(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
2019年7月4日(04.07.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/130802 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 1/32 (2012.01) *G03F 1/74* (2012.01)
G03F 1/54 (2012.01) *G03F 7/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/040505

(22) 国際出願日： 2018年10月31日(31.10.2018)

(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 2017-248999 2017年12月26日(26.12.2017) JP

(71) 出願人: ＨＯＹＡ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). ホーヤ エレクトロニクス シンガポール プライベート リミテッド (**HOYA ELECTRONICS SINGAPORE PTE. LTD.**) [SG/SG]; 528603 クレセント インダストリアル タンピネス１０ Singapore (SG).

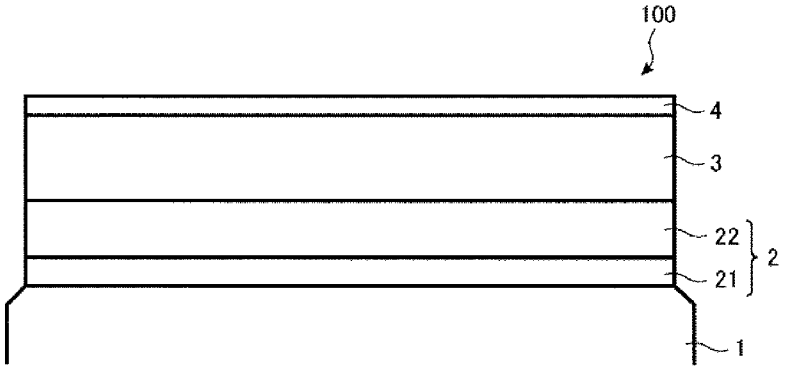
(72) 発明者: 宍戸 博明 (**SHISHIDO, Hiroaki**); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目１０番１号 ＨＯＹＡ株式会社内 Tokyo (JP). 橋本 雅広 (**HASHIMOTO, Masahiro**); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目１０番１号 ＨＯＹＡ株式会社内 Tokyo (JP). 打田 崇 (**UCHIDA, Takashi**); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目１０番１号 ＨＯＹＡ株式会社内 Tokyo (JP). 内田 真理子 (**UCHIDA, Mariko**); 528603 クレセント インダストリアル タンピネス１０ ホーヤ エレクトロニクス シンガポール プライベート リミテッド内 Singapore (SG).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

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

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



(57) **Abstract:** The present invention provides a mask blank capable of suppressing the surface roughness of a transmissive substrate when EB defect correction is performed and suppressing spontaneous etching of the pattern of a phase shift film. A phase shift film held in contact with a transmissive substrate has a laminate structure comprising two or more layers including the lowermost layer. Layers other than the lowermost layer are made of a material containing silicon and one or more elements selected from metalloid elements and nonmetal elements, and the lowermost layer is made of a material containing silicon and nitride, or a material comprising the material containing silicon and nitride and one or more elements selected from metalloid elements and nonmetal elements. In the lowermost layer, a ratio calculated by dividing the number of existing Si_3N_4 bonds by the total number of existing Si_3N_4 bonds, Si_aN_b bonds (here, b/[a+b] < 4/7), and Si – Si bonds is 0.05 or less, and a ratio calculated by dividing the number of existing Si_aN_b bonds by the total number of existing Si_3N_4 bonds, Si_aN_b bonds, and Si–Si bonds is 0.1 or greater.

WO 2019/130802 A1

[続葉有]

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：ＥＢ欠陥修正を行った場合に透光性基板の表面荒れの発生を抑制でき、位相シフト膜のパターンに自発性エッチングが発生することを抑制できるマスクブランクを提供する。 透光性基板に接する位相シフト膜は最下層を含む２層以上の積層構造からなり、最下層以外の層は半金属元素および非金属元素から選ばれる１以上の元素とケイ素とからなる材料で形成され、最下層はケイ素と窒素とからなる材料、または該材料と半金属元素および非金属元素から選ばれる１以上の元素とからなる材料で形成され、最下層において、Si_3N_4結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合（ただし、ｂ／［ａ＋ｂ］＜４／７）およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が０．０５以下であり、Si_aN_b結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が０．１以上である、マスクブランク。

明　細　書

発明の名称 ：

マスクブランク、位相シフトマスク及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に関するものである。また、本発明は、上記の位相シフトマスクを用いた半導体デバイスの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造工程では、フォトリソグラフィ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。近年、半導体装置を製造する際の露光光源にＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）が適用されることが増えてきている。

[0003] 転写用マスクの一種に、ハーフトーン型位相シフトマスクがある。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に開示されている通り、ＭｏＳｉ系膜は、ＡｒＦエキシマレーザーの露光光に対する耐性（いわゆるＡｒＦ耐光性）が低いということが近年判明している。特許文献１では、パターンが形成された後のＭｏＳｉ系膜に対し、プラズマ処理、ＵＶ照射処理、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では、ＳｉＮｘの位相シフト膜を備える位相シフトマスクが開示されており、特許文献３では、ＳｉＮｘの位相シフト膜は高いＡｒＦ耐光性を有することが確認されたことが記されている。一方、特許文献４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。

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：特開平８－２２０７３１号公報

特許文献3：特開２０１４－１３７３８８号公報

特許文献4：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] 一般に、位相シフト膜は、その位相シフト膜に入射する露光光を所定の透過率で透過する機能と、その位相シフト膜を透過した露光光と、その位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を透過した露光光との間で所定の位相差を生じさせる機能とを兼ね備えることが求められる。ＭｏＳｉＮ、ＭｏＳｉＯＮのようなＭｏＳｉ系材料で形成される薄膜は、モリブデン（Ｍｏ）、窒素（Ｎ）、酸素（Ｏ）の各含有量を調整することによって、その薄膜の露光光に対する屈折率ｎおよび消衰係数ｋを調整でき、その調整幅が比較的広い。このため、ＭｏＳｉ系材料で単層構造の位相シフト膜を形成する場合、透過率および位相差の調整幅が比較的広い。

[0007] 一方、ＳｉＮ、ＳｉＯ、ＳｉＯＮのようなケイ素系材料で形成される薄膜は、窒素（Ｎ）、酸素（Ｏ）の各含有量を調整することによって、その薄膜の露光光に対する屈折率ｎおよび消衰係数ｋを調整できるが、その調整幅が比較的狭い。このため、ケイ素系材料で単層構造の位相シフト膜を形成する場合、透過率および位相差の調整幅が比較的狭い。そこで、ケイ素系材料の位相シフト膜を２層以上の積層構造で形成することを考えた。具体的には、窒素の含有量が比較的少ないＳｉＮ系材料層と、窒素の含有量が比較的多い

ケイ素系材料層を含む位相シフト膜を検討した。

[0008] 窒素含有量が比較的少ないＳｉＮ系材料層は、単位膜厚当たりの透過率の低下度合が大きいため、薄い膜厚で設計される場合が多い。窒素含有量が比較的少ないＳｉＮ系材料層は、表面が大気に触れることや洗浄によって生じる酸化が比較的進みやすい。また、窒素含有量が比較的少ないＳｉＮ系材料層は、酸化が進むことによる透過率の低下度合が比較的大きい。これらの点を考慮すると、窒素含有量が少ないＳｉＮ系材料層を最下層として透光性基板に接する位置に設け、その最下層の上に窒素含有量が多いケイ素系材料層をそれ以外の層として設けた位相シフト膜の構成とすることが好ましい。しかしながら、単に位相シフト膜を上述の構成とした場合、位相シフト膜の転写パターンに見つかった黒欠陥部分に対してＥＢ欠陥修正を行ったときに、２つの大きな問題が生じることが判明した。

[0009] １つの大きな問題は、ＥＢ欠陥修正を行って位相シフト膜の転写パターンの黒欠陥部分を除去したときに、黒欠陥が存在していた領域の透光性基板の表面が大きく荒れてしまう（表面粗さが大幅に悪化する）ことであった。ＥＢ欠陥修正後の位相シフトマスクにおける表面が荒れた領域は、ＡｒＦ露光光を透過させる透光部になる領域である。透光部の基板の表面粗さが大幅に悪化するとＡｒＦ露光光の透過率の低下や乱反射などが生じやすく、そのような位相シフトマスクは露光装置のマスクステージに設置して露光転写に使用するときに転写精度の大幅な低下を招いてしまう。

[0010] もう１つの大きな問題は、ＥＢ欠陥修正を行って位相シフト膜の転写パターンの黒欠陥部分を除去するときに、黒欠陥部分の周囲に存在する転写パターンが側壁からエッチングされてしまうことであった（この現象を自発性エッチングという。）。自発性エッチングが発生した場合、転写パターンがＥＢ欠陥修正前の幅よりも大幅に細くなってしまうことが生じる。ＥＢ欠陥修正前の段階で幅が細い転写パターンの場合、パターンの脱落や消失が発生する恐れもある。このような自発性エッチングが生じやすい位相シフト膜の転写パターンを備える位相シフトマスクは、露光装置のマスクステージに設置

して露光転写に使用するときに、転写精度の大幅な低下を招いてしまう。

[0011] 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、ＥＢ欠陥修正を行った場合に透光性基板の表面荒れの発生を抑制でき、位相シフト膜のパターンに自発性エッチングが発生することを抑制できるマスクブランクを提供することを目的としている。また、本発明は、このマスクブランクを用いて製造された位相シフトマスク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

[0012] 前記の課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

[0013] （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、透光性基板に接する最下層を含む２層以上の積層構造からなり、

前記位相シフト膜の最下層以外の層は、半金属元素および非金属元素から選ばれる１以上の元素とケイ素とからなる材料で形成され、

前記最下層は、ケイ素と窒素とからなる材料、または半金属元素および非金属元素から選ばれる１以上の元素とケイ素と窒素とからなる材料で形成され、

前記最下層におけるSi_3N_4結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合（ただし、ｂ／［ａ＋ｂ］＜４／７）およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が０．０５以下であり、

前記最下層におけるSi_aN_b結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が０．１以上である

ことを特徴とするマスクブランク。

[0014] （構成２）

前記最下層以外の層は、窒素および酸素の合計含有量が５０原子％以上であることを特徴とする構成１記載のマスクブランク。

[0015] （構成３）

前記最下層以外の層のうちの少なくとも１層は、窒素の含有量が５０原子％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。

[0016] （構成４）

前記最下層は、ケイ素、窒素および非金属元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３のいずれかに記載のマスクブランク。

（構成５）

前記最下層以外の層のうちの少なくとも１層は、その１層におけるSi_3N_4結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合、Ｓｉ－Ｓｉ結合、Ｓｉ－Ｏ結合およびＳｉ－ＯＮ結合の合計存在数で除した比率が０．８７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。

[0017] （構成６）

前記最下層は、厚さが１６ｎｍ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）

前記位相シフト膜は、ＡｒＦエキシマレーザーの露光光を２％以上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２００度以下の位相差を生じさせる機能とを有す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。

[0018] （構成８）

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、透光性基板に接する最下層を含む２層以上の積層構造からなり、

前記位相シフト膜の最下層以外の層は、半金属元素および非金属元素から選ばれる１以上の元素とケイ素とからなる材料で形成され、

前記最下層は、ケイ素と窒素とからなる材料、または半金属元素および非金属元素から選ばれる１以上の元素とケイ素と窒素とからなる材料で形成され、

前記最下層におけるSi_3N_4結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合（ただし、ｂ／［ａ＋ｂ］＜４／７）およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が０．０５以下であり、

前記最下層におけるSi_aN_b結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が０．１以上である

ことを特徴とする位相シフトマスク。

[0019]（構成１０）

前記最下層以外の層は、窒素および酸素の合計含有量が５０原子％以上であることを特徴とする構成９記載の位相シフトマスク。

（構成１１）

前記最下層以外の層のうちの少なくとも１層は、窒素の含有量が５０原子％以上であることを特徴とする構成９または１０に記載の位相シフトマスク。

[0020]（構成１２）

前記最下層は、ケイ素、窒素および非金属元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９から１１のいずれかに記載の位相シフトマスク。

（構成１３）

前記最下層以外の層のうちの少なくとも１層は、その１層におけるSi_3N_4結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合、Ｓｉ－Ｓｉ結合、Ｓｉ－Ｏ結合およびＳｉ－ＯＮ結合の合計存在数で除した比率が０．８７以上であることを特徴とする構成９から１２のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0021]（構成１４）

前記最下層は、厚さが１６ｎｍ以下であることを特徴とする構成９から１３のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0022]（構成１５）

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２００度以下の位相差を生じさせる機能とを有することを特徴とする構成９から１４のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0023]（構成１６）

前記位相シフト膜上に、遮光パターンが形成された遮光膜を備えることを特徴とする構成９から１５のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0024]（構成１７）

構成９から１６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。

発明の効果

[0025] 本発明のマスクブランクは、ＳｉＮ系材料で形成された転写パターンの黒欠陥部分に対してＥＢ欠陥修正を行った場合に、透光性基板の表面荒れの発生を抑制でき、かつ転写パターンに自発性エッチングが発生することを抑制できる。

[0026] 本発明の位相シフトマスクは、その位相シフトマスクの製造途上で位相シフト膜の転写パターンの黒欠陥部分に対してＥＢ欠陥修正を行った場合においても、黒欠陥部分の近傍の透光性基板の表面荒れの発生が抑制でき、かつ位相シフト膜の転写パターンに自発性エッチングが発生することを抑制できる。

[0027] このため、本発明の位相シフトマスクは転写精度の高い位相シフトマスクとなる。

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図である。

[図3]本発明の実施例１に係るマスクブランクの位相シフト膜の下層（最下層）に対してＸ線光電子分光分析を行った結果を示す図である。

[図4]本発明の実施例３に係るマスクブランクの位相シフト膜の下層（最下層）に対してＸ線光電子分光分析を行った結果を示す図である。

[図5]本発明の比較例１に係るマスクブランクの位相シフト膜の下層（最下層）に対してＸ線光電子分光分析を行った結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0029] 本発明者らは、２層以上の積層構造からなり、最下層をＳｉＮ系材料で形成された位相シフト膜の転写パターンの黒欠陥部分に対してＥＢ欠陥修正を行った場合に、透光性基板の表面荒れの発生が抑制され、かつ位相シフト膜の転写パターンに自発性エッチングが発生することが抑制された位相シフト膜の構成について鋭意研究を行った。

[0030] ＥＢ欠陥修正で用いられるXeF_2ガスは、ケイ素系材料に対して等方性エッチングを行うときの非励起状態のエッチングガスとして知られている。そのエッチングは、ケイ素系材料への非励起状態のXeF_2ガスの表面吸着、ＸｅとＦに分離、ケイ素の高次フッ化物の生成、揮発というプロセスで行われる。ケイ素系材料の薄膜パターンに対するＥＢ欠陥修正では、薄膜パターンの黒欠陥部分に対してXeF_2ガス等の非励起状態のフッ素系ガスを供給し、黒欠陥部分の表面にそのフッ素系ガスを吸着させてから、黒欠陥部分に対して電子線を照射する。これにより、黒欠陥部分のケイ素は励起してフッ素との結合が促進され、電子線を照射しない場合よりも大幅に速くケイ素の高次フッ化物となって揮発する。黒欠陥部分の周囲の薄膜パターンにフッ素系ガスが吸着しないようにすることは困難であるため、ＥＢ欠陥修正時に黒欠陥部分の周囲の薄膜パターンもエッチングはされる。窒素と結合しているケイ素をエッチングする場合、XeF_2ガスのフッ素がケイ素と結合してケイ素の

高次フッ化物を生成するには、ケイ素と窒素の結合を断ち切る必要がある。電子線が照射された黒欠陥部分は、ケイ素が励起されるため、窒素との結合を断ち切ってフッ素と結合して揮発しやすくなる。一方、他の元素と未結合のケイ素は、フッ素と結合しやすい状態といえる。このため、他の元素と未結合のケイ素は、電子線の照射を受けず励起していない状態のものや、黒欠陥部分の周辺の薄膜パターンであって電子線の照射の影響をわずかに受けた程度のものでも、フッ素と結合して揮発しやすい傾向がある。これが自発性エッチングの発生メカニズムと推測される。

[0031] ＳｉＮ系材料で単層構造の位相シフト膜を形成する場合、窒素含有量を比較的多くする必要がある。このような位相シフト膜では、ＥＢ欠陥修正時に自発性エッチングの問題が生じにくい。一方、上述した２層以上の積層構造の位相シフト膜の場合、窒素含有量が大幅に少ないＳｉＮ系材料を最下層に用いると、膜中のケイ素が窒素と結合している比率が低く、他の元素と未結合のケイ素の比率は高いといえる。このような膜は、ＥＢ欠陥修正時に自発性エッチングの問題が生じやすくなっていると考えられる。

[0032] 次に、本発明者らは、位相シフト膜の最下層を形成するＳｉＮ系材料の窒素含有量を増やすことを検討した。窒素含有量を大幅に増やすと、消衰係数ｋが大幅に小さくなり、最下層を含む位相シフト膜の厚さが大幅に厚くなる必要が生じ、ＥＢ欠陥修正時の修正レートが低下する。これらのことを考慮し、窒素含有量をある程度増やしたＳｉＮ系材料で位相シフト膜の最下層を透光性基板上に形成し、ＥＢ欠陥修正を試みた。その結果、その位相シフト膜は、黒欠陥部分の修正レートが十分に大きく、かつ自発性エッチングの発生を抑制することができていたが、修正後の透光性基板の表面に顕著な荒れが発生していた。位相シフト膜の黒欠陥部分の修正レートが十分に大きいということは、透光性基板との間でのエッチング選択性が十分に高くなっており、透光性基板の表面を顕著に荒らすようなことは生じないはずであった。

[0033] 本発明者らは、さらに鋭意研究を行った結果、位相シフト膜の最下層において、ＳｉＮ系材料中のSi_3N_4結合の存在比率が大きくなると、ＥＢ欠陥

修正時における透光性基板の表面の荒れが顕著となることを突き止めた。ＳｉＮ系材料の内部には、ケイ素以外の元素と未結合の状態であるＳｉ－Ｓｉ結合と、化学量論的に安定な結合状態であるSi_3N_4結合と、比較的不安定な結合状態であるSi_aN_b結合（ただし、ｂ／［ａ＋ｂ］＜４／７。以下同様。）が主に存在すると考えられる。Si_3N_4結合はケイ素と窒素の結合エネルギーが特に高いため、Ｓｉ－Ｓｉ結合やSi_aN_b結合に比べ、電子線を照射してケイ素を励起させたときに、ケイ素が窒素との結合を断ち切ってフッ素と結合した高次のフッ化物を生成しにくい。また、位相シフト膜の最下層において、ＳｉＮ系材料の窒素含有量が少ないと、材料中のSi_3N_4結合の存在比率は低い傾向にある。

[0034] これらのことから、本発明者らは以下の仮説を立てた。すなわち、位相シフト膜の最下層において、Si_3N_4結合の存在比率が低い場合、黒欠陥部分を平面視したときのSi_3N_4結合の分布はまばら（不均一）になっていると考えられる。このような黒欠陥部分に対し、上方から電子線を照射してＥＢ欠陥修正を行うと、Ｓｉ－Ｓｉ結合とSi_aN_b結合のケイ素は早期にフッ素と結合して揮発していくのに対し、Si_3N_4結合のケイ素は窒素との結合を断ち切るのに多くのエネルギーを必要とするため、フッ素と結合して揮発するまでに時間が掛かる。これによって、黒欠陥部分の膜厚方向の除去量に平面視において大きな差が生じる。このような平面視での除去量の差が膜厚方向の各所で生じた状態でＥＢ欠陥修正を継続すると、電子線が照射される黒欠陥部分において、ＥＢ欠陥修正が透光性基板まで早期に到達して透光性基板の表面が露出している領域と、ＥＢ欠陥修正が透光性基板まで到達せずに黒欠陥部分がまだ透光性基板の表面上に残っている領域が生じてしまう。そして、この黒欠陥部分が残っている領域にだけ電子線を照射することは技術的に困難であるため、黒欠陥部分が残っている領域を除去するＥＢ欠陥修正を継続している間、透光性基板の表面が露出している領域も電子線の照射を受け続ける。ＥＢ欠陥修正に対して透光性基板は全くエッチングされないわけではないので、ＥＢ欠陥修正が完了するまでに透光性基板の表面が荒らさ

れてしまう。

[0035] この仮説を基に鋭意研究を行った結果、位相シフト膜の最下層を形成するＳｉＮ系材料におけるＳｉ$_3$Ｎ$_4$結合の存在数を、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$結合、Ｓｉ$_a$Ｎ$_b$結合およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が一定値以下であれば、その位相シフト膜の黒欠陥部分に対してＥＢ欠陥修正を行ったときに、黒欠陥部分が存在していた領域の透光性基板の表面荒れが、位相シフトマスクとして用いられるときの露光転写時に実質的な影響がない程度に低減させることができることを突き止めた。具体的には、位相シフト膜の最下層におけるＳｉ$_3$Ｎ$_4$結合の存在数を、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$結合、Ｓｉ$_a$Ｎ$_b$結合（ただし、ｂ／［ａ＋ｂ］＜４／７）およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が０．０５以下であれば、ＥＢ欠陥修正に係る透光性基板の表面荒れを大幅に抑制することができるといえる。

[0036] さらに、位相シフト膜の最下層におけるＳｉ$_a$Ｎ$_b$結合の存在数を、Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$結合、Ｓｉ$_a$Ｎ$_b$結合およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が０．１以上であれば、位相シフト膜の最下層中に窒素と結合したケイ素が一定比率以上存在することになり、その黒欠陥部分に対してＥＢ欠陥修正を行ったときに、黒欠陥部分の周囲の転写パターン側壁に自発性エッチングが生じることを大幅に抑制することができることも突き止めた。

本発明は、以上の鋭意検討の結果、完成されたものである。

[0037] 次に、本発明の実施の形態について説明する。

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。

[0038] 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ＡｒＦ露光光の波長（約１９３ｎｍ）における屈折率ｎは、１．５以上１．６以下であることが好ましく、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。

[0039] 位相シフト膜２は、ＡｒＦ露光光に対する透過率が２％以上であることが好ましい。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ためである。位相シフト膜２の露光光に対する透過率は、３％以上であるとより好ましく、４％以上であるとさらに好ましい。また、位相シフト膜２の露光光に対する透過率は、４０％以下であると好ましく、３５％以下であるとより好ましい。

[0040] 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ＡｒＦ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２００度以下の範囲になるように調整されていることが好ましい。位相シフト膜２における前記位相差は、１５５度以上であることがより好ましく、１６０度以上であるとさらに好ましい。他方、位相シフト膜２における前記位相差は、１９５度以下であることがより好ましく、１９０度以下であるとさらに好ましい。

[0041] 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。本実施の形態では、下層２１が透光性基板１に接する最下層となっている。

位相シフト膜２の全体で、上記の透過率、位相差の各条件を少なくとも満たすために、下層２１のＡｒＦ露光光の波長に対する屈折率ｎ（以下、単に屈折率ｎという。）は、１．５５以下であることが好ましい。また、下層２１の屈折率ｎは、１．２５以上であると好ましい。下層２１の消衰係数ｋは、２．００以上であると好ましい。また、下層２１のＡｒＦ露光光の波長に対する消衰係数ｋ（以下、単に消衰係数ｋという。）は、２．４０以下であると好ましい。なお、下層２１の屈折率ｎおよび消衰係数ｋは、下層２１の全体を光学的に均一な１つの層とみなして導出された数値である。

[0042] 位相シフト膜２が上記の条件を満たすために、上層２２の屈折率ｎは、２．３０以上であることが好ましく、２．４０以上であるとより好ましい。また、上層２２の屈折率ｎは、２．８０以下であると好ましく、２．７０以下であるとより好ましい。上層２２の消衰係数ｋは、１．００以下であると好ましく、０．９０以下であるとより好ましい。また、上層２２の消衰係数ｋは、０．２０以上であると好ましく、０．３０以上であるとより好ましい。なお、上層２２の屈折率ｎおよび消衰係数ｋは、後述の表層部分を含む上層２２の全体を光学的に均一な１つの層とみなして導出された数値である。

[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、貴ガスと反応性ガス（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、スパッタリング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。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] 下層２１の厚さは、位相シフト膜２に求められる所定の透過率、位相差の条件を満たせる範囲で、極力薄くすることが望まれる。下層２１の厚さは１６ｎｍ以下であると好ましく、１４ｎｍ以下であるとより好ましく、１２ｎｍ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、２ｎｍ以上であることが好ましく、３ｎｍ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。なお、位相シフト膜２を３つ以上の層で形成する場合には、最下層の層の厚さが下層２１の厚さに対応する。

[0045] 上層２２の厚さは８０ｎｍ以下であると好ましく、７０ｎｍ以下であるとより好ましく、６５ｎｍ以下であるとさらに好ましい。また、上層２２の厚さは、４０ｎｍ以上であることが好ましく、４５ｎｍ以上であるとより好ましい。なお、位相シフト膜２を３つ以上の層で形成する場合には、最下層以外の層の厚さが上層２２の厚さに対応する。

[0046] 下層２１は、ケイ素と窒素とからなる材料、または半金属元素および非金属元素から選ばれる１以上の元素とケイ素と窒素とからなる材料で形成される。この半金属元素の中でも、ホウ素、ゲルマニウム、アンチモン及びテルルから選ばれる１以上の元素を含有させると、スパッタリングターゲットとして用いるケイ素の導電性を高めることが期待できるため、好ましい。

[0047] ケイ素はフッ素と結合したときに沸点の低いフッ化物を生成するため、ＥＢ欠陥修正時に自発性エッチングを起こしやすいのに対し、半金属元素はフッ素と結合したときにケイ素の場合よりも沸点の高いフッ化物を生成する。このため、下層２１に半金属元素を含有させても自発性エッチングが生じやすい方向には作用しない。また、ＥＢ欠陥修正では、修正する対象の下層２１と酸化ケイ素を主成分とする透光性基板との間の修正レート差が十分に大きくなるように調整するのが一般的である。そして、半金属元素の方がケイ素よりも修正レートが速くなる傾向がある。さらに、修正レートが速くなるにつれて、ＥＢ欠陥修正時に透光性基板の表面荒れが発生しにくくなる傾向がある。

[0048] これらのことから、ＥＢ欠陥修正の観点においては、下層２１に半金属元素を含有することは好ましいといえる。一方、下層２１中の半金属元素の含有量が多くなるにつれて、下層２１の光学特性に無視しがたい変化が生じてくる。以上の点を総合的に考慮すると、下層２１に半金属元素を含有させる場合、その含有量は１０原子％以下であると好ましく、５原子％以下であるとより好ましく、３原子％以下であるとさらに好ましい。

[0049] 下層２１に酸素を含有させることによるＥＢ欠陥修正の修正レートに与える影響が大きいが、下層２１を形成するときに酸素が入り込むことを避ける

ことは難しい。下層２１は、酸素の含有量が３原子％以下であれば、下層２１のＥＢ欠陥修正の修正レートに与える影響を小さくすることができる。下層２１の酸素含有量は２原子％以下であることが好ましく、１原子％以下であるとより好ましく、Ｘ線光電子分光法による分析で検出下限値以下であるとさらに好ましい。

[0050] 下層２１に窒素以外の非金属元素も含有させる場合、非金属元素の中でも、炭素、フッ素及び水素から選ばれる１以上の元素を含有させると好ましい。上記に列挙された非金属元素を下層２１に含有させることによるＥＢ欠陥修正の修正レートに与える影響は比較的小さい。上記に列挙された非金属元素の下層２１中の含有量は５原子％以下であることが好ましく、３原子％以下であるとより好ましく、Ｘ線光電子分光法による分析で検出下限値以下であるとさらに好ましい。一方、下層２１に窒素以外の非金属元素も含有させることができる非金属元素には、ヘリウム（Ｈｅ）、アルゴン（Ａｒ）、クリプトン（Ｋｒ）およびキセノン（Ｘｅ）等の貴ガスも含まれる。下層２１に貴ガスを含有することによってＥＢ欠陥修正時の下層２１の傾向に実質的な変化は生じない。なお、下層２１は、ケイ素、窒素および非金属元素からなる材料で形成されていることが好ましい。

[0051] 下層２１において、Si_3N_4結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合（ただし、ｂ／［ａ＋ｂ］＜４／７）およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が０．０５以下であり、かつ、Si_aN_b結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が０．１以上である。これらの点について、図３および図４を用いて後述する。ここで、下層２１では、ケイ素および窒素の合計含有量が９７原子％以上であることが好ましく、９８原子％以上である材料で形成されることがより好ましい。一方、下層２１は、下層２１を構成する各元素の含有量の膜厚方向での差が、いずれも１０％未満であることが好ましく、５％以下であるとより好ましい。下層２１をＥＢ欠陥修正で除去するときの修正レートのバラつきを小さくするためである。

[0052] 上層２２は、半金属元素および非金属元素から選ばれる１以上の元素とケイ素とからなる材料で形成される。この半金属元素の中でも、ホウ素、ゲルマニウム、アンチモン及びテルルから選ばれる１以上の元素を含有させると、スパッタリングターゲットとして用いるケイ素の導電性を高めることが期待できるため、好ましい。また、非金属元素の中でも、窒素、炭素、フッ素及び水素から選ばれる１以上の元素を含有させると好ましい。この非金属元素には、ヘリウム（Ｈｅ）、アルゴン（Ａｒ）、クリプトン（Ｋｒ）およびキセノン（Ｘｅ）等の貴ガスも含まれる。

[0053] 上層２２を形成する材料は、窒素および酸素の合計含有量が５０原子％以上であると好ましく、窒素の含有量が５０原子％以上であるとより好ましい。また、上層２２の酸素の含有量は、１０原子％以下であると好ましく、５原子％以下であるとより好ましく、３原子％以下であるとさらに好ましい。そして、上層２２を形成する材料において、Si_3N_4結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合、Ｓｉ－Ｓｉ結合、Ｓｉ－Ｏ結合およびＳｉ－ＯＮ結合の合計存在数で除した比率が０．８７以上であるとさらに好ましい。このような材料で上層２２を形成すると、上層２２を平面視したときのSi_3N_4結合の分布は比較的均一でまばらになりにくい。このため、ＥＢ欠陥修正時において修正箇所の上層２２を均一に除去することができ、下層２１への影響を抑制できる点で好ましい。

[0054] さらに、上層２２の上に図示しない最上層を設けてもよい。この場合の最上層は、ケイ素と酸素とからなる材料、または半金属元素および非金属元素から選ばれる１以上の元素とケイ素と酸素とからなる材料で形成すると好ましい。最上層の酸素の含有量は、４０原子％以上であると好ましく、５０原子％以上であるとより好ましく、６０原子％以上であるとさらに好ましい。最上層の酸素の含有量が４０原子％以上であれば、最上層の内部は、SiO_2結合が多くを占め、最上層を平面視したときのSiO_2結合の分布は均一でまばらになりにくい。このため、ＥＢ欠陥修正時において修正箇所の最上層を均一に除去することができ、下層２１への影響を抑制できる。

[0055] 一方、上述した最上層を設けない場合において、上層２２を形成する材料を、ケイ素と酸素とからなる材料、または半金属元素および非金属元素から選ばれる１以上の元素とケイ素と酸素とからなる材料で形成してもよい。この場合、上層２２の酸素の含有量は、４０原子％以上であると好ましく、５０原子％以上であるとより好ましく、６０原子％以上であるとさらに好ましい。上層２２の酸素の含有量が４０原子％以上であれば、上層２２の内部は、SiO_2結合が多くを占め、上層２２を平面視したときのSiO_2結合の分布は均一でまばらになりにくい。このため、ＥＢ欠陥修正時において修正箇所の上層２２を均一に除去することができ、下層２１への影響を抑制できる。

[0056] 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。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] 本実施形態における位相シフト膜２は、透光性基板１上に位相シフト膜２のみが存在する状態において、ＡｒＦ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３５％以上であると好ましい。透光性基板１上に位相シフト膜２のみが存在する状態とは、このマスクブランク１００から位相シフトマスク２００（図２（ｇ）参照。）を製造したときに、位相シフトパターン２ａの上に遮光パターン３ｂが積層していない状態（遮光パターン３ｂが積層していない位相シフトパターン２ａの領域）のことをいう。単層構造の位相シフト膜では、裏面反射率を高めることは難しく、本実施形態のような最下層を含む２層以上の積層構造の位相シフト膜は、裏面反射率を従来よりも高くすることが可能である。このような裏面反射率を有する位相シフトマスク２００は、位相シフトパターン２ａの内部でのＡｒＦ露光光

の吸収量を少なくすることができる。これにより、位相シフトパターン２ａの内部でＡｒＦ露光光を吸収して熱に変換されることで生じる発熱量を少なくできる。そして、この位相シフトパターン２ａの発熱に起因して生じる透光性基板１の熱膨張と、それによって生じる位相シフトパターン２ａの移動を小さくすることができる。

[0058] 本実施形態における位相シフト膜２は、下層２１および上層２２の２層の積層構造からなるものであるが、これに限らず３層以上の積層構造であってもよい。ここで、位相シフト膜２を、透光性基板１側から透光性基板の表面に接する最下層、中間層、上層の順に積層した構造とした場合、最下層、中間層、上層の露光光の波長における屈折率をそれぞれn_1、n_2、n_3としたとき、$n_1 < n_2$および$n_2 > n_3$の関係を満たし、最下層、中間層、上層の露光光の波長における消衰係数をそれぞれk_1、k_2、k_3としたとき、$k_1 > k_2 > k_3$の関係を満たすように構成することが好ましい。このように位相シフト膜２を構成すると、位相シフト膜２のパターン（位相シフトパターン２ａ）の熱膨張を抑制し、これに起因す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。

[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、位相シフトマスクの場合も同じである。位相シフトマスクの外周領域は、ＯＤが２．８以上であると好ましく、３．０以上であるとより好ましい。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。

[0062] 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。

[0063] また、上層２２（特に表層部分）を形成する材料との間でドライエッチングに対するエッチング選択性が得られるのであれば、遮光膜３を遷移金属と

ケイ素を含有する材料で形成してもよい。遷移金属とケイ素を含有する材料は遮光性能が高く、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] 一方、遮光膜３として、位相シフト膜２側からクロムを含有する材料からなる層と遷移金属とケイ素を含有する材料からなる層がこの順に積層した構造を備えてもよい。この場合におけるクロムを含有する材料および遷移金属とケイ素を含有する材料の具体的な事項については、上記の遮光膜３の場合と同様である。

[0065] マスクブランク１００において、遮光膜３をエッチングするときに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を遮光膜３の上にさらに積層させた構成とすると好ましい。ハードマスク膜４は、基本的に光学濃度の制限を受けないため、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。

[0066] 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、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ＨＭＤＳ（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。

[0067] 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。

[0068] 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できる。なお、レジスト膜は、膜厚が８０ｎｍ以下であるとより好ましい。

[0069] 図２に、上記実施形態のマスクブランク１００から製造される本発明の実施形態に係る位相シフトマスク２００とその製造工程を示す。図２（ｇ）に示されているように、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に転写パターンである位相シフトパターン２ａが形成され、遮光膜３に遮光パターン３ｂ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。

[0070] 本発明の実施形態に係る位相シフトマスクの製造方法は、前記のマスクブランク１００を用いるものであり、ドライエッチングにより遮光膜３に転写パターンを形成する工程と、転写パターンを有する遮光膜３をマスクとするドライエッチングにより位相シフト膜２に転写パターンを形成する工程と、遮光パターンを有するレジスト膜（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に遮光パターン３ｂ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た場合について述べる。

[0071] 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５ａを形成した（図２（ａ）参照）。なお、このとき、電子線描画したレジストパターン５ａ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転写パターンの他にプログラム欠陥を加えておいた。続いて、第１のレジストパターン５ａ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４ａ）を形成した（図２（ｂ）参照）。

[0072] 次に、レジストパターン５ａを除去してから、ハードマスクパターン４ａ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３ａ）を形成する（図２（ｃ）参照）。続いて、遮光パターン３ａ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２ａ）を形成し、かつハードマスクパターン４ａを除去した（図２（ｄ）参照）。

[0073] 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）。

[0074] 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。

[0075] 図２に示す製造方法によって製造された位相シフトマスク２００は、透光性基板１上に、転写パターンを有する位相シフト膜２（位相シフトパターン２ａ）を備えた位相シフトマスクである。製造した実施例１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。このため、ＥＢ欠陥修正によりその黒欠陥部分を除去した。

[0076] このように位相シフトマスク２００を製造することにより、その位相シフトマスク２００の製造途上で位相シフトパターン２ａの黒欠陥部分に対して

ＥＢ欠陥修正を行った場合においても、黒欠陥部分の近傍の透光性基板１の表面荒れの発生が抑制でき、かつ位相シフトパターン２ａに自発性エッチングが発生することを抑制できる。

[0077] さらに、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している。

[0078] 本発明の位相シフトマスク２００やマスクブランク１００は、上記の通りの効果を有するため、ＡｒＦエキシマレーザーを露光光とする露光装置のマスクステージに位相シフトマスク２００をセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に転写パターンを露光転写する際、半導体デバイス上のレジスト膜に、高いＣＤ精度で転写パターンを転写することができる。このため、このレジスト膜のパターンをマスクとして、その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

[0079] 以下、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明するための、実施例１～４および比較例１、２について述べる。

［マスクブランクの製造］

実施例１～４および比較例１、２のそれぞれについて、主表面の寸法が約１５２ｍｍ×約１５２ｍｍで、厚さが約６．２５ｍｍの合成石英ガラスからなる透光性基板１を準備した。この透光性基板１は、端面及び主表面が所定の表面粗さに研磨され、その後、所定の洗浄処理および乾燥処理を施されたものであった。

[0080] 次に、枚葉式ＲＦスパッタ装置内に透光性基板１を設置し、ケイ素（Ｓｉ）ターゲットを用い、クリプトン（Ｋｒ）、窒素（N_2）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、ＲＦ電源による反応性スパッタリング（ＲＦスパッタリング）により、ケイ素および窒素からなる位相シフト膜２の下層Ａを、実施例１の位相シフト膜２の下層２１として透光性基板

１上に形成した。同様に、ケイ素および窒素からなる位相シフト膜２の下層Ｂ、Ｃ、Ｄ、Ｅ、Ｆを、実施例２～４、比較例１、２の位相シフト膜２の下層２１としてそれぞれの透光性基板１上に形成した。下層Ａ～Ｆのそれぞれについての、スパッタリング時のＲＦ電源の電力、スパッタリングガスの流量比、Ｓｉ－Ｓｉ結合、Si_aN_b結合およびSi_3N_4結合の存在数の比率（存在比率）を、表１に示す。なお、表１及び後述する表２において、電力（Ｐｗｒ）の単位は、ワット（Ｗ）である。

[0081] [表1]

	成膜条件				存在比率		
	Pwr	Kr	N_2	He	Si-Si	Si_aN_b	Si_3N_4
下層A	1500	20	3.0	100	0.746	0.254	0.000
下層B	1500	20	2.3	100	0.898	0.102	0.000
下層C	1500	20	5.8	100	0.605	0.373	0.022
下層D	1500	20	7.0	100	0.574	0.382	0.044
下層E	1725	20	8.5	100	0.430	0.518	0.052
下層F	1725	20	2.0	100	0.978	0.022	0.000

[0082] 下層Ａ～ＦのSi_aN_b結合およびSi_3N_4結合の存在数の比率（存在比率）は、以下のようにして算出した。まず、上記の実施例１～４、比較例１、２の位相シフト膜２の下層２１と同じ成膜条件で、別の透光性基板の主表面上に、別の下層Ａ～Ｆを形成した。そして、この下層Ａ～Ｆに対して、Ｘ線光電子分光分析を行った。このＸ線光電子分光分析では、下層Ａ～Ｆの表面に対してＸ線（ＡｌＫα線：１４８６ｅＶ）を照射してその下層Ａ～Ｆから放出される光電子の強度を測定し、Ａｒガススパッタリングで下層Ａ～Ｆの表面を約０．６５ｎｍの深さだけ掘り込み、掘り込んだ領域の下層Ａ～Ｆに対してＸ線を照射してその領域から放出される光電子の強度を測定するというステップを繰り返すことで、下層Ａ～Ｆの各深さにおけるＳｉ２ｐナロースペクトルをそれぞれ取得した。ここで、取得されたＳｉ２ｐナロースペクトルは、透光性基板１が絶縁体であるため、導電体上で分

析する場合のスペクトルに対してエネルギーが低めに変位している。この変位を修正するため、導電体であるカーボンのピークに合わせた修正を行っている。

[0083] この取得したＳｉ２ｐナロースペクトルには、Ｓｉ－Ｓｉ結合、Si_aN_b結合およびSi_3N_4結合のピークがそれぞれ含まれている。そして、Ｓｉ－Ｓｉ結合、Si_aN_b結合およびSi_3N_4結合のそれぞれのピーク位置と、半値全幅ＦＷＨＭ（full width at half maximum）を固定して、ピーク分離を行った。具体的には、Ｓｉ－Ｓｉ結合のピーク位置を９９．３５ｅＶ、Si_aN_b結合のピーク位置を１００．６ｅＶ、Si_3N_4結合のピーク位置を１０１．８１ｅＶとし、それぞれの半値全幅ＦＷＨＭを１．７１として、ピーク分離を行った。そして、ピーク分離されたＳｉ－Ｓｉ結合、Si_aN_b結合およびSi_3N_4結合のそれぞれのスペクトルについて、面積をそれぞれ算出した。これらの算出された面積は、分析装置が備えている公知の手法のアルゴリズムにより算出されたバックグラウンドを差し引いたものである。そして、それぞれのスペクトルについて算出されたそれぞれの面積に基づき、Ｓｉ－Ｓｉ結合、Si_aN_b結合およびSi_3N_4結合の存在数の比率を算出した。

[0084] 図３、図４、図５は、実施例１、実施例３、比較例１のそれぞれに係るマスクブランクの位相シフト膜の下層（最下層）に対してＸ線光電子分光分析を行った結果のうち、所定深さにおけるＳｉ２ｐナロースペクトルを示す図である。これらの図に示すように、Ｓｉ２ｐナロースペクトルに対し、Ｓｉ－Ｓｉ結合、Si_aN_b結合およびSi_3N_4結合のそれぞれにピーク分離を行い、バックグラウンドを差し引いた面積をそれぞれ算出し、Ｓｉ－Ｓｉ結合、Si_aN_b結合およびSi_3N_4結合の存在数の比率を算出した。

[0085] その結果、表１に示されるように、下層Ａ～Ｄは、Si_3N_4結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が０．０５以下という条件と、Si_aN_b結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が０．１以上という条件のいずれをも満たすものであった。一方、下層Ｅは、Si_3N

$_4$結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が０．０５以下という条件を満たさないものであった。また、下層Ｆは、Si_aN_b結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が０．１以上という条件を満たさないものであった。

[0086] 次に、枚葉式ＲＦスパッタ装置内に位相シフト膜２の下層２１が形成された透光性基板１を設置し、ケイ素（Ｓｉ）ターゲットを用い、クリプトン（Ｋｒ）、窒素（N_2）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、ＲＦ電源による反応性スパッタリング（ＲＦスパッタリング）により、ケイ素および窒素を含有する位相シフト膜２の上層Ａ（ＳｉＮ膜　Ｓｉ：Ｎ：Ｏ＝４４原子％：５５原子％：１原子％）を、実施例１、３、比較例１の位相シフト膜２の上層２２として、実施例１、３、比較例１の下層２１上にそれぞれ形成した。同様に、ケイ素および窒素を含有する位相シフト膜２の上層Ｂ（ＳｉＮ膜　Ｓｉ：Ｎ：Ｏ＝４４原子％：５５原子％：１原子％）を、実施例２、４、比較例２の位相シフト膜２の上層２１として、実施例２、４、比較例２のそれぞれの下層２１上に形成した。なお、上層Ａ、Ｂの組成は、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）による測定によって得られた結果である。上層Ａ、Ｂのそれぞれについての、スパッタリング時のＲＦ電源の電力、スパッタリングガスの流量比を、表２に示す。

[0087] [表2]

	成膜条件				存在比率		
	Pwr	Kr	N_2	He	Si_3N_4	Si_aN_b	Si-O/Si-ON
上層A	1500	15	15	85	0.877	0.090	0.033
上層B	1500	15	15	80	0.884	0.092	0.024

[0088] 次に、膜の応力調整を目的に、この上層Ａが形成された実施例１、３、比較例１の透光性基板１と、上層Ｂが形成された実施例２、４、比較例６の透光性基板１に対し、大気中において加熱温度５５０℃、処理時間１時間の条

件で加熱処理を行った。

[0089] 上層Ａ、ＢのＳｉ－Ｓｉ結合、Si_aN_b結合およびSi_3N_4結合の存在数の比率（存在比率）は、以下のようにして算出した。まず、上記の実施例１～４、比較例１、２の位相シフト膜２の上層２２と同じ成膜条件で、別の透光性基板の主表面上に、別の上層Ａ、Ｂを形成し、さらに同じ条件で加熱処理を行った。そして、この上層Ａ、Ｂに対して、Ｘ線光電子分光分析を行った。このＸ線光電子分光分析では、上層Ａ、Ｂの表面に対してＸ線（ＡｌＫα線：１４８６ｅＶ）を照射してその上層Ａ、Ｂにから放出される光電子の強度を測定し、Ａｒガススパッタリングで上層Ａ、Ｂの表面を約０．６５ｎｍの深さだけ掘り込み、掘り込んだ領域の上層Ａ、Ｂに対してＸ線を照射してその領域から放出される光電子の強度を測定するというステップを繰り返すことで、上層Ａ、Ｂの各深さにおけるＳｉ２ｐナロースペクトルをそれぞれ取得した。ここで、取得されたＳｉ２ｐナロースペクトルは、透光性基板１が絶縁体であるため、導電体上で分析する場合のスペクトルに対してエネルギーが低めに変位している。この変位を修正するため、導電体であるカーボンのピークに合わせた修正を行っている。

[0090] この取得したＳｉ２ｐナロースペクトルには、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合およびＳｉ－Ｏ／Ｓｉ－ＯＮ結合のピークがそれぞれ含まれている。そして、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合およびＳｉ－Ｏ／Ｓｉ－ＯＮ結合のそれぞれのピーク位置と、半値全幅ＦＷＨＭ（full width at half maximum）を固定して、ピーク分離を行った。なお、Ｓｉ－Ｓｉ結合については、ピーク分離ができなかった（検出下限値以下）。そして、ピーク分離されたSi_3N_4結合、Si_aN_b結合およびＳｉ－Ｏ／Ｓｉ－ＯＮ結合のそれぞれのスペクトルについて、面積をそれぞれ算出した。これらの算出された面積は、分析装置が備えている公知の手法のアルゴリズムにより算出されたバックグラウンドを差し引いたものである。そして、それぞれのスペクトルについて算出されたそれぞれの面積に基づき、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合およびＳｉ－Ｏ／Ｓｉ－ＯＮ結合の存在数の比率を算出した。それらの結果を表２に示す。

[0091] 位相シフト量測定装置（レーザーテック社製　ＭＰＭ１９３）を用いて、実施例１～４、比較例１、２における位相シフト膜２の波長１９３ｎｍの光に対する透過率と位相差を測定した。また、この実施例１～４、比較例１、２における位相シフト膜２に対して、ＳＴＥＭ（Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ）とＥＤＸ（Ｅｎｅｒｇｙ　Ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ　Ｘ－Ｒａｙ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）で分析したところ、上層２２の表面から約２ｎｍ程度の厚さの表層部分で酸化層が形成されていることが確認された。さらに、実施例１～４、比較例１、２における位相シフト膜２の下層２１および上層２２の各光学特性を測定した。表３において、実施例１～４、比較例１、２における位相シフト膜２の下層２１および上層２２の膜厚や光学特性を示す。なお、表３において、膜厚の単位は、ナノメートル（ｎｍ）であり、透過率および裏面反射率（ただし、透光性基板１上に位相シフト膜２のみが存在する状態。）の単位は、パーセント（％）であり、位相差の単位は、度（ｄｅｇｒｅｅ）である。

[0092]

[表3]

	層構造	下層			上層			透過率	位相差	裏面反射率	自発性エッチング	基板表面荒れ
		膜厚	n	k	膜厚	n	k					
実施例1	下層A+上層A	11	1.40	2.25	62	2.58	0.39	4.4	179.5	38.6	○	○
実施例2	下層B+上層B	9	1.29	2.39	64	2.56	0.35	6.0	179.7	38.4	○	○
実施例3	下層C+上層A	16	1.52	2.09	58	2.58	0.39	2.9	178.3	38.0	○	○
実施例4	下層D+上層B	14	1.54	2.05	60	2.56	0.35	4.2	180.6	36.7	○	○
比較例1	下層E+上層A	14	1.58	1.99	59	2.58	0.39	3.9	179.6	35.5	○	×
比較例2	下層F+上層B	9	1.23	2.48	64	2.56	0.35	4.9	180.0	40.0	×	○

[0093] 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（CO_2）、窒素（N_2）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、位相シフト膜２上にＣｒＯＣＮからなる遮光膜３（ＣｒＯＣＮ膜　Ｃｒ：Ｏ：Ｃ：Ｎ＝５５原子％：２２原子％：１２原子％：１１原子％）を４６ｎｍの厚さで形成した。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。また、別の透光性基板１を準備し、同じ成膜条件で遮光膜３のみを成膜し、その遮光膜３の光学特性を測定したところ、屈折率ｎが１．９５、消衰係数ｋが１．５３であった。

[0094] 次に、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（SiO_2）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５ｎｍ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。

[0095] ［位相シフトマスクの製造］

次に、この実施例１～４、比較例１、２のマスクブランク１００を用い、以下の手順で実施例１～４、比較例１、２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５ａを形成した（図２（ａ）参照）。なお、このとき、電子線描画したレジストパターン５ａ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転写パタ

ーンの他にプログラム欠陥を加えておいた。

[0096] 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）。その後、第１のレジストパターン５ａを除去した。

[0097] 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　Cl_2：O_2＝１０：１）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（SF_6＋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）。

[0098] 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）。

[0099] 製造した実施例１～４、比較例１、２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。表３に示されるように、実施例１～４においては、透光性基板１に対する位相シフトパターン２ａの修正レート比が十分に高く、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。一方、比較例１においては、透光性基板１に対する位相シフトパターン２ａの修正レート比が低く、透光性基板１の表面へのエッチング（表面荒れ）が進んでいた。また、比較例２においては、修正レートが速すぎてアンダーカットが発生していた。さらに、黒欠陥部分の周囲の位相シフトパターン２ａの側壁がＥＢ欠陥修正時に供給される非励起状態のXeF_2ガスが接触することによってエッチングされる現象、すなわち自発性エッチングが進んでいた。

[0100] このＥＢ欠陥修正後の実施例１～４、比較例１、２の位相シフトマスク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、実施例１～４の位相シフトマスク２００を用いた場合には、設計仕様を十分に満たしていた。また、ＥＢ欠陥修正を行った部分の転写像は、それ以外の領域の転写像に比べてそん色のないものであった。この結果から、実施例１～４の位相シフトマスク２００に対し、位相シフトパターン２ａの黒欠陥部分に対してＥＢ欠陥修正を行った場合に、透光性基板１の表面荒れの発生を抑制でき、かつ位相シフトパターン２ａに自発性エッチングが発生することを抑制できるといえる。また、ＥＢ欠陥修正を行った後の実施例１～４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場合でも、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。このため、実施例１～４の位相シフトマスク２００は転写精度の高い位相シフトマスクであるといえる。

[0101] 一方、比較例１の位相シフトマスク２００において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も、位相シフト膜にパターンを形成するときのドライエッチングでのエッチングレートの遅さに起因すると見られる位相シフトパターンのＣＤの低下が発生していた。さらに、ＥＢ欠陥修正を行った部分の転写像は、透光性基板の表面荒

れ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。

[0102] また、比較例２の位相シフトマスク２００において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での透光性基板１の表面荒れは発生していなかった。しかし、ＥＢ欠陥修正を行った部分の周囲の転写像は、自発性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２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

[0103] １　透光性基板

２　位相シフト膜

２１　下層（最下層）

２２　上層

２ａ　位相シフトパターン（転写パターン）

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、透光性基板に接する最下層を含む２層以上の積層構造からなり、

前記位相シフト膜の最下層以外の層は、半金属元素および非金属元素から選ばれる１以上の元素とケイ素とからなる材料で形成され、

前記最下層は、ケイ素と窒素とからなる材料、または半金属元素および非金属元素から選ばれる１以上の元素とケイ素と窒素とからなる材料で形成され、

前記最下層におけるSi_3N_4結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合（ただし、b／［a＋b］＜４／７）およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が０．０５以下であり、

前記最下層におけるSi_aN_b結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が０．１以上である

ことを特徴とするマスクブランク。

[請求項2] 前記最下層以外の層は、窒素および酸素の合計含有量が５０原子％以上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] 前記最下層以外の層のうちの少なくとも１層は、窒素の含有量が５０原子％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] 前記最下層は、ケイ素、窒素および非金属元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３のいずれかに記載のマスクブランク。

[請求項5] 前記最下層以外の層のうちの少なくとも１層は、その１層におけるSi_3N_4結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合、Ｓｉ－Ｓｉ結合、Ｓｉ－Ｏ結合およびＳｉ－ＯＮ結合の合計存在数で除した比率が０．８７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] 前記最下層は、厚さが１６ｎｍ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] 前記位相シフト膜は、ＡｒＦエキシマレーザーの露光光を２％以上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２００度以下の位相差を生じさせる機能とを有す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、透光性基板に接する最下層を含む２層以上の積層構造からなり、

前記位相シフト膜の最下層以外の層は、半金属元素および非金属元素から選ばれる１以上の元素とケイ素とからなる材料で形成され、

前記最下層は、ケイ素と窒素とからなる材料、または半金属元素および非金属元素から選ばれる１以上の元素とケイ素と窒素とからなる材料で形成され、

前記最下層におけるSi_3N_4結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合（ただし、ｂ／［ａ＋ｂ］＜４／７）およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が０．０５以下であり、

前記最下層におけるSi_aN_b結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合およびＳｉ－Ｓｉ結合の合計存在数で除した比率が０．１以上である

ことを特徴とする位相シフトマスク。

[請求項10] 前記最下層以外の層は、窒素および酸素の合計含有量が５０原子％

以上であることを特徴とする請求項９記載の位相シフトマスク。

[請求項11] 前記最下層以外の層のうちの少なくとも１層は、窒素の含有量が５０原子％以上であることを特徴とする請求項９または１０に記載の位相シフトマスク。

[請求項12] 前記最下層は、ケイ素、窒素および非金属元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９から１１のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[請求項13] 前記最下層以外の層のうちの少なくとも１層は、その１層におけるSi_3N_4結合の存在数を、Si_3N_4結合、Si_aN_b結合、Ｓｉ－Ｓｉ結合、Ｓｉ－Ｏ結合およびＳｉ－ＯＮ結合の合計存在数で除した比率が０．８７以上であることを特徴とする請求項９から１２のいずれかに記載の位相シフトマスク。

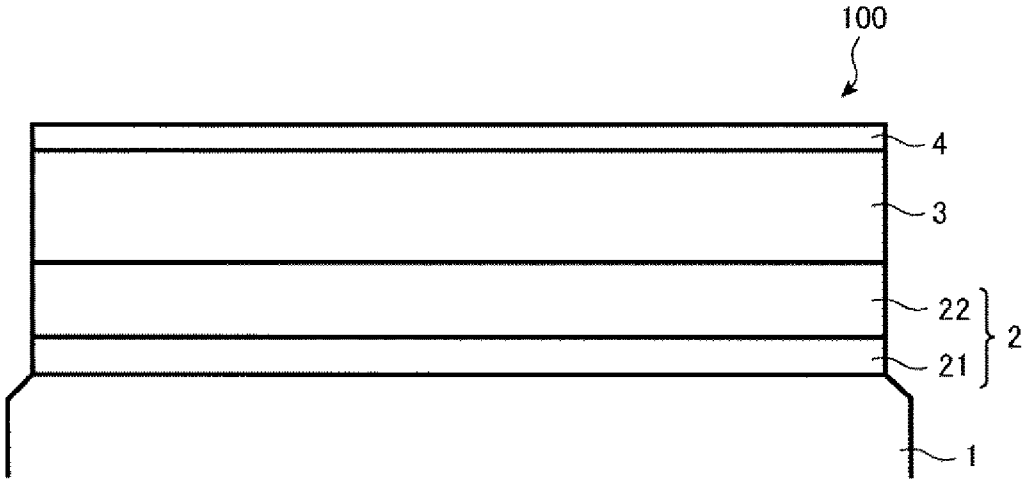
[請求項14] 前記最下層は、厚さが１６ｎｍ以下であることを特徴とする請求項９から１３のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[請求項15] 前記位相シフト膜は、ＡｒＦエキシマレーザーの露光光を２％以上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２００度以下の位相差を生じさせる機能とを有することを特徴とする請求項９から１４のいずれかに記載の位相シフトマスク。

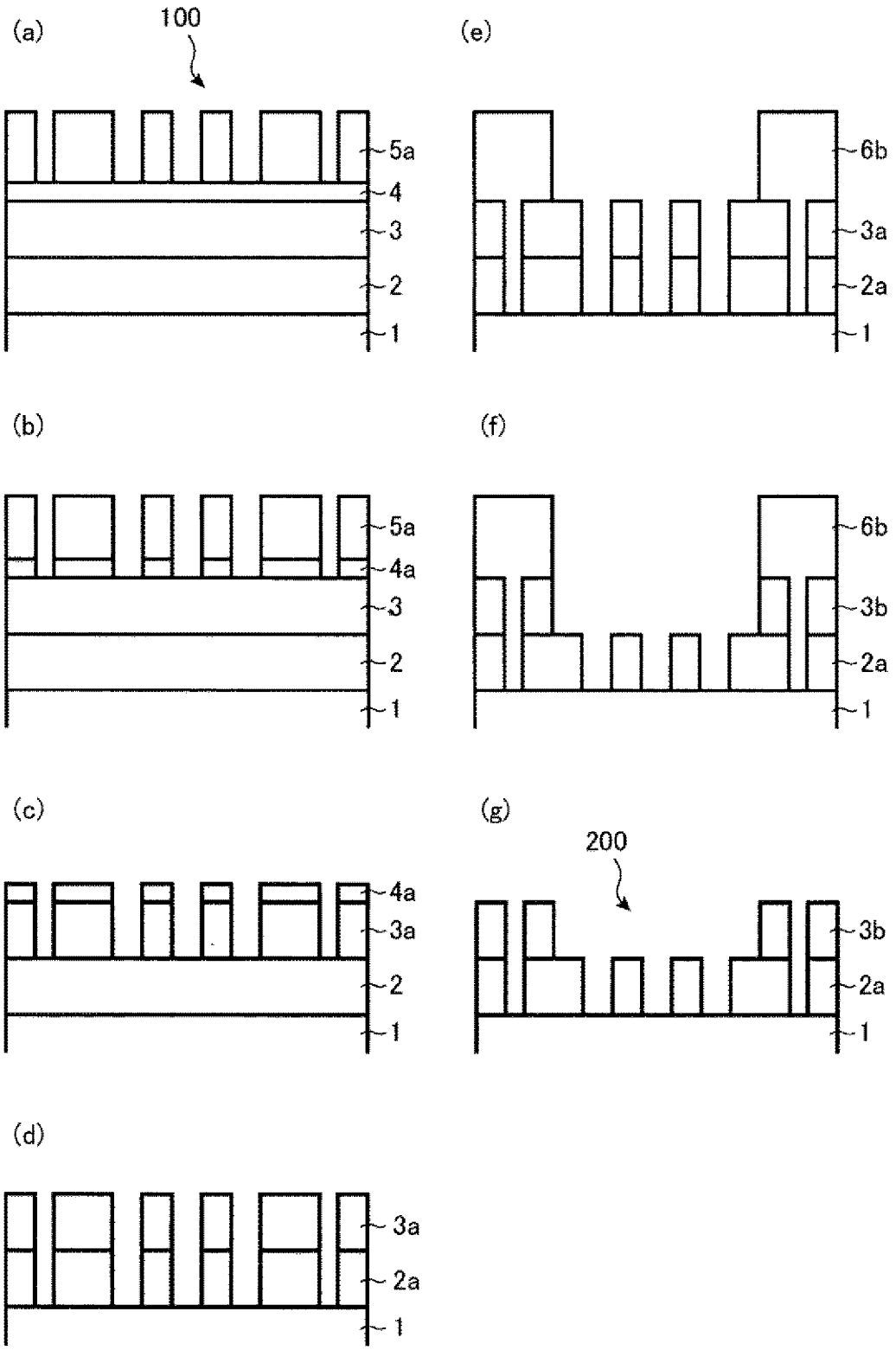
[請求項16] 前記位相シフト膜上に、遮光パターンが形成された遮光膜を備えることを特徴とする請求項９から１５のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[請求項17] 請求項９から１６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。

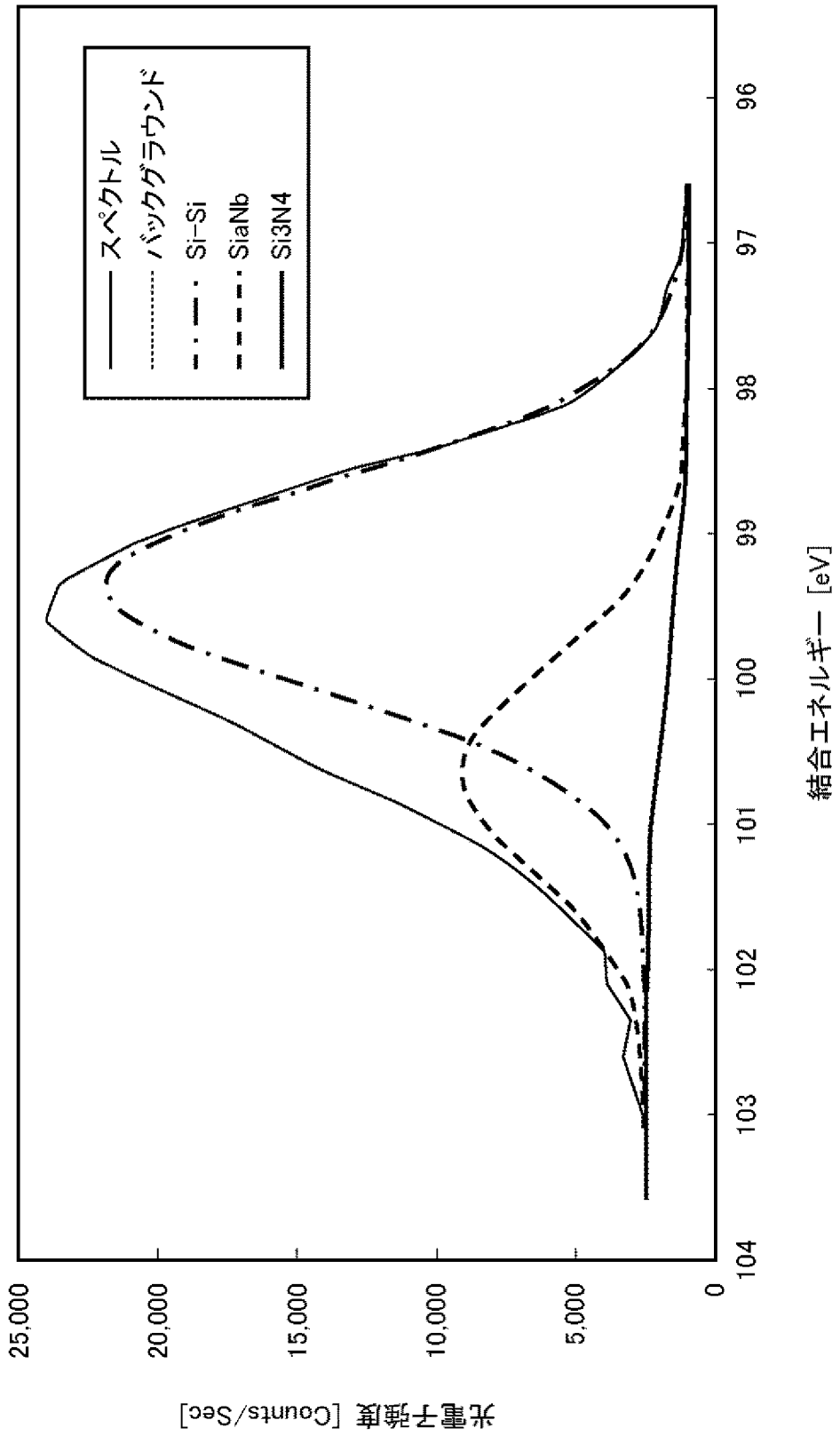
[図1]



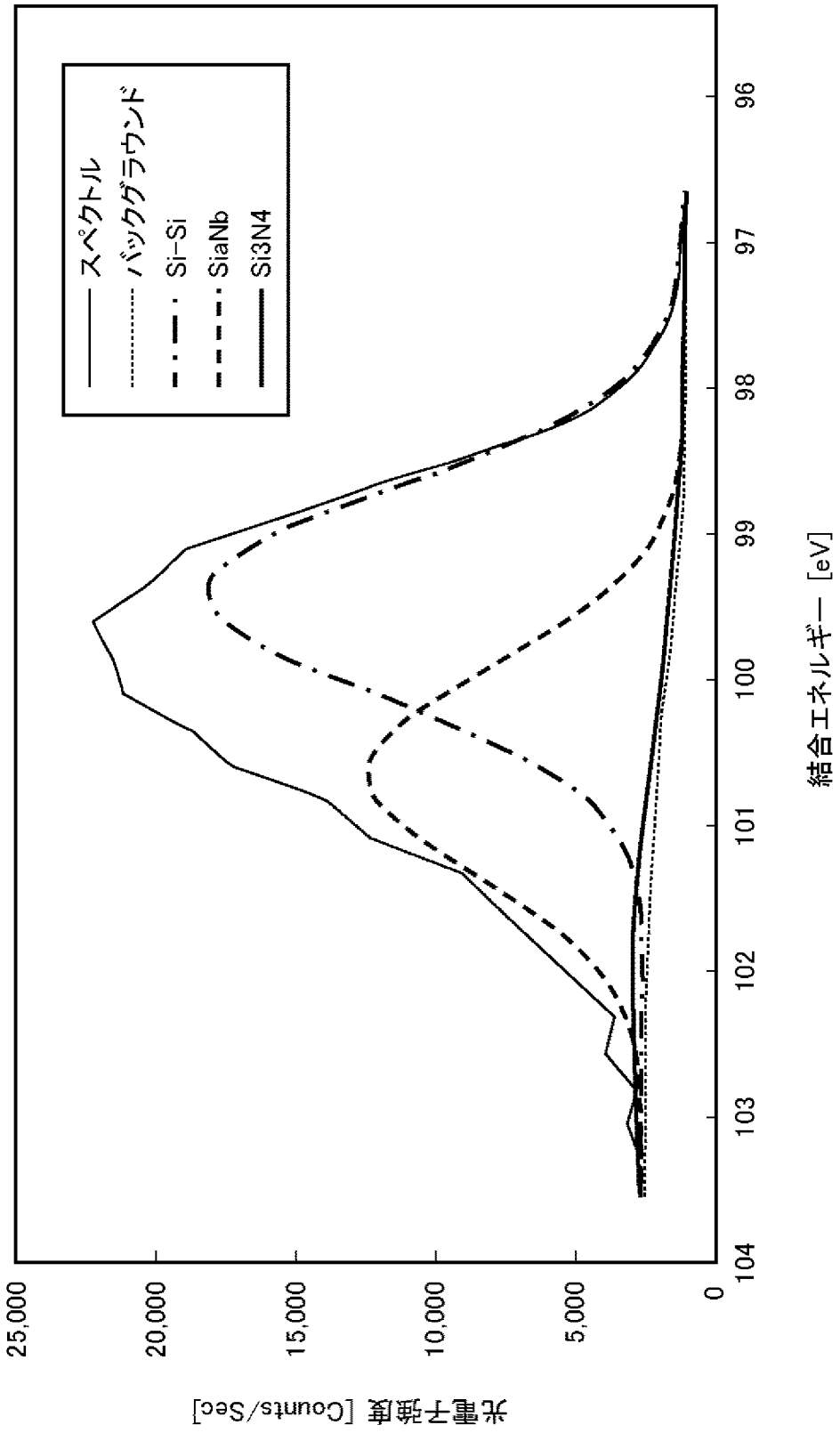
[図2]


(a)
100
5a
4
3
2
1
(b)
5a
4a
3
2
1
(c)
4a
3a
2
1
(d)
3a
2a
1
(e)
6b
3a
2a
1
(f)
6b
3b
2a
1
(g)
200
3b
2a
1

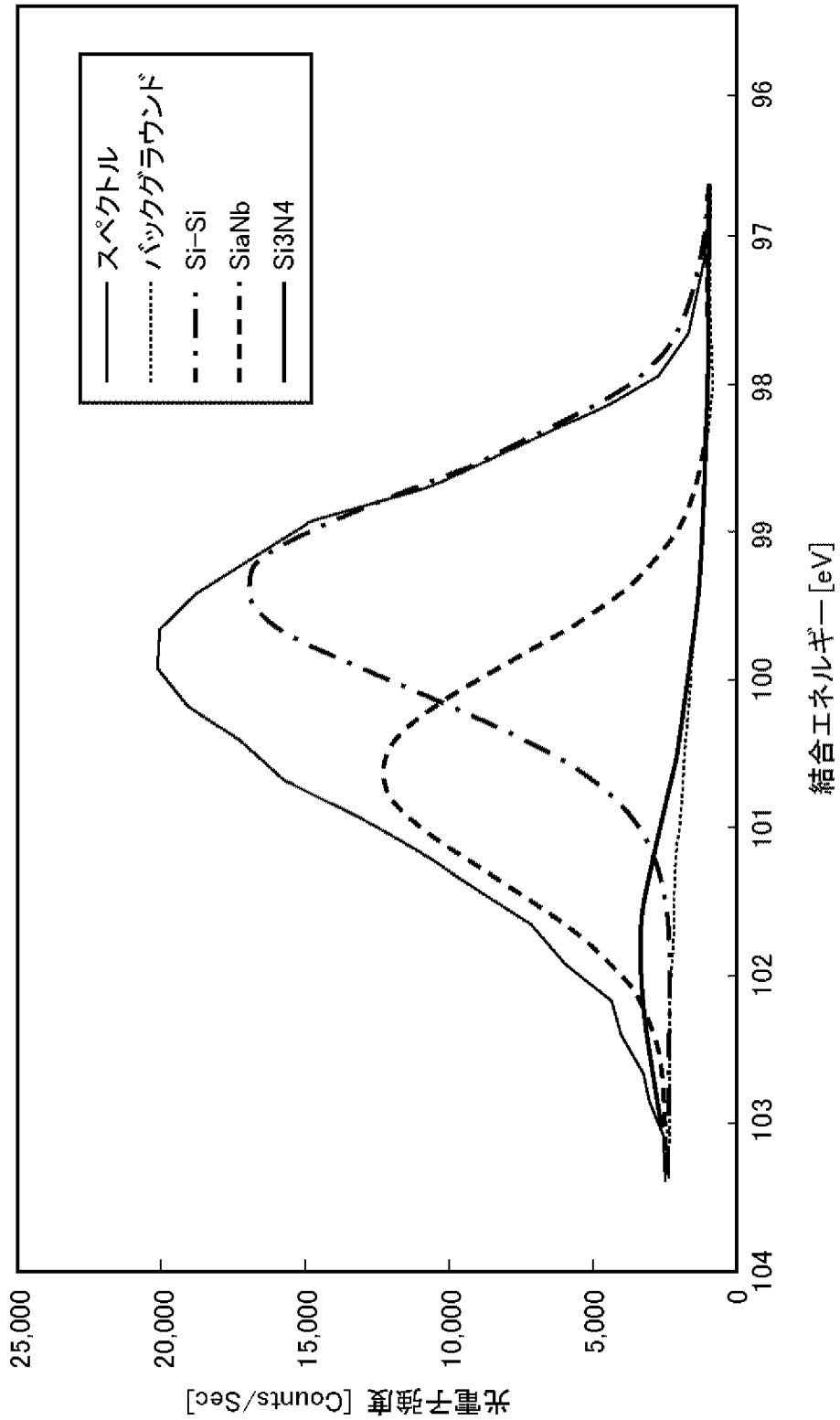
[図3]


スペクトル
バックグラウンド
Si-Si
SiaNb
Si3N4
光電子強度 [Counts/Sec]
25,000
20,000
15,000
10,000
5,000
0
104
103
102
101
100
99
98
97
96
結合エネルギー [eV]

[図4]


スペクトル
バックグラウンド
Si-Si
SiaNb
Si3N4
光電子強度 [Counts/Sec]
25,000
20,000
15,000
10,000
5,000
0
104
103
102
101
100
99
98
97
96
結合エネルギー [eV]

[図5]


スペクトル
バックグラウンド
Si-Si
SiaNb
Si3N4
光電子強度 [Counts/Sec]
25,000
20,000
15,000
10,000
5,000
0
104
103
102
101
100
99
98
97
96
結合エネルギー [eV]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/040505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G03F1/32(2012.01)i, G03F1/54(2012.01)i, G03F1/74(2012.01)i, G03F7/20(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)
Int.Cl. G03F1/32, G03F1/54, G03F1/74, G03F7/20

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 2016-020949 A (HOYA CORPORATION) 04 February 2016, paragraphs [0011], [0013], [0056], [0091], [0092], fig. 1, 2 (Family: none)	1-17
A	JP 2017-037278 A (HOYA CORPORATION) 16 February 2017, paragraphs [0024], [0025], [0074], [0085], [0092], [0099], [0106], fig. 1, 2 & US 2018/0143528 A1, paragraphs [0059], [0060], [0111], [0122], [0129], [0136], [0143], fig. 1, 2 & WO 2017/029981 A1 & KR 10-2017-0044110 A & TW 201719271 A	1-17

☒ 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	Date of mailing of the international search report
18.01.2019	29.01.2019

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/040505

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 2017-151480 A (HOYA CORPORATION) 31 August 2017, paragraphs [0043], [0044], fig. 2 (Family: none)	1-17
A	JP 2014-194547 A (HOYA CORPORATION) 09 October 2014, paragraphs [0067], [0068] & US 2015/0072273 A1, paragraphs [0114], [0115] & WO 2013/140887 A1 & TW 201346434 A & KR 10-2014-0070660 A	1-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０４０５０５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F1/32(2012.01)i, G03F1/54(2012.01)i, G03F1/74(2012.01)i, G03F7/20(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F1/32, G03F1/54, G03F1/74, G03F7/20

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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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 2016-020949 A（ＨＯＹＡ株式会社）2016.02.04, [0011],[0013],[0056],[0091]-[0092],図 1-2（ファミリーなし）	1-17
A	JP 2017-037278 A（ＨＯＹＡ株式会社）2017.02.16, [0024]-[0025],[0074],[0085],[0092],[0099],[0106],図 1-2 & US 2018/0143528 A1 ,[0059]-[0060],[0111],[0122],[0129],[0136],[0143],Figs.1-2 & WO 2017/029981 A1 & KR 10-2017-0044110 A & TW 201719271 A	1-17

☑　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	国際調査報告の発送日
１８．０１．２０１９	２９．０１．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｇ　１１２９
右▲高▼　孝幸
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 2017-151480 A (ＨＯＹＡ株式会社) 2017.08.31, [0043]-[0044], 図２（ファミリーなし）	1-17
A	JP 2014-194547 A (ＨＯＹＡ株式会社) 2014.10.09, [0067]-[0068] & US 2015/0072273 A1, [0114]-[0115] & WO 2013/140887 A1 & TW 201346434 A & KR 10-2014-0070660 A	1-17