スパッタリング) により、タンタルおよびケイ素からなる T a S i 膜を 50 nm の膜厚で形成した。

[0062] 次に、実施例 4－1 および比較例 4 の相対密度 d を求めた。

(1) XRR法を用いて、 Ta_xSi_y 膜のXRR算出密度（実密度） d_1 を求めた。

(2) 文献値より、理論密度 d_2 を求めた。 Ta_xSi_y 膜は、 Ta が33原子%以下の場合、 $TaSi$ ($Ta:Si=33:67$) と Si との混合体であると仮定する。また、逆に Ta_xSi_y 膜が、 Ta を33原子%よりも多く含有している場合、 $TaSi_2$ と Ta との混合体であると仮定する。計算に用いた文献値を表7に記載する。

実施例1の場合と同様にして分析により得られた Ta_xSi_y 膜の組成から、 $TaSi_2$ と Si の重量混合比および堆積混合比を算出し、さらに表7の数値を用いて Ta_xSi_y 膜の理論密度を算出した。

(3) 相対密度 $d = (XRR \text{ 算出密度 } d_1 / \text{理論密度 } d_2) \times 100$ を求めた。表8にその算出結果を示す。

[0063] [表7]

混合物質	原子量	密度[g/cm ³]
TaSi ₂	237.11	9.14
Si	28.09	2.33
Ta	180.95	16.60

[0064] [表8]

膜材料 Ta_xSi_y	膜組成 [at%]		重量混合比 [wt%]		体積混合比 [vol%]		理論密度 d_2 [g/cm ³]	XRR 算出密度 d_1 [g/cm ³]	相対密度 d [%]
	Ta	Si	TaSi ₂	Si	TaSi ₂	Si			
実施例 4－1	33	67	100	0	100	0	9.14	8.73	95.5
比較例 4	33	67	100	0	100	0	9.14	8.41	92.0

[0065] (遮光膜の緻密性評価)

上記実施例および比較例で作製したマスクブランクに対して、ArFエキシマレーザを総照射量 30 kJ/cm^2 となるように連続照射し、照射後の薄膜表面の変質層の厚さを、それぞれ測定した。照射量 30 kJ/cm^2 (エネルギー密度は約 25 mJ/cm^2) というのは、転写用マスクを用いてウェハ100,000枚分のレジストに対して露光を行ったことに相当し、通常の

フォトマスクの使用頻度でほぼ3か月使用したことに相当する。

ここで、ArFエキシマレーザ照射によるパターン寸法変化は、薄膜にArFエキシマレーザ照射を行い、断面をTEM（透過型電子顕微鏡）により観察し、表面の変質層の厚さをパターン寸法変化とみなした。以下にその根拠を述べる。表面の変質は、酸化が主な原因であるため、膜厚の増加と変質層部分の遮光性低下を伴う。薄膜の膜厚増加は、パターン側壁のパターン寸法変化に対応し、遮光性低下は、露光における実質的なパターン寸法の変化とみなす。従って、変質層の厚さは、露光に影響するパターン寸法の変化と等価であると考ええる。

なお、変質層の厚さが2.0nm以下であるということは、ハーフピッチ45nm未満におけるフォトリソグラフィにおいて、マスクの寸法均一性が2.4nm以下の要求を満足すると言える。表9に、各実施例および比較例における相対密度と変質層の厚さを示す。

[0066] [表9]

	膜材料	膜組成[at%]					相対密度 [%]	変質層厚さ [nm]
		Ta	B	N	Mo	Si		
実施例1-1	Ta _x B _y	80	20	0	0	0	95.5	0.5
実施例1-2	Ta _x B _y	80	20	0	0	0	95.1	0.5
実施例1-3	Ta _x B _y	80	20	0	0	0	92.9	1.0
実施例1-4	Ta _x B _y	80	20	0	0	0	97.8	0.5
実施例1-5	Ta _x B _y	80	20	0	0	0	88.5	2.0
比較例1	Ta _x B _y	80	20	0	0	0	79.6	3.0
実施例2-1	Ta _x N _y	85	0	15	0	0	94.0	0.5
実施例2-2	Ta _x N _y	77	0	23	0	0	89.5	1.0
実施例2-3	Ta _x N _y	70	0	30	0	0	83.7	2.0
比較例2-1	Ta _x N _y	63	0	37	0	0	81.5	2.5
比較例2-2	Ta _x N _y	100	0	0	0	0	71.6	2.5
実施例3-1	Mo _x Si _y	0	0	0	21.3	78.7	96.7	1.5
実施例3-2	Mo _x Si _y	0	0	0	21.3	78.7	97.6	1.0
実施例3-3	Mo _x Si _y	0	0	0	33	67	94.5	2.0
実施例3-4	Mo _x Si _y	0	0	0	4	96	97.0	1.0
比較例3	Mo _x Si _y	0	0	0	21.3	78.7	93.0	6.0
実施例4-1	Ta _x Si _y	33	0	0	0	67	95.5	1.5
比較例4	Ta _x Si _y	33	0	0	0	67	92.0	3.5

[0067] (評価: Ta_xB_y膜)

タンタルを主成分とする Ta_xB_y 膜においては、比較例1では、相対密度 d が79.6%の時、変質層の厚さは3.0nmであるのに対し、実施例1-1~実施例1-5の結果の中で相対密度 d が最も低い88.5%（実施例1-5）であっても、変質層の厚さは、2.0nmであった。

[0068]（評価： Ta_xN_y 膜）

Ta_xN_y 膜においては、比較例2-1では、相対密度 d が81.5%の時、変質層の厚さは2.5nmであるのに対し、実施例2-1~実施例2-3の結果の中で、相対密度 d が最も低い83.7%でも、変質層の厚さは、2.0nmであった。また、窒化させない Ta 膜（比較例2-2）であっても、相対密度71.6%と低ければ、変質層の厚さは、2.5nmとなってしまうことがわかる。

[0069]（評価： Mo_xSi_y 膜）

Mo_xSi_y 膜においては、比較例3では、相対密度 d が93.0%の時、変質層の厚さは6.0nmになってしまっている。これに対し、実施例3-1~実施例3-4の中で、相対密度 d が最も低い94.5%でも、変質層の厚さは、2.0nmであった。また、実施例3-1~実施例3-4の結果をみると明らかなように、変質層ができる厚さは、膜組成よりも相対密度 d に大きく依存することがわかる。

[0070]（評価： Ta_xSi_y 膜）

Ta_xSi_y 膜においては、比較例4では、相対密度 d が92.0%の時、変質層の厚さは3.5nmであるのに対し、実施例4-1に示すように、相対密度95.5%の時、変質層の厚さは、1.5nmであった。実施例3-1~実施例3-4との対比でも明らかなように、ケイ素を含有する薄膜の場合、変質層ができる厚さは、含有する遷移金属の種類よりも相対密度 d に大きく依存することがわかる。

[0071] 上記の結果から、タンタル（ Ta ）を主成分とする TaB あるいは TaN からなる薄膜の場合、相対密度が83%よりも大きくする（より好ましくは84%以上）ことにより、変質層の厚さを2.0nm以下にすることができ

る。すなわち、このような薄膜は、現在広く使用されているA r Fエキシマレーザが適用される露光光の照射に対して、耐久性があることがわかる。これにより長い寿命を得ることができ、高い信頼性を得ることができる。

[0072] 一方、M o S iあるいはT a S iからなる薄膜の場合、相対密度が94%よりも大きくする（より好ましくは95%以上）ことにより、変質層の厚さを2.0nm以下にすることができる。すなわち、このような薄膜もA r Fエキシマレーザが適用される露光光の照射に対して、耐久性があることがわかる。

[0073] 上記実施例では、タンタル（T a）を主成分とする薄膜として、T a BとT a Nの場合について説明したが、これに限られず、薄膜は、主成分であるタンタル（T a）と、ホウ素（B）、炭素（C）、窒素（N）、および酸素（O）から選ばれる一の元素とからなる二元系材料で構成されていてもよく、同様に、相対密度83%よりも大きい（より好ましくは84%以上）場合において高い膜緻密性が得られるので、露光光に対する耐光性を有し、マスク寸法変化を小さくすることができる。例えば、薄膜がT a_xO_y膜の場合においては、T aとT a₂O₅、との混合体として仮定して、各文献値を基に実施例1と同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜がT a_xC_y膜の場合においては、T a CとT aまたはCとの混合体として仮定して、各文献値を基に実施例1と同様の手法で理論密度を算出するとよい。

[0074] また、薄膜は、主成分であるタンタル（T a）と、ホウ素（B）、炭素（C）、窒素（N）、および酸素（O）から選ばれる二以上の元素とからなる三元系以上の材料で構成されていてもよく、同様の効果を得ることができる。このときの理論密度d₂の算出方法としては、例えば、薄膜がT a_xO_yN_z膜の場合においては、T a、T a N、およびT a₂O₅から選ばれる2以上の混合体であると仮定して、各文献値を基に実施例1と同様の手法で算出するとよい。例えば、薄膜がT a_xB_yN_z膜の場合においては、T a、B、T a B₂、およびT a Nから選ばれる2以上の混合体であると仮定して、各文献値を基に実施例1と同様の手法で理論密度を算出するとよい。

- [0075] 例えば、薄膜が $Ta_xC_yN_z$ 膜の場合においては、 Ta 、 C 、 TaC 、および TaN から選ばれる2以上の混合体であると仮定して、各文献値を基に実施例1と同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $Ta_xB_yO_z$ 膜の場合においては、 Ta 、 B 、 TaB_2 、および Ta_2O_5 から選ばれる2以上の混合体であると仮定して、各文献値を基に実施例1と同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $Ta_xC_yO_z$ 膜の場合においては、 Ta 、 C 、 TaC 、および Ta_2O_5 から選ばれる2以上の混合体であると仮定して、各文献値を基に実施例1と同様の手法で理論密度を算出するとよい。
- [0076] 例えば、薄膜が $Ta_wC_xO_yN_z$ 膜の場合においては、 Ta 、 C 、 TaC 、 Ta_2O_5 、および TaN から選ばれる3以上の混合体であると仮定して、各文献値を基に実施例1と同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $Ta_wB_xO_yN_z$ 膜の場合においては、 Ta 、 B 、 TaB_2 、 Ta_2O_5 、および TaN から選ばれる3以上の混合体であると仮定して、各文献値を基に実施例1と同様の手法で理論密度を算出するとよい。
- [0077] 遷移金属を含む材料からなる薄膜として、 $MoSi$ および $TaSi$ について説明したが、これ以外にも、ケイ素（ Si ）と、チタン（ Ti ）、バナジウム（ V ）、ニオブ（ Nb ）、ジルコニウム（ Zr ）、ルテニウム（ Ru ）、ロジウム（ Rh ）、クロム（ Cr ）、ニッケル（ Ni ）、ハフニウム（ Hf ）およびタングステン（ W ）から選ばれる一つの遷移金属の二元系材料で構成されていてもよく、同様に、相対密度94%よりも大きい（より好ましくは95%以上）場合において高い膜緻密性が得られるので、露光光に対する耐光性を有し、マスク寸法変化を小さくすることができる。このときの理論密度 d_2 の算出方法としては、例えば、薄膜が Zr_xSi_y 膜の場合においては、 Zr 、 Si 、および $ZrSi_2$ から選ばれる2以上の混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で算出するとよい。例えば、薄膜が W_xSi_y 膜の場合においては、 W 、 Si 、および WSi_2 から選ばれる2以上の混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出すると

よい。例えば、薄膜が Ti_xSi_y 膜の場合においては、 Ti 、 Si 、および $TiSi_2$ から選ばれる2以上の混合体であると仮定して、各文献値を基に実施例1と同様の手法で理論密度を算出するとよい。

[0078] 例えば、薄膜が Cr_xSi_y 膜の場合においては、 Cr 、 Si 、および $CrSi_2$ から選ばれる2以上の混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が Nb_xSi_y 膜の場合においては、 Nb 、 Si 、および $NbSi_2$ から選ばれる2以上の混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が Hf_xSi_y 膜の場合においては、 Hf 、 Si 、および $HfSi_2$ から選ばれる2以上の混合体であると仮定して、各文献値を基に実施例1と同様の手法で理論密度を算出するとよい。

[0079] 例えば、薄膜が V_xSi_y 膜の場合においては、 V 、 Si 、および VSi_2 から選ばれる2以上の混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が Ru_xSi_y 膜の場合においては、 Ru 、 Si 、および $RuSi_2$ から選ばれる2以上の混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が Ni_xSi_y 膜の場合においては、 Ni 、 Si 、および $NiSi_2$ から選ばれる2以上の混合体であると仮定して、各文献値を基に実施例1と同様の手法で理論密度を算出するとよい。

[0080] また、薄膜は、ケイ素(Si)と、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、ジルコニウム(Zr)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、ハフニウム(Hf)、モリブデン(Mo)、タンタル(Ta)およびタングステン(W)から選ばれる2以上の遷移金属とから構成されていてもよく、同様の効果を得ることができる。この場合、上記に列挙した遷移金属シリサイドから選択して仮定し、各文献値を基に実施例1と同様の手法で理論密度を算出するとよい。

[0081] さらに、遷移金属を含む材料からなる薄膜として、ケイ素(Si)と、チタン(Ti)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、ジルコニウム(Zr)

、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、ハフニウム（Hf）およびタングステン（W）から選ばれる一以上の遷移金属に加え、さらに、炭素（C）、窒素（N）および酸素（O）から選ばれる一以上の元素とからなる三元系以上の材料で構成されていてもよく、同様の効果を得ることができる。このときの理論密度 d_2 の算出方法としては、例えば、薄膜が $Mo_x Si_y O_z$ 膜の場合においては、Mo、Si、 $MoSi_2$ 、 MoO_3 、および SiO_2 から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で算出するとよい。例えば、薄膜が $Mo_x Si_y N_z$ 膜の場合においては、Mo、Si、 $MoSi_2$ 、 MoN 、および Si_3N_4 から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $Mo_w Si_x O_y N_z$ 膜の場合においては、Mo、Si、 $MoSi_2$ 、 MoN 、 Si_3N_4 、 MoO_3 、および SiO_2 から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。

[0082] 例えば、薄膜が $Mo_x Si_y C_z$ 膜の場合においては、Mo、Si、C、 $MoSi_2$ 、 Mo_2C 、および SiC から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $Mo_w Si_x C_y N_z$ 膜の場合においては、Mo、Si、C、 $MoSi_2$ 、 MoN 、 Si_3N_4 、 Mo_2C 、および SiC から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $Mo_v Si_w O_x C_y N_z$ 膜の場合においては、Mo、Si、C、 $MoSi_2$ 、 MoO_3 、 SiO_2 、 MoN 、 Si_3N_4 、 Mo_2C 、および SiC から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。

[0083] さらに、例えば、薄膜が $Zr_x Si_y O_z$ 膜の場合においては、Zr、Si、 $ZrSi_2$ 、 ZrO_2 、および SiO_2 から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $Zr_x Si_y N_z$ 膜の場合においては、Zr、Si、 $ZrSi_2$ 、 ZrN 、および Si_3N_4 から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法

で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $Zr_w Si_x O_y N_z$ 膜の場合においては、 Zr 、 Si 、 $ZrSi_2$ 、 ZrN 、 Si_3N_4 、 ZrO_2 、および SiO_2 から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。

[0084] 例えば、薄膜が $Zr_x Si_y C_z$ 膜の場合においては、 Zr 、 Si 、 C 、 $ZrSi_2$ 、 ZrC 、および SiC から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $Zr_w Si_x C_y N_z$ 膜の場合においては、 Zr 、 Si 、 C 、 $ZrSi_2$ 、 ZrN 、 Si_3N_4 、 ZrC 、および SiC から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $Zr_v Si_w O_x C_y N_z$ 膜の場合においては、 Zr 、 Si 、 C 、 $ZrSi_2$ 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 ZrN 、 Si_3N_4 、 ZrC 、および SiC から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。

[0085] さらに、例えば、薄膜が $W_x Si_y O_z$ 膜の場合においては、 W 、 Si 、 WSi_2 、 WO_3 、および SiO_2 から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $W_x Si_y N_z$ 膜の場合においては、 W 、 Si 、 WSi_2 、 WN 、および Si_3N_4 から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $W_w Si_x O_y N_z$ 膜の場合においては、 W 、 Si 、 WSi_2 、 WN 、 Si_3N_4 、 WO_3 、および SiO_2 から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。

[0086] 例えば、薄膜が $W_x Si_y C_z$ 膜の場合においては、 W 、 Si 、 C 、 WSi_2 、 W_2C 、および SiC から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $W_w Si_x C_y N_z$ 膜の場合においては、 W 、 Si 、 C 、 WSi_2 、 WN 、 Si_3N_4 、 W_2C 、および SiC から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $W_v Si_w O_x C_y N_z$ 膜の場合においては、 W 、 Si 、 C 、 WSi_2 、 WO_3 、 SiO_2 、 WN 、 Si_3N_4 、 W

$_2\text{C}$ 、および SiC から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。

[0087] さらに、例えば、薄膜が $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 膜の場合においては、 Ti 、 Si 、 TiSi_2 、 TiO_2 、および SiO_2 から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ 膜の場合においては、 Ti 、 Si 、 TiSi_2 、 TiN 、および Si_3N_4 から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $\text{Ti}_w\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜の場合においては、 Ti 、 Si 、 TiSi_2 、 TiN 、 Si_3N_4 、 TiO_2 、および SiO_2 から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。

[0088] 例えば、薄膜が $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ 膜の場合においては、 Ti 、 Si 、 C 、 TiSi_2 、 TiC 、および SiC から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $\text{Ti}_w\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$ 膜の場合においては、 Ti 、 Si 、 C 、 TiSi_2 、 TiN 、 Si_3N_4 、 TiC 、および SiC から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $\text{Ti}_v\text{Si}_w\text{O}_x\text{C}_y\text{N}_z$ 膜の場合においては、 Ti 、 Si 、 C 、 TiSi_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 TiN 、 Si_3N_4 、 TiC 、および SiC から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。

[0089] さらに、例えば、薄膜が $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 膜の場合においては、 Hf 、 Si 、 HfSi_2 、 HfO_2 、および SiO_2 から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ 膜の場合においては、 Hf 、 Si 、 HfSi_2 、 HfN 、および Si_3N_4 から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $\text{Hf}_w\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜の場合においては、 Hf 、 Si 、 HfSi_2 、 HfN 、 Si_3N_4 、 HfO_2 、および SiO_2 から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理

論密度を算出するとよい。

[0090] 例えば、薄膜が $Hf_xSi_yC_z$ 膜の場合においては、 Hf 、 Si 、 C 、 $HfSi_2$ 、 HfC 、および SiC から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $Hf_wSi_xC_yN_z$ 膜の場合においては、 Hf 、 Si 、 C 、 $HfSi_2$ 、 HfN 、 Si_3N_4 、 HfC 、および SiC から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。例えば、薄膜が $Hf_vSi_wO_xC_yN_z$ 膜の場合においては、 Hf 、 Si 、 C 、 $HfSi_2$ 、 HfO_2 、 SiO_2 、 HfN 、 Si_3N_4 、 HfC 、および SiC から選ばれる混合体であると仮定して、各文献値を基に同様の手法で理論密度を算出するとよい。

[0091] なお、薄膜をスパッタリング法で成膜する際に、水素（ H ）や、ヘリウム（ He ）、アルゴン（ Ar ）、 Xe （キセノン）などの希ガスが薄膜中に混入する場合がある。これらの元素は膜中に含有される量が基本的に少ないので、これらの元素を無視して相対密度を算出しても、 ArF エキシマレーザなどの短波長光に対する耐光性の指標として問題なく使用できる。また、薄膜中に含まれるその他の金属成分以外の元素についても、その薄膜中の含有量が微小（例えば、5原子%未満）であれば、これらの元素を無視して相対密度を算出しても、 ArF エキシマレーザなどの短波長光に対する耐光性の指標として問題なく使用できる。

[0092] 上記実施例では、透明基板上に、遮光膜のみを設けたマスクブランクについて記載したが、図2に示すように、遮光膜12を、透明基板側11から遮光層13および、表面反射防止層14がこの順に積層された構造としてもよい。

また、図3に示すように、さらに、遮光膜12を、透明基板11と遮光層13の間に裏面反射防止層15を設けて3層の積層構造としてもよい。

[0093] 上記実施例では、薄膜として、遮光性を有する、 TaB 、 TaN 、 $MoSi$ 、 $TaSi$ を用いた場合について説明したが、薄膜として半透過性を有する材料（ $MoSi$ や $TaSi$ 等の金属シリサイドの酸化物、窒化物、酸窒化

物、炭化酸化物、炭化窒化物、炭化酸化窒化物等）を用いて、ハーフトーン型位相シフトマスクやエンハンサマスクあるいは、それを作製するためのマスクブランクであってもよく、本発明が良好に適用される。

[0094] (T_a系遮光膜マスクブランクの製造)

次に、T_aを主成分とする材料で遮光膜を形成するバイナリ型マスクブランクであって、遮光膜を、A_rF露光光に対する表面反射率や裏面反射率を所定値以下である特性を備える構成について説明する。

この遮光膜は、図2に示すように、透明基板11側から遮光層13と表面反射防止層14を順に積層した構造の遮光膜12となっており、遮光層13をT_{a_x}N_yで形成し、表面反射防止層14をT_{a_a}O_bで形成している。以下に、遮光膜12の製造方法について示す。

[0095] 透明基板11上に、T_aターゲットを用い、キセノン(X_e)と窒素(N₂)の混合ガス雰囲気(ガス流量比 X_e:N₂=44:56)で、ガス圧を0.075Pa、DC電源の電力を1.5kWとして、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、遮光層(T_{a_x}N_y膜 T_a:N=71原子%:29原子%)13を45nmの膜厚で形成した。この成膜条件は、実施例2-3と同じであり、膜組成も同じである。次に、遮光層13上に、T_aターゲットを用い、アルゴン(A_r)と酸素(O₂)の混合ガス雰囲気(ガス流量比 A_r:O₂=64:36)で、DC電源の電力を0.7kWとして、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、表面反射防止層(T_{a_a}O_b膜 T_a:O=42原子%:58原子%)14を13nmの膜厚で形成し、遮光層13と表面反射防止層14の積層構造の遮光膜12を有するバイナリ型マスクブランクを製造した。

[0096] このマスクブランクは、A_rF露光光に対する光学濃度が3以上、表面反射率が19.5%、裏面反射率が30.3%であり、バイナリ型マスクブランクとしては十分な光学特性を有するものであった。なお、表面反射防止層14のT_{a_a}O_b膜は、もともと酸化しているため、A_rF露光光に起因する変質層は成長しにくく、相対密度を指標に成膜条件を調整する必要性は低い

ものである。

[0097] (MoSi系遮光膜マスクブランクの製造)

次に、MoとSiを主成分とする材料で遮光膜を形成するバイナリ型マスクブランクであって、遮光膜を、ArF露光光に対する表面反射率や裏面反射率を所定値以下である特性を備える構成に説明する。

この遮光膜は、図3に示すように、透明基板11側から裏面反射防止層15、遮光層13、表面反射防止層14を順に積層した構造の遮光膜12となっており、裏面反射防止層15を $\text{Mo}_a\text{Si}_b\text{N}_c$ で、遮光層13を Mo_xSi_y で、表面反射防止層14を $\text{Mo}_o\text{Si}_f\text{O}_g\text{N}_h$ で形成している。以下に、遮光膜12の製造方法について示す。

- [0098] 透明基板11上に、モリブデン(Mo)とケイ素(Si)の混合ターゲット(Mo:Si=4原子%:96原子%)を用い、アルゴン(Ar)と窒素(N_2)とヘリウム(He)の混合ガス雰囲気(ガス流量比 Ar: N_2 :He=6:11:16)で、ガス圧を0.1Pa、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、裏面反射防止層($\text{Mo}_a\text{Si}_b\text{N}_c$ 膜 Mo:Si:N=2.3原子%:56.5原子%:41.2原子%)15を12nmの膜厚で形成した。次に、裏面反射防止層15上に、モリブデン(Mo)とケイ素(Si)の混合ターゲット(Mo:Si=21.3原子%:78.7原子%)を用い、アルゴン(Ar)とメタン(CH_4)の混合ガス雰囲気(ガス流量比 Ar: CH_4 =92:8)で、ガス圧を0.203Pa、DC電源の電力を2.0kWとして、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、遮光層(Mo_xSi_y 膜)13を31nmの膜厚で形成した。この成膜条件は、実施例3-2と同じである。次に、遮光層13上に、モリブデン(Mo)とケイ素(Si)の混合ターゲット(Mo:Si=4原子%:96原子%)を用い、アルゴン(Ar)と酸素(O_2)と窒素(N_2)とヘリウム(He)の混合ガス雰囲気(ガス流量比 Ar: O_2 : N_2 :He=6:5:11:16)で、ガス圧を0.1Pa、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、表面反射防止層14を形成した。

タリング）により、表面反射防止層（ $\text{Mo}_a\text{Si}_f\text{O}_g\text{N}_h$ 膜 $\text{Mo}:\text{Si}:\text{O}:\text{N}=2.6\text{原子}\%:57.1\text{原子}\%:15.9\text{原子}\%:24.4\text{原子}\%$ ）14を15nmの膜厚で形成し、裏面反射防止層15と遮光層13と表面反射防止層14の3層積層構造の遮光膜12を有するバイナリ型マスクブランクを製造した。

[0099] このマスクブランクは、ArF露光光に対する光学濃度が3以上、表面反射率が18.8%、裏面反射率が9.6%であり、バイナリ型のマスクブランクとしては十分な光学特性を有するものであった。なお、表面反射防止層14の $\text{Mo}_a\text{Si}_f\text{O}_g\text{N}_h$ 膜や裏面反射防止層15の $\text{Mo}_a\text{Si}_b\text{N}_c$ 膜は、Moの含有比率が低く、高酸化や高窒化されているため、ArF露光光に起因する変質層は成長しにくい。よって、相対密度を指標に成膜条件を調整する必要性は低いものである。

[0100] （Ta系転写用マスクの作製）

次に、前記のTa系遮光膜マスクブランクを用いた転写用マスクの作製について説明する。

図4（a）に示すように、遮光膜12の上にレジスト膜（電子線描画用化学増幅型レジスト PRL009：富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）23をスピコートにより塗布する。図2、図3で説明したように、遮光膜12は遮光層13、表面反射防止層14を含む。

次に、図4（b）および（c）に示すように、レジスト膜23に対して、所望のパターンを露光した後、所定の現像液で現像してレジストパターン23aを形成する。

次に、図4（d）に示すように、上記レジストパターン23aをマスクとして、遮光膜12を、表面反射防止層14に対してはフッ素系ガス（ CHF_3 等）を用いたドライエッチングを行い、遮光層13に対しては塩素ガス（ Cl_2 等）を用いたドライエッチングを行い、遮光膜パターン12aを形成する。

最後に、図4（e）に示すように、残存するレジストパターンを剥離して

転写用マスク 20 を得る。

本発明の転写マスクは、 Ta_xN_y 膜からなる遮光層の相対密度が 83.7 % であり、緻密性が高いので、ArF エキシマレーザが適用される露光光に対して、耐久性がある。従って、マスク寸法変化が小さく、寿命が長く高い信頼性を得ることができる。

[0101] (MoSi 系転写用マスクの作製)

次に、前記の MoSi 系遮光膜マスクブランクを用いた転写用マスクの作製について説明する。

図 4 (a) に示すように、遮光膜 12 の上にレジスト膜 (電子線描画用化学増幅型レジスト PRL009: 富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製) 23 をスピコートにより塗布する。

次に、図 4 (b) および (c) に示すように、レジスト膜 23 に対して、所望のパターンを露光した後、所定の現像液で現像してレジストパターン 23a を形成する。

次に、図 4 (d) に示すように、上記レジストパターン 23a をマスクとして、遮光膜 12 を、フッ素系ガス (SF_6 等) を用いたドライエッチングを行い、遮光膜パターン 12a を形成する。

最後に、図 4 (e) に示すように、残存するレジストパターンを剥離して転写用マスク 20 を得る。

本発明の転写マスクは、 Mo_xSi_y 膜からなる遮光層の相対密度が 97.6 % であり、緻密性の高いので、ArF エキシマレーザが適用される露光光に対して、耐久性がある。従って、マスク寸法変化が小さく、寿命が長く高い信頼性を得ることができる。

[0102] なお、 Ta 系遮光膜マスクブランクや Ta 系転写用マスクにおいて、表面反射防止層 14 の材料としては、前記に示したもの以外でも、たとえば、 Ta_xN_y (ただし高窒化材料)、 $Ta_xO_yN_z$ 、 $Ta_xB_yO_z$ 、 $Ta_xB_yN_z$ 、 $Ta_wB_xO_yN_z$ 、 $Ta_xC_yN_z$ 、 $Ta_xC_yO_z$ 、 $Ta_wC_xO_yN_z$ などが適用可能である。

Ta系遮光膜マスクブランクやTa系転写用マスクにおいて、上記実施例では、透明基板11側から遮光層13と表面反射防止層14を順に積層した構造の遮光膜について示している。しかし、この構成に限られるものではなく、例えば、図3に示すような、透明基板11と遮光層3との間に裏面反射防止層15をさらに設けた遮光膜の構造としてもよい。この場合の裏面反射防止層15の材料は、前記の表面反射防止層14に適用可能な材料から選ばよい。

[0103] MoSi系遮光膜マスクブランクやMoSi系転写用マスクにおいて、表面反射防止層14や裏面反射防止層15の材料としては、前記に示したもの以外でも、たとえば、 $\text{Mo}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ （ただし高窒化材料）、 $\text{Mo}_w\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Mo}_w\text{Si}_x\text{B}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Mo}_w\text{Si}_x\text{B}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Mo}_v\text{Si}_w\text{B}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Mo}_w\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Mo}_w\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Mo}_v\text{Si}_w\text{C}_x\text{O}_y\text{N}_z$ などが適用可能である。

MoSi系遮光膜マスクブランクやMoSi系転写用マスクにおいて、上記実施例では、透明基板11側から裏面反射防止層15と遮光層13と表面反射防止層14を順に積層した構造の遮光膜について示した。しかし、この構成に限られるものではなく、例えば、図2に示すような、裏面反射防止層15を設けない遮光膜の構造としてもよい。ただし、この場合の遮光層13の材料は、窒素を含有する材料、たとえば、 $\text{Mo}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Mo}_w\text{Si}_x\text{B}_y\text{N}_z$ 、 $\text{Mo}_w\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$ などを適用することが好ましい。

[0104]（薄膜の緻密性評価方法）

本発明の薄膜の緻密性評価方法は、透明基板上に薄膜を有するマスクブランクの、薄膜の緻密性を評価する方法であって、薄膜の実密度を d_1 とし、薄膜の材料組成から算出される理論密度を d_2 とし、実密度 d_1 と理論密度 d_2 とから、 d （相対密度）＝ $(d_1/d_2) \times 100$ を算出して、該相対密度 d により薄膜の緻密性を評価することを特徴とするものである。

なお、薄膜の実密度は、XRR法によって算出したXRR算出密度を適用することが望ましい。

本発明の相対密度 d を用いることにより、薄膜組成に左右されることなく、膜の緻密性を定量的に評価することができ、生産管理や信頼性向上を図る上で非常に有効である。

符号の説明

- [0105] 1 1 透明基板
1 2 薄膜（遮光膜）
1 2 a 遮光膜パターン
1 3 遮光層
1 4 表面反射防止層
1 5 裏面反射防止層
2 0 転写用マスク
2 3 レジスト膜
2 3 a レジストパターン

請求の範囲

- [請求項1] A r F 露光光が適用される転写用マスクを作製するために用いられ、透明基板上に転写パターンを形成するための薄膜を有するマスクブランクであって、
前記薄膜は、タンタル（T a）を主成分とする材料からなり、
かつ、
前記薄膜の実密度を d_1 とし、前記薄膜の膜組成から算出される理論密度を d_2 としたとき、
$$d = (d_1 / d_2) \times 100$$

で表される前記薄膜の相対密度 d が、83%よりも大きいことを特徴とするマスクブランク。
- [請求項2] 前記薄膜は、主成分であるタンタル（T a）と、
ホウ素（B）、炭素（C）、窒素（N）、酸素（O）から選ばれる一以上の元素とからなる材料で構成されることを特徴とする請求項1に記載のマスクブランク。
- [請求項3] A r F 露光光が適用される転写用マスクを作製するために用いられ、透明基板上に転写パターンを形成するための薄膜を有するマスクブランクであって、
前記薄膜は、ケイ素（S i）と遷移金属を主成分とする材料からなり、
かつ、
前記薄膜の実密度を d_1 とし、
前記薄膜の膜組成から算出される理論密度を d_2 としたとき、
$$d = (d_1 / d_2) \times 100$$

で表される前記薄膜の相対密度 d が、94%よりも大きいことを特徴とするマスクブランク。
- [請求項4] 前記薄膜は、ケイ素（S i）と、
チタン（T i）、バナジウム（V）、ニオブ（N b）、モリブデン（

Mo)、ジルコニウム(Zr)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)およびタングステン(W)から選ばれる一以上の遷移金属とから構成されることを特徴とする請求項3に記載のマスクブランク。

[請求項5] 前記薄膜の実密度 d_1 は、XRR法により算出されるXRR算出密度であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載のマスクブランク。

[請求項6] 前記薄膜は、露光光を遮光する遮光膜であり、
該遮光膜は、前記透明基板側から遮光層および表面反射防止層がこの順に積層された構造であることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載のマスクブランク。

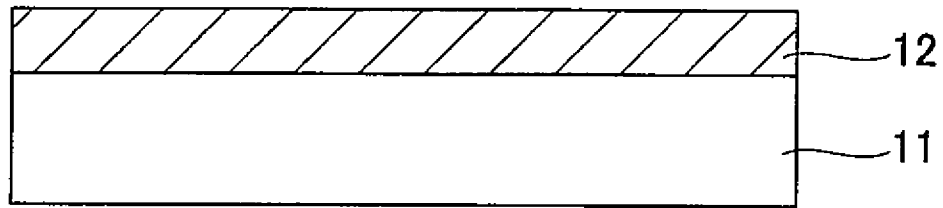
[請求項7] 前記遮光膜は、前記透明基板と前記遮光層との間に裏面反射防止層を備えていることを特徴とする請求項6に記載のマスクブランク。

[請求項8] 請求項1から7のいずれか1項に記載のマスクブランクの前記薄膜に転写パターンが形成されていることを特徴とする転写用マスク。

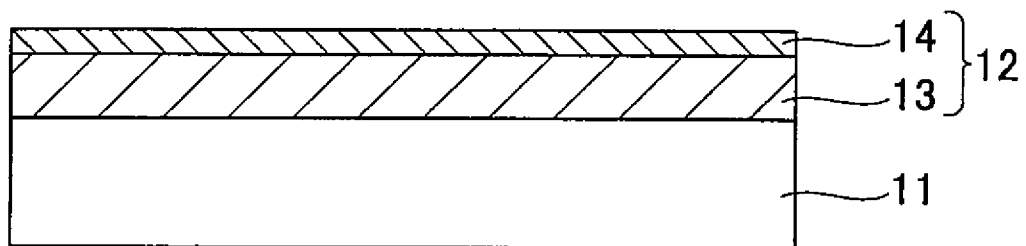
[請求項9] 透明基板上に薄膜を有するマスクブランクの、前記薄膜の緻密性を評価する方法であって、
前記薄膜の実密度を d_1 とし、
前記薄膜の材料組成から算出される理論密度を d_2 とし、
前記実密度 d_1 と前記理論密度 d_2 とから、相対密度 d を
$$d = (d_1 / d_2) \times 100$$
により算出して、該相対密度 d により薄膜の緻密性を評価することを特徴とする膜緻密性評価方法。

[請求項10] 前記薄膜の実密度 d_1 は、XRR法により算出されるXRR算出密度であることを特徴とする請求項9に記載の膜緻密性評価方法。

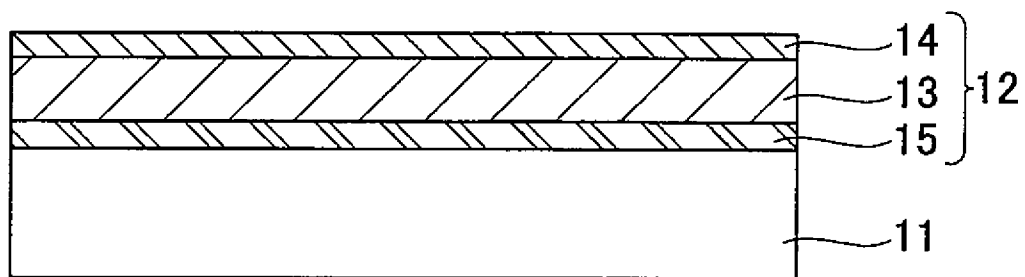
[図1]



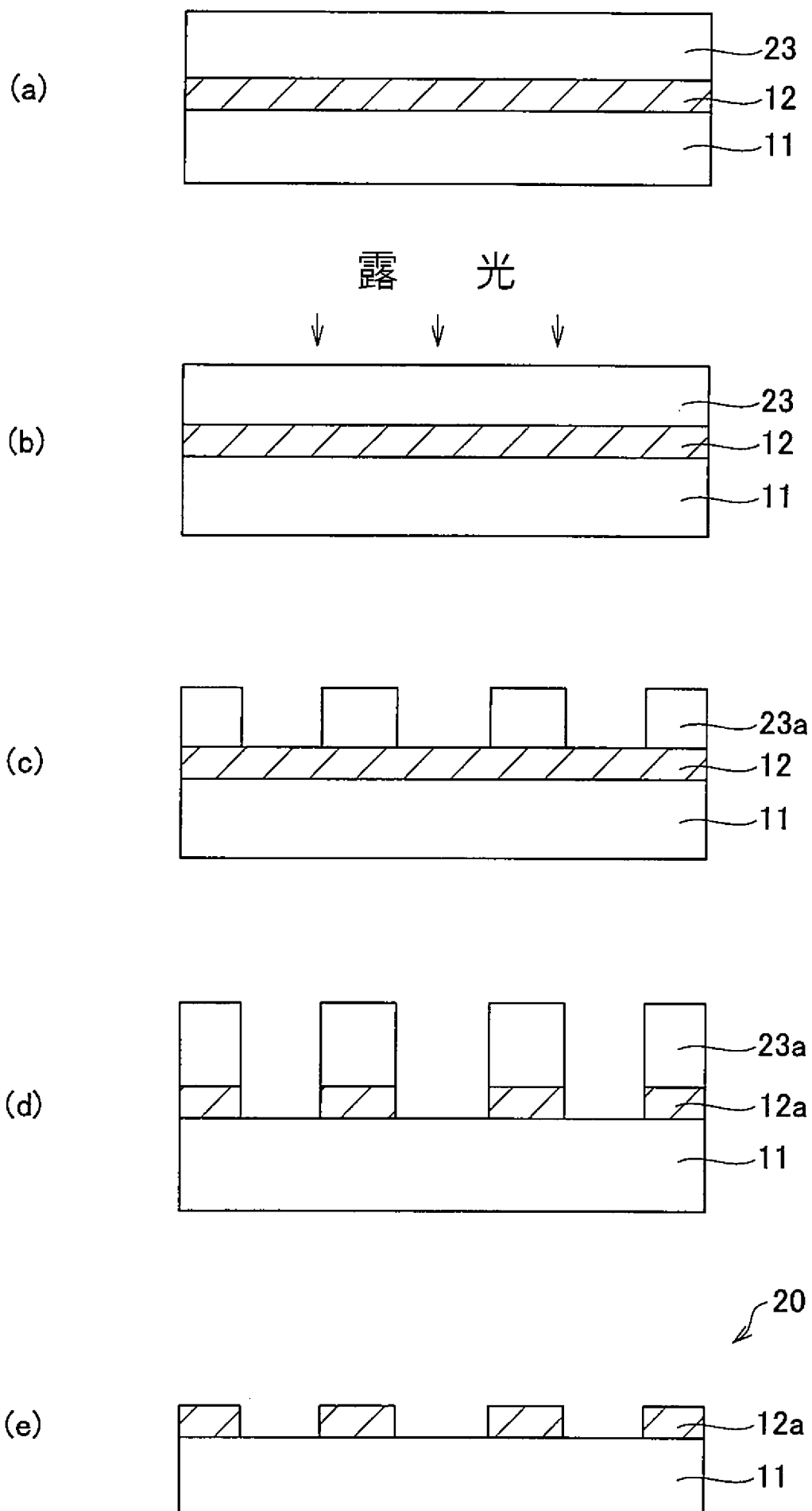
[図2]



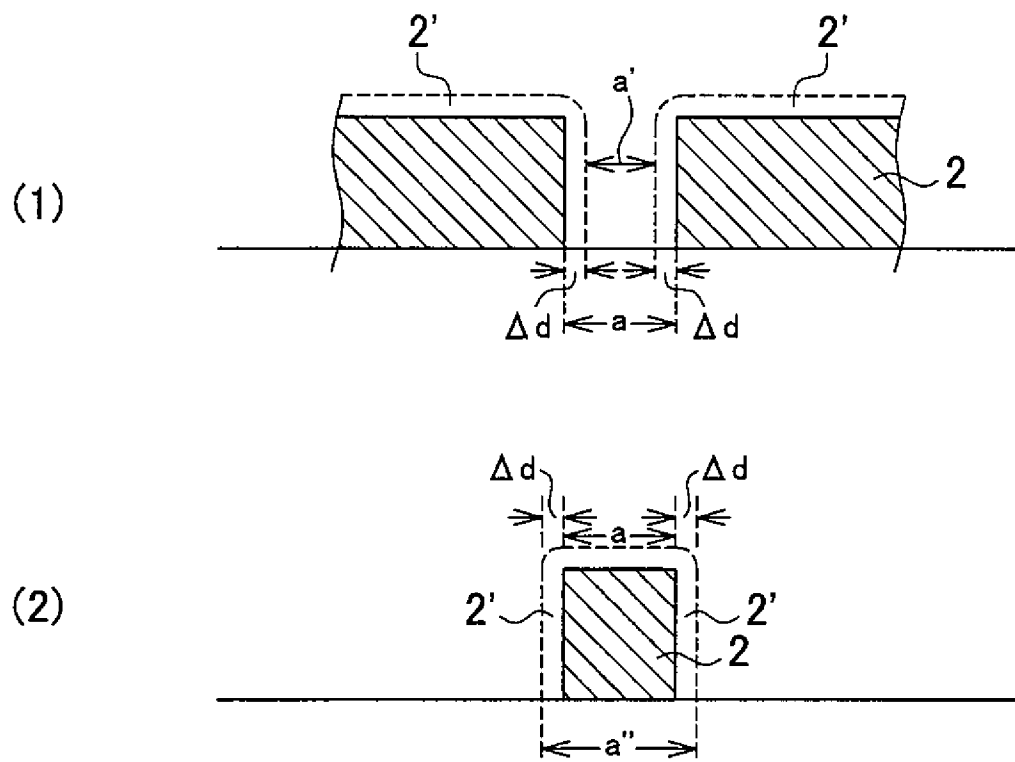
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F1/08 (2006.01) 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)

G03F1/08

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-312043 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 09 November 2001 (09.11.2001), paragraphs [0014], [0016], [0033] to [0036] & US 2002/0039689 A1 & EP 1152292 A2 & DE 60104766 D & DE 60104766 T & TW 479155 B	1-2, 5-6, 8 7, 9, 10
X A	WO 2008/139904 A1 (Hoya Corp.), 20 November 2008 (20.11.2008), paragraphs [0040] to [0046]; fig. 1 & TW 2009-05375 A	3-8 9, 10

☐ 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
10 May, 2010 (10.05.10)

Date of mailing of the international search report
18 May, 2010 (18.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F1/08(2006.01)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. G03F1/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2001-312043 A（大日本印刷株式会社）2001. 11. 09, 段落 0014, 0016, 0033～0036 & US 2002/0039689 A1 & EP 1152292 A2 & DE 60104766 D & DE 60104766 T & TW 479155 B	1-2, 5-6, 8 7, 9, 10
X A	WO 2008/139904 A1（H O Y A株式会社）2008. 11. 20, 段落 0040～ 0046 及び図 1 & TW 2009-05375 A	3-8 9, 10

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、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

1 0 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

秋田 将行

2 M

4 4 5 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 4