

(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
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号

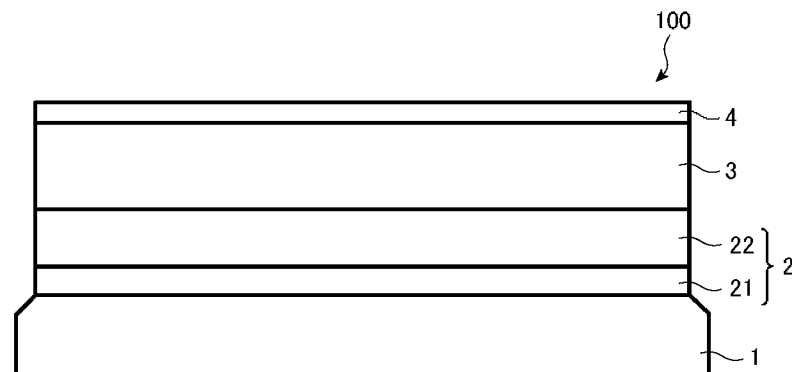
WO 2016/103843 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/32 (2012.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/078471
- (22) 国際出願日: 2015年10月7日(07.10.2015)
- (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 2014-265189 2014年12月26日(26.12.2014) 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: 穴戸 博明(SHISHIDO, Hiroaki); 〒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). 野澤 順(NOZAWA, Osamu); 〒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). 梶原 猛伯(KAJIWARA, Takenori); 〒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: 永田 豊, 外(NAGATA, Yutaka et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目13番3号 虎ノ門東洋共同ビル3階 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, JP, 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), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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, METHOD FOR MANUFACTURING PHASE SHIFT MASK, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(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: Provided is a mask blank provided with a phase shift film which minimizes a change in the transmittance and the phase shift amount in response to the exposure light from an ArF excimer laser, and facilitates detecting the end point of an etching for detecting the boundary between the phase shift film and a transmissive substrate when performing EB defect correction. The phase shift film transmits the exposure light from an ArF excimer laser with a transmittance no less than 2 % and less than 10 %, and creates a phase difference of no less than 150 degrees and no more than 190 degrees between the exposure light passing through the phase shift film and the exposure light passing through the air at the same distance as the thickness of the phase shift film. The phase shift film includes a laminate structure comprising a lower layer and an upper layer. The lower layer comprises a material that contains metal and silicon but substantially does not contain oxygen. The upper layer comprises a material that contains metal, silicon, nitride, and oxygen. The lower layer is thinner than the upper layer. The ratio of metal content to the total of metal and silicon content in the upper layer is smaller than that of the lower layer.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/103843 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

A r F エキシマレーザーの露光光に対する透過率や位相シフト量の変化が抑制された位相シフト膜であり、かつ E B 欠陥修正を行った時に透光性基板との境界を検出するためのエッチング終点の検出が容易な位相シフト膜を備えるマスクブランクを提供する。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 1 0 % 未満の透過率で透過させる機能と、位相シフト膜を透過した前記露光光に対して位相シフト膜の厚さと同じ距離空气中を通過した前記露光光の間に 1 5 0 度以上 1 9 0 度以下の位相差を生じさせる機能を有し、位相シフト膜は下層と上層が積層した構造を含み、下層は金属及びケイ素を含有し、酸素を実質的に含有しない材料で形成され、上層は金属、ケイ素、窒素及び酸素を含有する材料で形成され、下層の厚さは上層より薄く、上層の金属及びケイ素の合計含有量に対する金属の含有量の比率は、下層より小さい。

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た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。しかし、特許文献1に開示されているとおり、MoSi系膜は、ArFエキシマレーザーの露光光に対する耐性（いわゆるArF耐光性）が低いということが近年判明している。特許文献1では、パターンが形成された後のMoSi系膜に対し、プラズマ処理、UV照射処理、または加熱処理を行い、MoSi系膜のパターンの表面に不動態膜を形成することで、ArF耐光性が高めら

れている。

[0004] 特許文献2には、遮光膜の黒欠陥部分に対して、二フッ化キセノン (XeF_2) ガスを供給しつつ、その部分に電子線を照射することで黒欠陥部をエッチングして除去する欠陥修正技術（以下、このような電子線等の荷電粒子を照射して行う欠陥修正を単にEB欠陥修正という。）が開示されている。このEB欠陥修正は、当初、EUVリソグラフィ用の反射型マスクの吸収体膜における黒欠陥修正に用いられていたが、近年ではMoSiハーフトーンマスクの黒欠陥修正においても使用されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-217514号公報

特許文献2：特表2004-537758号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ArFエキシマレーザー光（波長193nm）を露光光に適用したフォトリソグラフィーで用いられるハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、ハーフトーン位相シフト膜（以下、単に「位相シフト膜」という。）は、ArF露光光を所定の透過率で透過する機能と、かつ位相シフト膜を透過するArF露光光に対し、その位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した光との間で所定の位相差（位相シフト量）を生じさせる機能を同時に備える必要がある。以前より、ArF露光光に対する透過率が10%よりも低い特性を有する位相シフト膜が広く用いられてきている。また、位相シフト効果を大きくするために、位相シフト膜が有する位相シフト量については180度前後とすることが一般的である。単層構造（表層の酸化が避けられない領域を含んでいる単層構造。以下、特に表層の酸化領域について言及している場合を除き、単層構造は、表層に酸化領域を含んでいるものとする。）の位相シフト膜であり、上記のようなArF露光光に対する透過率と位相シフ

ト量の条件を同時に満たしつつ、より薄い厚さで形成することが可能な材料は、比較的限られている。モリブデンシリサイド窒化物 (MoSiN) からなる材料は、これらの条件を満たすものであり、これまで広く用いられてきている。

[0007] このような位相シフト膜を備えるマスクブランクを用いて位相シフトマスクを作製する場合、そのマスク作製のプロセスにおいて、位相シフト膜の表面がエッチングガスや洗浄液に晒されることは避けがたい。マスクブランクを製造する段階で位相シフト膜の表層に予め不動態膜として酸化層を形成した場合であっても、エッチングガスや洗浄液によって位相シフト膜中のモリブデンが溶出することや位相シフト膜の内部に向かって酸化が更に進行することを完全に防止することは困難である。また、完成後の位相シフトマスクは、露光装置にセットされて継続使用されるが、定期的なマスク洗浄が必要となる。このマスク洗浄によって、位相シフト膜中のモリブデンが溶出することや位相シフト膜の内部に向かって酸化が更に進行することを完全に防止することは困難である。

[0008] 位相シフト膜において、膜中のモリブデンが溶出することや位相シフト膜の内部に向かって酸化が更に進行することが生じると、位相シフト膜の透過率および位相シフト量がともに変化する。位相シフト膜は、これらの変化量が小さい方が望ましい。透光性基板上に位相シフト膜を形成する段階で、位相シフト膜の全体にわたってある程度の酸素をあらかじめ含有させておくと、その後の位相シフト膜の透過率および位相シフト量の変化を抑制しやすい。また、位相シフト膜を形成する段階で、位相シフト膜のモリブデンの含有量を少なくする（例えば、モリブデンとケイ素の合計含有量〔原子%〕に対するモリブデンの含有量〔原子%〕の比率が7%以下。）ことによって、その後の位相シフト膜の透過率および位相シフト量の変化を抑制しやすくなる。

[0009] しかし、予め酸素を含有させたモリブデンシリサイド系材料の位相シフト膜、すなわち、 MoSiON からなる単層構造の位相シフト膜を備えるマス

クブランクの場合、以下の問題があることが明らかとなった。マスクブランクから位相シフトマスクを作製したときのマスク検査で位相シフト膜に黒欠陥が見つかった場合、E B 欠陥修正を用いて修正することが増えてきている。MoSiONからなる単層構造の位相シフト膜の黒欠陥に対し、E B 欠陥修正で修正を行う場合、位相シフト膜と透光性基板との境界を検出するためのエッチング終点の検出が、MoSiNからなる単層構造の位相シフト膜に比べて難しくなるということが新たに判明した。他方、位相シフト膜のモリブデンの含有量が少なくなると、位相シフト膜の黒欠陥に対して前記のE B 欠陥修正を行うときのエッチングレートが低下するという問題もある。これらの問題は、Mo以外の金属元素を用いた金属シリサイド酸窒化物においても同様に生じると考えられる。

[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、マスク作製プロセス時およびマスク洗浄時等における金属元素の溶出および表層の酸化のさらなる進行によって生じる露光光に対する透過率や位相シフト量の変化を低減しつつ、E B 欠陥修正時における位相シフト膜と透光性基板との境界を検出するためのエッチング終点の検出が比較的容易であるマスクブランクを提供することを目的としている。また、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10%未満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气中を通過した前記露光光との間で150度以上190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、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、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、

前記下層の厚さは、前記上層の厚さよりも薄く、

前記上層における金属およびケイ素の合計含有量に対する金属の含有量の比率は、前記下層における前記金属およびケイ素の合計含有量に対する前記金属の含有量の比率よりも小さいことを特徴とするマスクブランク。

[0012] (構成2)

前記上層は、前記金属およびケイ素の合計含有量に対する前記金属の含有量の比率が7%以下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)

前記下層は、前記金属およびケイ素の合計含有量に対する前記金属の含有量の比率が8%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)

前記下層は、前記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3のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成5)

前記下層は、金属およびケイ素からなる材料で形成されていることを特徴とする構成1から4のいずれかに記載のマスクブランク。

[0014] (構成6)

前記位相シフト膜は、厚さが90nm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マスクブランク。

(構成7)

前記下層は、厚さが2 nm以上であることを特徴とする構成1から6のいずれかに記載のマスクブランク。

[0015] (構成8)

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7のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成9)

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8のいずれかに記載のマスクブランク。

[0016] (構成10)

構成9記載のマスクブランクの位相シフト膜に転写パターンが形成され、前記遮光膜に遮光帯パターンを含むパターンが形成されていることを特徴とする位相シフトマスク。

[0017] (構成11)

構成9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、

遮光帯パターンを含む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含む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。

[0018] (構成12)

構成10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13)

構成 1 1 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

- [0019] 本発明のマスクブランクは、透光性基板上に金属およびケイ素を含有する材料からなる位相シフト膜を備えた構成を有しながらも、位相シフト膜からの金属元素の溶出および表層の酸化のさらなる進行によって生じる露光光に対する透過率や位相シフト量の変化を低減することができる。それに加え、この位相シフト膜は、E B 欠陥修正を行ったときに位相シフト膜と透光性基板との境界を検出するためのエッチング終点の検出を容易とすることができ、欠陥修正が不十分な状態となることや、透光性基板を意図せず掘り込んでしまうことを回避することができる。

図面の簡単な説明

- [0020] [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

- [0021] 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、M o S i O N に代表される金属シリサイド酸窒化物からなる単層構造の位相シフト膜の構成をベースとして、所定の位相差（150度以上190度以下）を確保しつつ透過率を2%以上10%未満とすることが可能である位相シフト膜であり、かつ、E B 欠陥修正で修正を行ったときに位相シフト膜と透光性基板との境界を検出するためのエッチング終点の検出が容易である位相シフト膜について、鋭意研究を行った。

- [0022] E B 欠陥修正では、黒欠陥に対して電子線を照射したときに、照射を受けた部分から放出されるオージェ電子、2次電子、特性X線、後方散乱電子の少なくともいずれか1つを検出し、その変化を見ることでエッチング終点を検出している。例えば、電子線の照射を受けた部分から放出されるオージェ

電子を検出する場合には、オージェ電子分光法（AES）によって、主に材料組成の変化を見ている。また、2次電子を検出する場合には、SEM像から主に表面形状の変化を見ている。さらに、特性X線を検出する場合には、エネルギー分散型X線分光法（EDX）や波長分散X線分光法（WDX）によって、主に材料組成の変化を見ている。後方散乱電子を検出する場合には、電子線後方散乱回折法（EBSD）によって、主に材料の組成や結晶状態の変化を見ている。

[0023] 一般に、位相シフト膜を金属シリサイドの化合物で形成する場合、位相シフト膜に求められる光学特性の制約があるため、その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。）が少なくとも20%以下である必要がある。つまり、以前から位相シフト膜中の金属の含有量は多くはなかった。

[0024] 従来の $MoSiN$ に代表される金属シリサイド窒化物からなる単層構造の位相シフト膜の場合、金属の含有量は比較的少ない（ $M / [M + Si]$ 比率が20%以下。）が、EB欠陥修正において前記のいずれのエッチング終点検出方法を用いても、エッチング終点を検出することはできていた。しかし、上記のとおり、このような材料からなる位相シフト膜は、マスク作製プロセス時およびマスク洗浄時等における金属元素の溶出および表層の酸化のさらなる進行によって生じる透過率や位相シフト量の変化が比較的大きいという問題を抱えている。

[0025] 他方、金属シリサイド酸窒化物からなる単層構造の位相シフト膜の場合、透光性基板を構成する主要元素であるケイ素と酸素の両方を含むため、EB欠陥修正において前記のいずれのエッチング終点検出方法を用いても、エッチング終点の検出が難しいという問題を抱えている。また、エッチング選択性を確保することが難しくなるという問題がある。金属元素の溶出に伴う位相シフト膜の透過率および位相シフト量の変化を抑制するために、金属元素の含有量を少なくした構成（例えば、 $M / [M + Si]$ 比率が7%以下。）

の場合、エッチング終点の検出およびエッチング選択性の確保が特に難しくなる。

[0026] 本発明者らは、酸素を実質的に含有しない金属シリサイド系材料（酸素非含有金属シリサイド系材料）からなる層と金属シリサイド酸窒化物からなる層を積層した構造の位相シフト膜とすることによって、各材料の層のそれぞれが有するメリットを生かしつつ、デメリットを解消できるのではないかと考えた。まず、酸素非含有金属シリサイド系材料からなる層を下層として透光性基板側に配置し、この下層の上に金属シリサイド酸窒化物からなる層を上層として積層した構造の位相シフト膜とすることとした。これにより、E B欠陥修正時に位相シフト膜と透光性基板との間におけるエッチング終点検出を容易にすることができるようになった。

[0027] 次に、位相シフト膜における金属シリサイド酸窒化物からなる上層の $M/[M+S i]$ 比率を酸素非含有金属シリサイド系材料からなる下層の $M/[M+S i]$ 比率よりも小さくするようにした。さらに、位相シフト膜における酸素非含有金属シリサイド系材料からなる下層の厚さを金属シリサイド酸窒化物からなる上層の厚さよりも薄くするようにした。エッチングガスや洗浄液に晒されやすい上層の $M/[M+S i]$ 比率を下層の $M/[M+S i]$ 比率よりも小さくし、かつ耐性の比較的高い上層の厚さを下層の厚さよりも厚くすることにより、従来よりも金属元素の溶出に伴う位相シフト膜の透過率および位相シフト量の変化を小さくすることができるようになった。

[0028] 一方、位相シフト膜の下層および上層において、各層の材料中に主構成元素（下層は、金属、ケイ素および窒素であり、上層は、金属、ケイ素、窒素および酸素。）以外の元素を含有させた場合であっても、位相シフト膜における主構成元素以外の元素の合計含有量が10原子%以下の範囲であれば、位相シフト膜の光学的な諸特性やE B欠陥修正に関連する諸特性に対する影響は小さく、許容できる範囲であることも分かった。以上のような位相シフト膜の構成とすることで、前記の技術的課題を解決できるという結論に至った。

[0029] 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 エキシマレーザーの露光光を2%以上
10%未満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
対して前記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190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、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、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、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、下層の厚さ
は、前記上層の厚さよりも薄く、上層における金属およびケイ素の合計含有
量に対する金属の含有量の比率は、下層における金属およびケイ素の合計含
有量に対する金属の含有量の比率よりも小さいことを特徴とするマスクブラ
ンクである。

[0030] 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。

[0031] 位相シフト膜2には、A r F エキシマレーザーのような波長が200nm
以下の露光光（以下、A r F 露光光という。）に対する透過率が2%以上1
0%未満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
と空气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ほど
、マスクパターン設計時に行われる光学シミュレーションにおける電磁界効
果に起因するバイアス（EMFバイアス）の計算負荷が大きくなる傾向があ
る。この点を考慮すると、位相シフト膜2の露光光に対する透過率は10%
未満であると好ましく、9%以下であるとより好ましく、8%以下であると
さらに好ましい。

[0032] 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190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における前記位相差の下限値は、160度以上であることが好ましく、170度以上であるとより好ましい。他方、位相シフト膜2における前記位相差の上限値は、180度以下であることが好ましく、179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。

[0033] 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。前記のとおり、下層21は、E B欠陥修正時に位相シフト膜2と透光性基板1との間におけるエッチング終点検出を容易にするために設けられたものであり、位相シフト膜2の全体での厚さを薄くすることにも寄与する層である。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。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。

[0034] 下層21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（M

o)、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、下層21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。下層21を形成する材料には、前記の元素に加え、炭素(C)、水素(H)、ホウ素(B)、ゲルマニウム(Ge)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。

[0035] 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。

[0036] 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。前記のとおり、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には、上層22の形成時に酸素を含有させる必要がある。これらの点を考慮すると、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 と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ARF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。

[0037] 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の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。

[0038] 上層22における窒素および酸素の合計含有量は、下層21における窒素および酸素の合計含有量よりも大きいことが求められる。上層22における窒素および酸素の合計含有量から下層21における窒素および酸素の合計含有量を引いた差が少なくとも10原子%以上であることが好ましく、15原子%以上であるとより好ましく、20原子%以上であるとさらに好ましい。また、上層22における窒素および酸素の合計含有量から下層21における窒素および酸素の合計含有量を引いた差が少なくとも60原子%以下であることが好ましく、55原子%以上であるとより好ましく、50原子%以上であるとさらに好ましい。

[0039] 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。EB欠陥修正時において、透光性基板1と下層21の間にEB欠陥修正がしにくい材料の膜（例えば、クロム系材料の膜）がない方が好ましいためである。また、位相シフト膜2に下層21を備えているため、ガラス材料の透光性基板1と下層21が接していても、EB欠陥修正時に位相シフト膜2と透光性基板1との間におけるエッチング終点検出が比較的容易であるためである。

[0040] 上層22における $M/[M+S_i]$ 比率は、下層21における $M/[M+S_i]$ 比率よりも小さいことが求められる。上層22は、透過率および位相シフト量の変動を抑制する必要があるため、 $M/[M+S_i]$ 比率は小さいこと

が求められるのに対し、下層21は、EB欠陥修正時におけるエッチング終点検出を容易にする機能を有する必要がある、 $M/[M+S_i]$ 比率は大きいことが求められるためである。下層21における $M/[M+S_i]$ 比率から上層22における $M/[M+S_i]$ 比率を引いた差が少なくとも2%以上であることが好ましく、5%以上であるとより好ましい。

[0041] 一方、下層21における $M/[M+S_i]$ 比率から上層22における $M/[M+S_i]$ 比率を引いた差が少なくとも15%以下であることが好ましい。下層21と上層22の間において、 $M/[M+S_i]$ 比率の差が15%よりも大きいと、下層21と上層22の間におけるEB欠陥修正におけるエッチングレートの違いが大きくなってしまい、EB欠陥修正を行った部分の位相シフト膜2のパターン側壁形状に段差が生じやすくなる。下層21における $M/[M+S_i]$ 比率から上層22における $M/[M+S_i]$ 比率を引いた差は、10%以下であるとより好ましく、8%以下であるとさらに好ましい。

[0042] 下層21にEB欠陥修正時におけるエッチング終点検出を容易にする機能を十分に発揮させるには、下層21を形成する材料における $M/[M+S_i]$ 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21を形成する材料における $M/[M+S_i]$ 比率は、少なくとも20%以下であることが求められる。下層21の $M/[M+S_i]$ 比率を20%よりも大きくすると、下層21の消衰係数 k が高くなるため、位相シフト膜2の全体におけるARF露光光に対する透過率を所定範囲に調整するために下層21の厚さを大幅に薄くする必要が生じる。下層21の厚さが薄すぎると、EB欠陥修正時におけるエッチング終点検出を容易にする機能を下層21に発揮させることが難しくなる。また、下層21におけるARF露光光の積算照射に対する耐性も低下する。下層21を形成する材料における $M/[M+S_i]$ 比率は、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。

[0043] 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 7 % 以下とすることが好ましく、6 % 以下とするとより好ましく、5 % 以下とするとさらに好ましい。

[0044] 上層 2 2 を形成する材料中に含有させる金属元素に関する事項、上層 2 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に関する事項、および上層 2 2 を形成する材料に含有させるその他の元素に関する事項については、下層 2 1 の場合と同様である。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。

[0045] 位相シフト膜 2 は、厚さが少なくとも 90 nm 以下であることが求められる。電磁界効果に係るバイアス（EMF バイアス）を小さくするためである。位相シフト膜 2 の厚さは、85 nm 以下であることが好ましく、80 nm 以下であるとより好ましい。また、位相シフト膜 2 の厚さは、50 nm 以上であることが求められ、55 nm 以上であると好ましく、60 nm 以上であ

るとより好ましい。

[0046] 位相シフト膜2における下層21の厚さは、上層22の厚さよりも薄いことが求められる。下層21の厚さを位相シフト膜2の全体の厚さの $1/2$ よりも大きくすると、位相シフト膜2の全体でのA r F露光光に対する透過率を所定範囲にし、かつ所定の位相シフト量にすることを満たすことが難しくなる。下層21の厚さは、位相シフト膜2の全体の厚さの $1/3$ 以下であると好ましく、 $1/5$ 以下であるとより好ましい。また、下層21の厚さは、位相シフト膜2の全体の厚さの $1/30$ 以上であると好ましく、 $1/20$ 以上であるとより好ましく、 $1/15$ 以上であるとさらに好ましい。

[0047] 下層21は、E B欠陥修正時に位相シフト膜2と透光性基板1との間におけるエッチング終点検出を容易にする機能等を発揮させるため、厚さが2 nm以上であることが求められる。下層21は、3 nm以上であると好ましく、5 nm以上であるとより好ましい。一方、下層21は、厚すぎると、位相シフト膜2の全体におけるA r F露光光に対する透過率を10%以下とすることが難しくなる。この点を考慮すると、下層21は、厚さが30 nm以下であることが求められ、25 nm以下であると好ましく、20 nm以下であるとより好ましい。

[0048] 位相シフト膜2の全体において、前記の光学特性と膜の厚さに係る諸条件を満たすためには、下層21と上層22の光学特性を所定範囲内とすることが求められる。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。また、下層21の屈折率 n は、1.90以下であると好ましく、1.70以下であるとより好ましい。下層21の消衰係数 k は、2.40以上であると好ましく、2.60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、3.00以下であるとより好ましい。

[0049] 一方、上層22の屈折率 n は、2.00以上であると好ましく、2.10以上であるとより好ましい。他方、上層22の屈折率 n は、2.65以下であると好ましく、2.55以下であるとより好ましい。上層22の消衰係数

k は、0.20 以上であると好ましく、0.30 以上であるとより好ましい。他方、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。

[0050] 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。

[0051] 位相シフト膜 2 における下層 21 および上層 22 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。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。

[0052] 位相シフト膜 2 における下層 21 と上層 22 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 21 と上層 22 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 21 と上層 22 の $M/[M+S i]$ 比率が異なるためである。下層 21 と上層 22 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 21 と上層 22 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、 $M/[M+Si]$ 比率が異なる下層 2 1 と上層 2 2 を形成してもよい。さらに、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、 $M/[M+Si]$ 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い。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。

[0053] 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 2 2 に表面酸化層を形成することが好ましい。上層 2 2 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 2 2 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。

[0054] 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、ArF エキシマレーザー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。

[0055] 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、位相シフトマスクの場合も同じである。通常、位相シフトマスクを含む転写用マスクの外周領域では、OD が 3.0 以上で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。

[0056] 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、単層構造の遮光膜および 2 層以上の積層構造の遮光膜の各層は、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。

[0057] 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インジウム、モリブデンおよびスズのうち一以上の元素を含有させてもよい。インジウム、モリブデン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。

[0058] 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ー膜）を介する構成も含まれる。この場合においては、前記のクロムを含有する材料でエッチングストッパー膜を形成し、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。

[0059] 遮光膜3を形成するケイ素を含有する材料には、遷移金属を含有させてもよく、遷移金属以外の金属元素を含有させてもよい。これは、このマスクブランク100から位相シフトマスク200を作製した場合、遮光膜3で形成されるパターンは、基本的に外周領域の遮光帯パターンであり、転写パターン領域に比べてArF露光光が照射される積算量が少ないことや、この遮光膜3が微細パターンで残っていることは稀であり、ArF耐光性が低くても実質的な問題は生じにくいためである。また、遮光膜3に遷移金属を含有させると、含有させない場合に比べて遮光性能が大きく向上し、遮光膜3の厚さを薄くすることが可能となるためである。遮光膜3に含有させる遷移金属としては、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）、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。

[0060] 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。

[0061] このハードマスク膜 4 は、遮光膜 3 がクロムを含有する材料で形成されている場合は、前記のケイ素を含有する材料で形成されることが好ましい。なお、この場合のハードマスク膜 4 は、有機系材料のレジスト膜との密着性が低い傾向があるため、ハードマスク膜 4 の表面を HMD S (Hexamethyldisilazane) 処理を施し、表面の密着性を向上させることが好ましい。なお、この場合のハードマスク膜 4 は、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 等で形成されるとより好ましい。

[0062] また、遮光膜 3 がクロムを含有する材料で形成されている場合におけるハードマスク膜 4 の材料として、前記のほか、タンタルを含有する材料も適用可能である。この場合におけるタンタルを含有する材料としては、タンタル金属のほか、タンタルに窒素、酸素、ホウ素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、前記のクロムを含有する材料で形成されることが好ましい。

[0063] 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 hp 32nm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以下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。

[0064] 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2a）が形成され、遮光膜3に遮光帯パターンを含む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。

[0065] 本発明に係る位相シフトマスク200の製造方法は、前記のマスクブランク100を用いるものであり、ドライエッチングにより遮光膜3に転写パターンを形成する工程と、転写パターンを有する遮光膜3をマスクとするドライエッチングにより位相シフト膜2に転写パターンを形成する工程と、遮光帯パターンを含むパターンを有するレジスト膜（第2のレジストパターン）6b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含む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。

[0066] 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レジスト膜（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（ハードマスクパターン 4 a）を形成した（図 2（b）参照）。

[0067] 次に、第 1 のレジストパターン 5 a を除去してから、ハードマスクパターン 4 a をマスクとして、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスを用いたドライエッチングを行い、遮光膜 3 に第 1 のパターン（遮光パターン 3 a）を形成する（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（位相シフトパターン 2 a）を形成し、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）。

[0068] 次に、マスクブランク 100 上にレジスト膜をスピン塗布法によって形成した。次に、レジスト膜に対して、遮光膜 3 に形成すべきパターン（遮光パターン）である第 2 のパターンを電子線で露光描画し、さらに現像処理等の所定の処理を行い、遮光パターンを有する第 2 のレジストパターン 6 b を形成した（図 2（e）参照）。続いて、第 2 のレジストパターン 6 b をマスクとして、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスを用いたドライエッチングを行い、遮光膜 3 に第 2 のパターン（遮光パターン 3 b）を形成した（図 3（f）参照）。さらに、第 2 のレジストパターン 6 b を除去し、洗浄等の所定の処理を経て、位相シフトマスク 200 を得た（図 3（g）参照）。

[0069] 前記のドライエッチングで使用される塩素系ガスとしては、Cl が含まれていれば特に制限はない。たとえば、 Cl_2 、 SiCl_2 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 CCl_4 、 BCl_3 等があげられる。また、前記のドライエッチングで

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

[0070] 本発明の位相シフトマスク200は、前記のマスクブランク100を用いて作製されたものである。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10%未満であり、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190度の範囲内となっている。

[0071] すなわち、本発明の位相シフトマスク200は、透光性基板1上に位相シフトパターン2aを少なくとも備えている。その位相シフトパターン2aは、ArFエキシマレーザの露光光を2%以上10%未満の透過率で透過させる機能と、位相シフトパターン2aを透過した露光光に対して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で150度以上190度以下の位相差を生じさせる機能とを有している。その位相シフトパターン2aは、透光性基板1側から下層21と上層22が積層した構造を含んでいる。その下層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、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ている。その下層21の厚さは、上層22の厚さよりも薄く、上層22における金属およびケイ素の合計含有量に対する金属の含有量の比率は、下層21における前記金属およびケイ素の合計含有量に対する前記金属の含有量の比率よりも小さい。なお、本発明の位相シフトマスク200は、位相シフトパターン2a上に、遮光帯パターンを含む遮光パターン3bを備えてもよい。

[0072] 本発明の位相シフトマスク200は、位相シフトパターン2aが金属およびケイ素を含有する材料で形成されているにも関わらず、位相シフトパターン2aからの金属元素の溶出および表層の酸化のさらなる進行によって生じ

る露光光に対する透過率や位相シフト量の変化を低減することができる。それに加え、位相シフトマスク 200 の製造工程の途上で行われるマスク検査で発見された位相シフトパターン 2 a の黒欠陥に対する E B 欠陥修正時において、エッチング終点を比較的容易に検出することができる。

[0073] 本発明の半導体デバイスの製造方法は、前記の位相シフトマスク 200 または前記のマスクブランク 100 を用いて製造された位相シフトマスク 200 を用い、半導体基板上のレジスト膜にパターンを露光転写することを特徴としている。このため、マスク洗浄の前後での位相シフトマスク 200 の光学特性の変化が小さく、マスク洗浄後の位相シフトマスク 200 を用いて半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写を行っても、半導体デバイス上のレジスト膜に設計仕様を十分に満たす精度でパターンを転写することができる。また、その作成途上で黒欠陥部分を E B 欠陥修正で修正した位相シフトマスク 200 を用いて半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写した場合においても、その位相シフトマスク 200 の黒欠陥が存在していた位相シフトパターン部分に対応する半導体デバイス上のレジスト膜に転写不良が発生することがない。このため、このレジスト膜のパターンをマスクとして、下層膜をドライエッチングして回路パターンを形成した場合、精度不足や転写不良に起因する配線短絡や断線のない高精度の回路パターンを形成することができる。

実施例

[0074] 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。

[0075] 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7nmの厚さで形成した。

[0076] 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、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する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(MoSiON膜)を72nmの厚さで形成した。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79nmの厚さで形成した。

[0077] 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6.1%、位相差が171.1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1.5nm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1.16、消衰係数kが2.91であり、上層22は、屈折率nが2.38、消衰係数kが0.32であった。

また、位相シフト膜2の表面反射率（位相シフト膜2の表面側の反射率）は20.6%、裏面反射率（透光性基板1側の反射率）は36.2%であった。

[0078] 次に、枚葉式DCスパッタ装置内に位相シフト膜2が形成された透光性基板1を設置し、クロム（Cr）ターゲットを用い、アルゴン（Ar）、二酸化炭素（CO₂）、窒素（N₂）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 = 0.2 Pa）をスパッタリングガスとし、DC電源の電力を1.9 kWとし、反応性スパッタリング（DCスパッタリング）により、位相シフト膜2上にCrOCNからなる遮光膜3の最下層を30 nmの厚さで形成した。

[0079] 次に、同じクロム（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 = 0.1 Pa）をスパッタリングガスとし、DC電源の電力を1.4 kWとし、反応性スパッタリング（DCスパッタリング）により、遮光膜3の最下層上にCrNからなる遮光膜3の下層を4 nmの厚さで形成した。

[0080] 次に、同じクロム（Cr）ターゲットを用い、アルゴン（Ar）、二酸化炭素（CO₂）、窒素（N₂）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 = 0.2 Pa）をスパッタリングガスとし、DC電源の電力を1.9 kWとし、反応性スパッタリング（DCスパッタリング）により、遮光膜3の下層上にCrOCNからなる遮光膜3の上層を14 nmの厚さで形成した。以上の手順により、位相シフト膜2側からCrOCNからなる最下層、CrNからなる下層、CrOCNからなる上層の3層構造からなるクロム系材料の遮光膜3を合計膜厚48 nmで形成した。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193 nmの光学濃度（OD）を測定したところ、3.0以上であった。

[0081] 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、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、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5 nmの厚さで形成した。以上の手順により、透光性基板1上に、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。

[0082] [位相シフトマスクの製造]

次に、この実施例1のマスクブランク100を用い、以下の手順で実施例1の位相シフトマスク200を作製した。最初に、ハードマスク膜4の表面にHMDS処理を施した。続いて、スピン塗布法によって、ハードマスク膜4の表面に接して、電子線描画用化学増幅型レジストからなるレジスト膜を膜厚80 nmで形成した。次に、このレジスト膜に対して、位相シフト膜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5aを形成した（図2（a）参照）。なお、このとき電子線描画した第1のパターンには、位相シフト膜2に黒欠陥が形成されるように、本来形成されるべき位相シフトパターンのほかにプログラム欠陥を加えておいた。

[0083] 次に、第1のレジストパターン5a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4a）を形成した（図2（b）参照）。

[0084] 次に、第1のレジストパターン5aを除去した。続いて、ハードマスクパターン4aをマスクとし、塩素と酸素の混合ガス（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（遮光パターン3a）を形成した（図2（c）参照）。次に、遮光パターン3aをマスクとし、フッ素系ガス（ $\text{SF}_6 + \text{He}$ ）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（位相シフトパターン2a）を形成し、かつ同時にハードマスクパターン4aを除去した（図2（d）参照）。

[0085] 次に、遮光パターン3a上に、スピン塗布法によって、電子線描画用化学

増幅型レジストからなるレジスト膜を膜厚150nm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（遮光パターン）である第2のパターンを露光描画し、さらに現像処理等の所定の処理を行い、遮光パターンを有する第2のレジストパターン6bを形成した（図2（e）参照）。続いて、第2のレジストパターン6bをマスクとして、塩素と酸素の混合ガス（ガス流量比 $Cl_2 : O_2 = 4 : 1$ ）を用いたドライエッチングを行い、遮光膜3に第2のパターン（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）。

[0086] 作製した実施例1のハーフトーン型の位相シフトマスク200に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の位相シフトパターン2aに黒欠陥の存在が確認された。その黒欠陥部分に対してEB欠陥修正を行ったところ、エッチング終点を容易に検出することができ、透光性基板1の表面へのエッチングを最小限にとどめることができた。

[0087] EB欠陥修正を行った後の実施例1のハーフトーン型位相シフトマスク200に対し、AIMS193（Carl Zeiss社製）を用いて、波長193nmの露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、設計仕様を十分に満たしていた。また、EB欠陥修正を行った部分の転写像は、それ以外の領域の転写像に比べてそんな色のないものであった。この結果から、EB欠陥修正を行った後の実施例1の位相シフトマスク200を露光装置のマスクステージをセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したとしても、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンは高精度で形成できるといえる。

[0088] （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 2 1 を形成する材料を変更し、下層 2 1 と上層 2 2 の各膜厚を変更している。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、モリブデン (Mo) とケイ素 (Si) との混合ターゲット (Mo : Si = 13 原子% : 87 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する反応性スパッタリング (DC スパッタリング) により、透光性基板 1 上に、モリブデン、ケイ素および窒素からなる位相シフト膜 2 の下層 2 1 (MoSiN 膜) を 7.7 nm の厚さで形成した。

[0089] 次に、枚葉式 DC スパッタ装置内に下層 2 1 が成膜された透光性基板 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 = 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する反応性スパッタリング (DC スパッタリング) により、下層 2 1 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 2 2 (MoSiON 膜) を 71.0 nm の厚さで形成した。以上の手順により、透光性基板 1 の表面に接して下層 2 1 と上層 2 2 が積層した位相シフト膜 2 を 78.7 nm の厚さで形成した。

[0090] 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 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 6.13%、位相差が 170.5 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 2 2 の表面から約 1.5 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 の下層 2 1 および上層 2 2 の各光学特性を測定したところ、下層 2 1 は屈折率 n が 1.2

0、消衰係数 k が2.78であり、上層22は、屈折率 n が2.38、消衰係数 k が0.32であった。

[0091] 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。

[0092] [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。

[0093] 作製した実施例2のハーフトーン型の位相シフトマスク200に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の位相シフトパターン2aに黒欠陥の存在が確認された。その黒欠陥部分に対してEB欠陥修正を行ったところ、エッチング終点を容易に検出することができ、透光性基板1の表面へのエッチングを最小限にとどめることができた。

[0094] EB欠陥修正を行った後の実施例2のハーフトーン型位相シフトマスク200に対し、AIMS193(Carl Zeiss社製)を用いて、波長193nmの露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、設計仕様を十分に満たしていた。また、EB欠陥修正を行った部分の転写像は、それ以外の領域の転写像に比べてそんな色のないものであった。この結果から、EB欠陥修正を行った後の実施例2の位相シフトマスク200を露光装置のマスクステージをセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したとしても、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンは高精度で形成できるといえる。

[0095] (実施例3)

[マスクブランクの製造]

実施例3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3の位相シフト膜2は、下層2

1を形成する材料を変更し、下層21と上層22の各膜厚を変更している。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、モリブデン(Mo)とケイ素(Si)との混合ターゲット(Mo:Si=13原子%:87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する反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、透光性基板1上に、モリブデン、ケイ素および窒素からなる位相シフト膜2の下層21(MoSiN膜)を4.5nmの厚さで形成した。

[0096] 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、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する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(MoSiON膜)を72.1nmの厚さで形成した。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76.6nmの厚さで形成した。

[0097] また、実施例1と同様の処理条件で、この実施例3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6.08%、位相差が170.2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1.5nm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1.52、消衰係数kが2.73であり、上層22は、屈折率nが2.38、消衰

係数 k が 0.32 であった。

[0098] 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 3 のマスクブランク 100 を製造した。

[0099] [位相シフトマスクの製造]

次に、この実施例 3 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 3 の位相シフトマスク 200 を作製した。

[0100] 作製した実施例 3 のハーフトーン型の位相シフトマスク 200 に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の位相シフトパターン 2a に黒欠陥の存在が確認された。その黒欠陥部分に対して EB 欠陥修正を行ったところ、エッチング終点を容易に検出することができ、透光性基板 1 の表面へのエッチングを最小限にとどめることができた。

[0101] EB 欠陥修正を行った後の実施例 2 のハーフトーン型位相シフトマスク 200 に対し、AIMS 193 (Carl Zeiss 社製) を用いて、波長 193 nm の露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、設計仕様を十分に満たしていた。また、EB 欠陥修正を行った部分の転写像は、それ以外の領域の転写像に比べてそんな色のないものであった。この結果から、EB 欠陥修正を行った後の実施例 3 の位相シフトマスク 200 を露光装置のマスクステージをセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したとしても、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンは高精度で形成できるといえる。

[0102] (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、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する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66nmの厚さで形成した。

[0103] 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1.7nm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。

[0104] 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。

[0105] [位相シフトマスクの製造]

次に、この比較例1のマスクブランクを用い、実施例1と同様の手順で、比較例1の位相シフトマスクを作製した。

[0106] 作製した比較例1のハーフトーン型の位相シフトマスクに対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の位相シフトパターン2aに黒欠陥の存在が確認された。その黒欠陥部分に対してEB欠陥修正を行ったところ、エッチング終点を検出することが難しく、透光性基板1の表面からエッチングが進んでしまった。

[0107] EB欠陥修正を行った後の実施例1のハーフトーン型位相シフトマスク2

00に対し、AIMS193（Carl Zeiss社製）を用いて、波長193nmの露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、EB欠陥修正を行った部分以外では、概ね設計仕様を十分に満たしていた。しかし、EB欠陥修正を行った部分の転写像は、透光性基板1へのエッチングの影響等に起因して転写不良が発生するレベルのものであった。この結果から、EB欠陥修正を行った後の比較例1の位相シフトマスクを露光装置のマスクステージをセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写した場合、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンには、回路パターンの断線や短絡が発生することが予想される。

符号の説明

- [0108] 1 透光性基板
2 位相シフト膜
21 下層
22 上層
2a 位相シフトパターン
3 遮光膜
3a, 3b 遮光パターン
4 ハードマスク膜
4a ハードマスクパターン
5a 第1のレジストパターン
6b 第2のレジストパターン
100 マスクブランク
200 位相シフトマスク

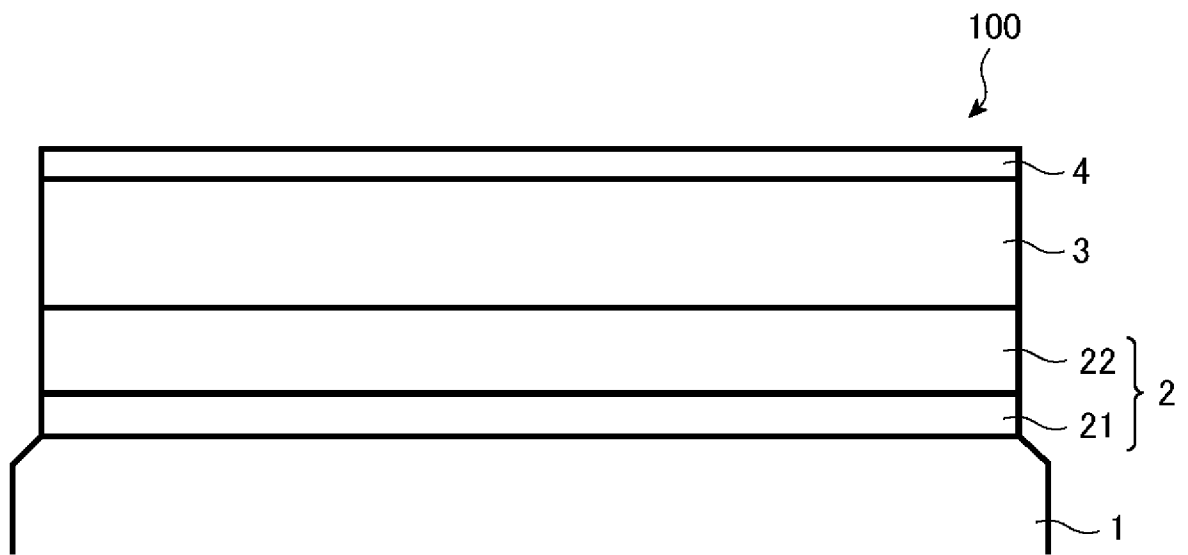
請求の範囲

- [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10%未満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190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、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、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、
前記下層の厚さは、前記上層の厚さよりも薄く、
前記上層における金属およびケイ素の合計含有量に対する金属の含有量の比率は、前記下層における前記金属およびケイ素の合計含有量に対する前記金属の含有量の比率よりも小さいことを特徴とするマスクブランク。
- [請求項2] 前記上層は、前記金属およびケイ素の合計含有量に対する前記金属の含有量の比率が7%以下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] 前記下層は、前記金属およびケイ素の合計含有量に対する前記金属の含有量の比率が8%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] 前記下層は、前記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3のいずれかに記載のマスクブランク。
- [請求項5] 前記下層は、金属およびケイ素からなる材料で形成されていることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のマスクブランク。

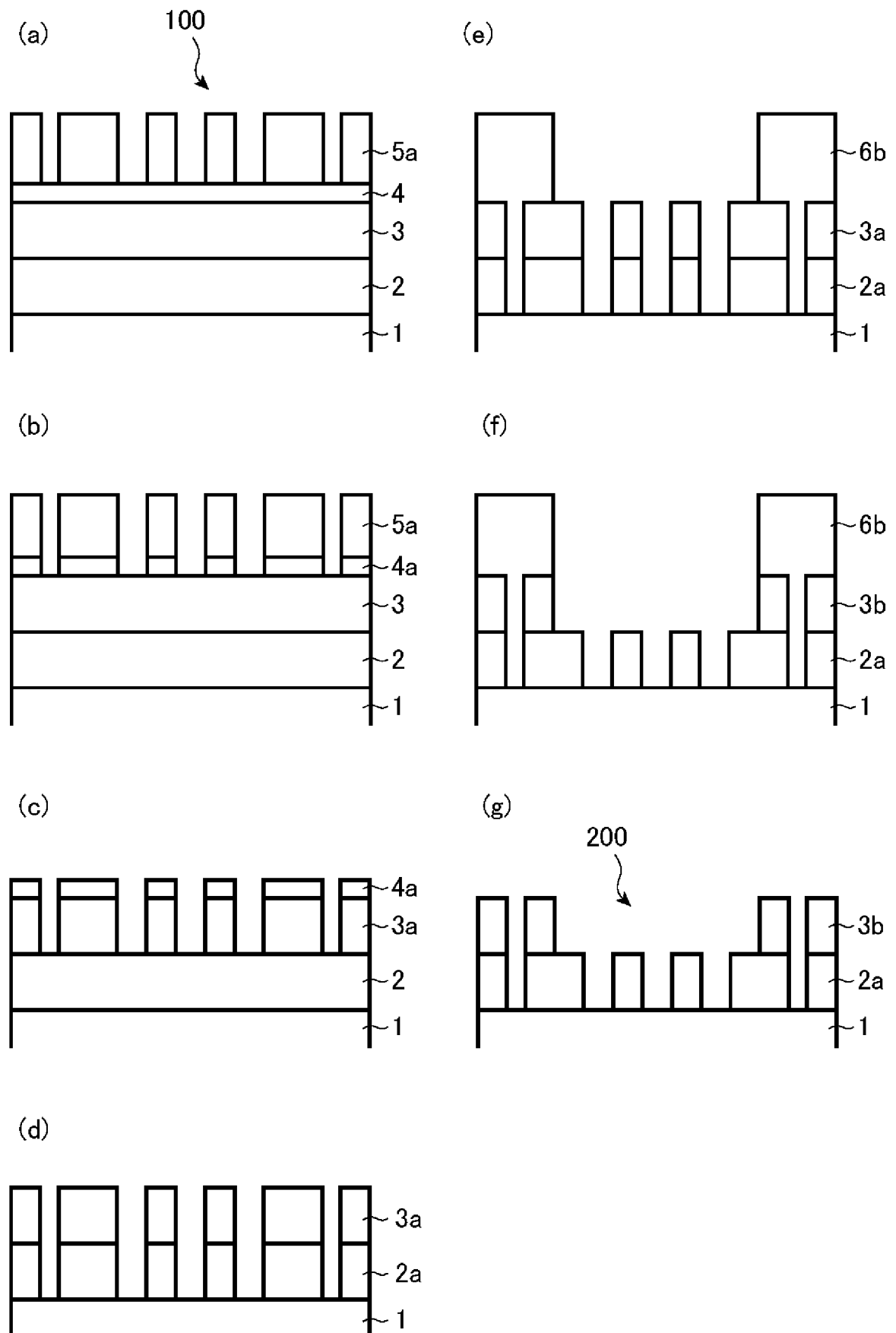
- [請求項6] 前記位相シフト膜は、厚さが90 nm以下であることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載のマスクブランク。
- [請求項7] 前記下層は、厚さが2 nm以上であることを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載のマスクブランク。
- [請求項8] 前記上層は、表層にその表層を除いた部分の上層よりも酸素含有量が多い層を有することを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載のマスクブランク。
- [請求項9] 前記位相シフト膜上に、遮光膜を備えることを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載のマスクブランク。
- [請求項10] 請求項9記載のマスクブランクの位相シフト膜に転写パターンが形成され、前記遮光膜に遮光帯パターンを含むパターンが形成されていることを特徴とする位相シフトマスク。
- [請求項11] 請求項9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、
遮光帯パターンを含む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含む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12] 請求項10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13] 請求項11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/JP2015/078471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F1/32(2012.01)i, H01L21/027(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)

G03F1/32, H01L21/027

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	JP 2014-145920 A (Hoya Corp.), 14 August 2014 (14.08.2014), paragraphs [0039] to [0059]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-13
A	JP 2013-231952 A (S&S Tech Co., Ltd.), 14 November 2013 (14.11.2013), claim 1; paragraphs [0030] to [0050]; fig. 1, 2 & US 2013/0288165 A1 claim 1; paragraphs [0035] to [0058]; fig. 1, 2 & CN 103376641 A & TW 001344340 A	1-13
A	JP 2011-112824 A (Hoya Corp.), 09 June 2011 (09.06.2011), paragraphs [0137] to [0145]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-13

☒ 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
11 December 2015 (11.12.15)

Date of mailing of the international search report
28 December 2015 (28.12.15)

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/JP2015/078471

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 2007-241136 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), paragraphs [0037] to [0053]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-13
A	JP 2003-5347 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 January 2003 (08.01.2003), paragraphs [0016] to [0028]; fig. 1 to 5 & US 2003/0008219 A1 paragraphs [0028] to [0046]; fig. 1 to 5 & EP 001286217 A2 & TW 000535030 B & KR 10-2003-0023460 A	1-13

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, H01L21/027(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. G03F1/32, H01L21/027

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
A	JP 2014-145920 A (H O Y A株式会社)2014.08.14, [0 0 3 9] - [0 0 5 9], 図1 - 図3 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2013-231952 A (株式会社エスアンドエス テック) 2013.11.14, [請求項1], [0 0 3 0] - [0 0 5 0], 図1, 図2 & US 2013/0288165 A1, [請求項1], [0 0 3 5] - [0 0 5 8], 図1, 図2 & CN 103376641 A & TW 001344340 A	1-13

☒ 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 1 . 1 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 2 . 2 0 1 5

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）

植木 隆和

2 M

3 7 0 6

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

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 2011-112824 A (H O Y A株式会社) 2011.06.09, [0 1 3 7] - [0 1 4 5], 図1, 図2 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2007-241136 A (凸版印刷株式会社) 2007.09.20, [0 0 3 7] - [0 0 5 3], 図1, 図2 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2003-5347 A (信越化学工業株式会社) 2003.01.08, [0 0 1 6] - [0 0 2 8], 図1 - 図5 & US 2003/0008219 A1, [0 0 2 8] - [0 0 4 6], 図1 - 図5 & EP 001286217 A2 & TW 000535030 B & KR 10-2003-0023460 A	1-13