

(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10月3日(03.10.2019)



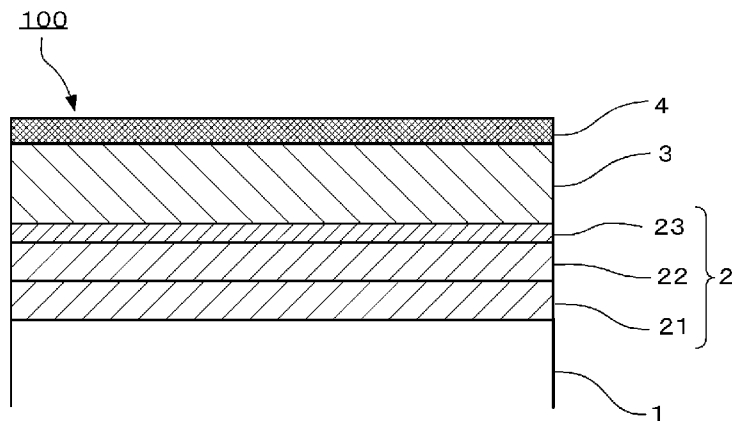
(10) 国際公開番号

WO 2019/188397 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/32 (2012.01) *G03F 1/74* (2012.01)
G03F 1/58 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/010772
- (22) 国際出願日: 2019年3月15日(15.03.2019)
- (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 2018-058004 2018年3月26日(26.03.2018) 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 1 0 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 前田 仁 (**MAEDA, Hitoshi**); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目 1 0 番 1 号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP). 野澤 順(**NOZAWA, Osamu**); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目 1 0 番 1 号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 池田 憲保, 外(**IKEDA, Noriyasu et al.**); 〒1050003 東京都港区西新橋 1 丁目 1 9 番 4 号 難波ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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,

(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:** A mask blank (100) is provided with a phase shift film (2) on a translucent substrate (1), wherein the phase shift film (2) includes a structure in which a bottom layer (21), a middle layer (22), and a top layer (23) are laminated in this order. The bottom layer (21) is formed of a silicon-nitride-based material, the middle layer (22) is formed of a silicon-oxy nitride-based material, and the top layer (23) is formed of a silicon-oxide-based material. The nitrogen content of the bottom layer (21) is greater than those of the middle layer (22) and the top layer (23), and the oxygen content of the top layer (23) is greater than those of the middle layer (22) and the bottom layer (21). The ratio of the film thickness of the middle layer (22) with respect to the total film thickness of the phase shift film (2) is equal to or greater than 0.15, and the ratio of the film thickness of the top layer (21) with respect to the total film thickness of the phase shift film (2) is equal to or less than 0.10.

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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: マスクブランク (100) は、透光性基板 (1) 上に位相シフト膜 (2) を備え、該位相シフト膜 (2) が、下層 (21)、中間層 (22) 及び上層 (23) の順に積層した構造を含む。下層 (21) が窒化ケイ素系材料で形成され、中間層 (22) が酸化窒化ケイ素系材料で形成され、上層 (23) が酸化ケイ素系材料で形成される。下層 (21) が中間層 (22) 及び上層 (23) よりも窒素の含有量が多く、上層 (23) が中間層 (22) 及び下層 (21) よりも酸素の含有量が多い。位相シフト膜 (2) の全体膜厚に対する中間層 (22) の膜厚の比率が0.15以上であり、位相シフト膜 (2) の全体膜厚に対する上層 (21) の膜厚の比率が0.10以下である。

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は、露光光を透過させる透光部と、露光光を減光して透過させる（ハーフトーン位相シフト膜の）位相シフト部を有し、透光部と位相シフト部とで透過する露光光の位相を略反転（略180度の位相差）させる。この位相差により、透光部と位相シフト部の境界の光学像のコントラストが高まるので、ハーフトーン型位相シフトマスクは、解像度の高い転写用マスクとなる。

[0004] ハーフトーン型位相シフトマスクは、ハーフトーン型位相シフト膜の露光光に対する透過率が高いほど転写像のコントラストが高まる傾向にある。このため、特に高い解像度が要求される場合を中心に、いわゆる、高透過率ハーフトーン型位相シフトマスクが用いられる。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、MoSi系膜は、ArFエキシマレーザーの露光光（以下、ArF露光光という。）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、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SiON、SiO₂等の保護膜を形成することで、ArF耐光性が高められている。

[0005] ハーフトーン型位相シフトマスクの位相シフト膜として、ケイ素と窒素からなるSiN系の材料も知られており、例えば、特許文献2に開示されている。また、所望の光学特性を得る方法として、Si酸化物層とSi窒化物層の周期多層膜からなる位相シフト膜を用いたハーフトーン型位相シフトマスクが特許文献3に開示されている。SiN系の材料は高いArF耐光性を有するので、位相シフト膜としてSiN系膜を用いた高透過率ハーフトーン型位相シフトマスクが注目を集めている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-217514号公報

特許文献2：特開平7-134392号公報

特許文献3：特表2002-535702号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 窒化ケイ素層と酸化ケイ素層はともに上述のMoSi系膜に比べてArF耐光性が大幅に高い。しかし、ハーフトーン型位相シフトマスクの位相シフト膜を窒化ケイ素系材料で形成した場合、その位相シフトマスクを露光装置にセットしてArF露光光の照射を繰り返し行うという位相シフトマスクの通常の使用を行った結果、その使用の前後で、位相シフト膜の透過率と位相差に比較的大きな変動が生じることが判明した。位相シフト膜の透過率と位相差が位相シフトマスクの使用中に変動することは、位相シフトマスクの転写精度の低下につながる。なお、位相差とは、位相シフト膜の内部を透過し

た露光光の位相と、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の位相との差のことをいい、以下同様である。

[0008] 酸化ケイ素系材料の薄膜は、窒化ケイ素系材料の薄膜に比べてA r F耐光性が高い。酸化ケイ素系材料で位相シフト膜を形成した場合、位相シフトマスクとして使用する前後で位相シフト膜の位相差の変化が小さい。しかし、酸化ケイ素系材料の単層膜は、A r F露光光の透過率が高すぎるため、ハーフトーン型位相シフトマスクの位相シフト膜としては適さない。そこで、位相シフト膜を窒化ケイ素系材料の下層と酸化ケイ素系材料の上層の2層構造とすることによって、A r F露光光の繰り返しの照射を受けることによって生じる位相シフト膜の透過率と位相差の変動を抑制することを試みた。しかし、A r F露光光の繰り返しの照射による透過率の変動を十分に抑制することができなかった。

[0009] 一般に、窒化ケイ素系材料の薄膜のパターニングをする際に行われるドライエッチングには、フッ素系ガスが用いられる。位相シフトマスクの透光性基板には酸化ケイ素を主成分とするガラス材料が用いられる。この透光性基板もフッ素系ガスによってエッチングされる特性を有している。窒化ケイ素系材料の薄膜をパターニングするときのドライエッチングで透光性基板がエッチングされて過度に掘り込まれると、位相差の面内均一性などの問題が生じる。このため、窒化ケイ素系材料の薄膜にパターンを形成するときのドライエッチングには、透光性基板との間で一定以上のエッチング選択性が得られる、S F₆等のフッ素系ガスが用いられる。しかし、上記のような窒化ケイ素系材料の下層と酸化ケイ素系材料の上層の2層構造の位相シフト膜に対して、S F₆によるドライエッチングでパターンを形成した場合、その位相シフト膜に形成されたパターンの側壁には上層と下層の間に比較的大きな段差が発生することが判明した。これは、透光性基板と同系材料の酸化ケイ素系材料の上層のエッチングレートが、窒化ケイ素系材料の下層のエッチングレートよりも大幅に遅いことに起因するものである。位相シフトマスクにおいて、位相シフト膜のパターンの側壁に大きな段差があると、転写精度の低下が

生じてしまう。

[0010] 他方、ハーフトーン型位相シフトマスクのマスク欠陥修正技術として、位相シフト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その黒欠陥部分を揮発性のフッ化物に変化させてエッチング除去する欠陥修正技術が用いられることがある。以下では、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 (Electron Beam) 欠陥修正という。パターンが形成された後の上記の 2 層構造の位相シフト膜に対して EB 欠陥修正を行う場合、窒化ケイ素系材料の下層の修正レートは酸化ケイ素系材料の上層の修正レートに比べて速い傾向を有する。それに加えて EB 欠陥修正の場合、側壁が露出した状態の位相シフト膜のパターンに対してエッチングを行うことから、パターンの側壁方向に進行するエッチングであるサイドエッチングが特に窒素含有層に入りやすい。このため、EB 欠陥修正後の位相シフト膜のパターンの側壁が、下層と上層との間に段差を持つ段差形状となりやすい傾向がある。EB 欠陥修正後の位相シフトマスクにおいて、位相シフト膜のパターンの側壁に大きな段差があると、転写精度の低下が生じてしまう。

[0011] 本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、透光性基板上に窒化ケイ素系材料の下層と酸化ケイ素系材料の上層を含む位相シフト膜を備えたマスクブランクにおいて、ArF 露光光の繰り返しの照射を受けたときに生じる位相シフト膜の透過率と位相差の変動が抑制された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、透光性基板上に窒化ケイ素系材料の下層と酸化ケイ素系材料の上層を含む位相シフト膜を備えたマスクブランクにおいて、この位相シフト膜に対してフッ素系ガスによるドライエッチングを行ってパターンを形成したときに、位相シフト膜のパターンの側壁に生じる段差が低減されたマスクブランクを提供することを目的としている。

[0012] さらに、本発明は、透光性基板上に窒化ケイ素系材料の下層と酸化ケイ素系材料の上層を含む位相シフト膜を備えたマスクブランクにおいて、このマ

スクブランクから製造された位相シフトマスクの位相シフト膜のパターンに対してE B欠陥修正を行ったときに、E B欠陥修正後の位相シフト膜のパターンの側壁に生じる段差が低減されたマスクブランクを提供することを目的としている。

[0013] 本発明は、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。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

[0014] 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。

[0015] (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、前記透光性基板側から下層、中間層および上層の順に積層した構造を含み、前記下層は、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、前記中間層は、ケイ素と窒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窒素と酸素とからなる材料で形成され、前記上層は、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され、前記下層は、前記中間層および前記上層よりも窒素の含有量が多く、前記上層は、前記中間層および前記下層よりも酸素の含有量が多く、前記位相シフト膜の全体膜厚に対する前記中間層の膜厚の比率が、0.15以上であり、前記位相シフト膜の全体膜厚に対する前記上層の膜厚の比率が、0.10以下であることを特徴とするマスクブランク。

[0016] (構成2)

前記位相シフト膜の全体膜厚に対する前記下層の膜厚の比率が、0.80以下であることを特徴とする構成1に記載のマスクブランク。

(構成3)

前記中間層は、前記上層よりも窒素の含有量が多く、前記下層よりも酸素

の含有量が多い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。

[0017] (構成 4)

前記中間層は、窒素の含有量が 30 原子%以上であり、酸素の含有量が 10 原子%以上であることを特徴とする構成 1 から 3 のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成 5)

前記下層は、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 から 4 のいずれかに記載のマスクブランク。

[0018] (構成 6)

前記上層は、酸素の含有量が 50 原子%以上であることを特徴とする構成 1 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、前記中間層および前記上層よりも膜厚が厚く、前記中間層は、前記上層よりも膜厚が厚い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。

[0019] (構成 8)

前記位相シフト膜は、ArF エキシマレーザの露光光を 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 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。

[0020] (構成 10)

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、前記透光性基板側から下層、中間層および上層の順に積層した構造を含み、前記下層は、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、前記中間層は、ケイ素と窒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窒素と酸素とからなる材料で形成され、前記上層は、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され、前記下層は、前記中間層および前記上層よりも窒素の含有量が多く、前記上層は、前記中間層および前記下層よりも酸素の含有量が多く、前記位相シフト膜の全体膜厚に対する前記中間層の膜厚の比率が、0.15 以上であり、前記位相シフト膜の全体膜厚に対する前記上層の膜厚の比率が、0.10 以下であることを特徴とする位相シフトマスク。

[0021] (構成 1 1)

前記位相シフト膜の全体膜厚に対する前記下層の膜厚の比率が、0.80 以下であることを特徴とする構成 1 0 に記載の位相シフトマスク。

(構成 1 2)

前記中間層は、前記上層よりも窒素の含有量が多く、前記下層よりも酸素の含有量が多いことを特徴とする構成 1 0 または 1 1 に記載の位相シフトマスク。

[0022] (構成 1 3)

前記中間層は、窒素の含有量が 30 原子%以上であり、酸素の含有量が 10 原子%以上であることを特徴とする構成 1 0 から 1 2 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

(構成 1 4)

前記下層は、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 0 から 1 3 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0023] (構成 1 5)

前記上層は、酸素の含有量が 50 原子%以上であることを特徴とする構成 1 0 から 1 4 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

(構成 16)

前記下層は、前記中間層および前記上層よりも膜厚が厚く、前記中間層は、前記上層よりも膜厚が厚いことを特徴とする構成 10 から 15 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0024] (構成 17)

前記位相シフト膜は、ArF エキシマレーザの露光光を 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 10 から 16 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

(構成 18)

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 10 から 17 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0025] (構成 19)

構成 10 から 18 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

[0026] 本発明のマスクブランクは、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、透光性基板側から下層、中間層および上層の順に積層した構造を含み、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、中間層は、ケイ素と窒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窒素と酸素とからなる材料で形成され、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され、下層は、中間層および前記上層よりも窒素の含有量が多く、上層は、中間層および前記下層よりも酸素の含有量が

多く、位相シフト膜の全体膜厚に対する中間層の膜厚の比率が、0.15以上であり、位相シフト膜の全体膜厚に対する上層の膜厚の比率が、0.10以下であることを特徴としている。

[0027] このような構造のマスクブランクとすることにより、ArF露光光の繰り返しの照射を受けたときに生じる位相シフト膜の透過率と位相差の変動を抑制することができる。また、位相シフト膜に対してフッ素系ガスによるドライエッチングを行ってパターンを形成したときに、位相シフト膜のパターンの側壁に生じる段差を低減することができる。さらに、このマスクブランクから製造された位相シフトマスクの位相シフト膜のパターンに対してEB欠陥修正を行ったときに、EB欠陥修正後の位相シフト膜のパターンの側壁に生じる段差を低減することができる。

[0028] 本発明の位相シフトマスクは、転写パターンを有する位相シフト膜が上記本発明のマスクブランクの位相シフト膜と同様の構成としていることを特徴としている。このような位相シフトマスクとすることにより、ArF露光光の繰り返しの照射を受けたときに生じる位相シフト膜の透過率と位相差の変動を抑制することができる。また、位相シフト膜のパターンの側壁に生じる段差を低減することができる。さらに、位相シフトマスクの位相シフト膜のパターンに対してEB欠陥修正を行ったときに、EB欠陥修正後の位相シフト膜のパターンの側壁に生じる段差を低減することができる。本発明の位相シフトマスクは、半導体基板上のレジスト膜等の転写対象物に対して露光転写を行ったときの転写精度が高い。

図面の簡単な説明

[0029] [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。

発明を実施するための形態

[0030] まず、本発明の完成に至る経緯を述べる。本発明者らは、マスクブランクの位相シフト膜を、窒化ケイ素系材料の下層と酸化ケイ素系材料の上層を含

む構造とした場合について、A r F 露光光の繰り返しの照射を受けたときに生じる位相シフト膜の透過率と位相差の変動の観点、位相シフト膜に対してフッ素系ガスによるドライエッチングを行ってパターンを形成したときに位相シフト膜のパターンの側壁に生じる段差の観点、及び位相シフトマスクの位相シフト膜のパターンに対してE B 欠陥修正を行ったときに生じる段差の観点から研究を行った。

[0031] M o S i 系材料の位相シフト膜の場合、下記のような問題への対策として、表層に酸化ケイ素層を設けることでA r F 耐光性を高めることが行われてきた。すなわち、M o S i 系材料の位相シフト膜の場合、A r F 露光光の照射を受けることによって励起したモリブデンが大気中の酸素と結合して位相シフト膜中から脱離する現象が起こり、モリブデンが脱離する。これにより、大気中の酸素が位相シフト膜内に侵入しやすい状態となる。それに加えて、位相シフト膜中のケイ素も励起しており、そのケイ素が大気中の酸素と結合することで位相シフト膜が体積膨張を起こす現象（いわゆる位相シフト膜のパターンが太る現象。）が起こる。これらの現象が問題となっていた。また、A r F 露光光に対する透過率を低下させる方向に機能するモリブデンが位相シフト膜から脱離し、A r F 露光光に対する透過率を上昇させる方向に機能する酸素が位相シフト膜のケイ素と結合する。これにより、位相シフト膜のA r F 露光光に対する透過率が成膜時から大きく上昇する問題も生じていた。また、位相シフト膜のA r F 露光光に対する位相差も、成膜時から大きく変動するという問題も生じていた。以上のような問題に対し、上記のように位相シフト膜の表層に酸化ケイ素層をあらかじめ設けておくことで、A r F 露光光の照射を受けて励起したモリブデンが位相シフト膜から脱離することを抑制し、酸素が位相シフト膜の内部に侵入することも抑制することができていた。さらに、パターンが太る現象、透過率と位相差が大きく変動する現象をともに低減することもできていた。

[0032] 窒化ケイ素系材料の位相シフト膜は、M o S i 系材料の位相シフト膜に比べて、表層に酸化ケイ素層を設けなくても、A r F 露光光の繰り返し照射を

受けたときの位相シフト膜のパターンの太りが大幅に小さい。また、窒化ケイ素系材料の位相シフト膜は、A r F 露光光の繰り返し照射を受けたときの位相シフト膜の透過率と位相差の変動幅も小さい。非常に微細なパターンの露光転写を行うときに用いられる位相シフトマスクの場合、位相シフト膜の透過率と位相差の設計値からの変動の許容幅が非常に小さい。窒化ケイ素系材料の単層で構成された位相シフト膜の場合、A r F 露光光の繰り返し照射を受ける前後での透過率と位相差の変動幅が、上記の許容幅を超えてしまう。そこで、位相シフト膜を、透光性基板側から窒化ケイ素系材料の下層と酸化ケイ素系材料の上層の2層構造とすることで、問題の解決を試みた。その結果、上記の2層構造の位相シフト膜は、位相差の変動幅を上記の許容幅以下にすることができた。しかし、上記の2層構造の位相シフト膜における透過率の変動幅は、窒化ケイ素系材料の単層構造の位相シフト膜に比べれば小さくなるが、上記の許容幅を超えていた。

[0033] 一方、窒化ケイ素系材料の下層と酸化ケイ素系材料の上層の2層構造の位相シフト膜とすることによって、新たに2つの問題が生じた。1つの問題は、位相シフト膜をフッ素系ガスによるドライエッチングでパターンニングしたときの位相シフト膜のパターンの側壁に、上層よりも下層のサイドエッチング量が多いことに起因して段差が生じることであった。もう1つの問題は、位相シフト膜にパターンを形成して位相シフトマスクを製造した後、マスク欠陥検査で位相シフト膜のパターンに黒欠陥を発見し、この黒欠陥をE B 欠陥修正で修正した場合、上層よりも下層の修正レートが速いことに起因してE B 欠陥修正後のパターン形状に段差が生じることであった。

[0034] 酸化ケイ素系材料の上層を設けたにもかかわらず、位相シフト膜の全体での透過率の変動した理由は、下層の窒化ケイ素系材料の内部構造の安定性が、酸化ケイ素系材料に比べて低いことにあるといえる。そこで、下層を酸化窒化ケイ素系材料に変えることを検討した。その理由は、S i - O 結合の方がS i - N 結合に比べて安定性が高いためである。しかし、酸化窒化ケイ素系材料の層は、窒化ケイ素系材料の層に比べて、位相差に大きく影響する光

学定数である $A_r F$ 露光光の波長（波長 193 nm ）における屈折率 n （以下、単に屈折率 n という。）が小さく、透過率に大きく影響する光学定数である $A_r F$ 露光光の波長（波長 193 nm ）における消衰係数 k （以下、単に消衰係数 k という。）も小さい。上層の酸化ケイ素系材料は、屈折率 n および消衰係数 k がともに酸化窒化ケイ素系材料に比べて大幅に小さい。

[0035] 一般に、位相シフト膜の屈折率 n が大きいほど、位相シフト膜内を透過する $A_r F$ 露光光に対して所定の位相差を生じさせるのに必要な膜厚が薄くなる。また、位相シフト膜の消衰係数 k が大きいほど、位相シフト膜内を透過する $A_r F$ 露光光に対して所定の透過率で透過させるのに必要な膜厚が薄くなる。このため、酸化窒化ケイ素系材料の下層と酸化ケイ素系材料の上層の積層構造の位相シフト膜の場合、窒化ケイ素系材料の下層と酸化ケイ素系材料の上層の積層構造の位相シフト膜の場合に比べて、所定の透過率と位相差の光学特性を満たすための位相シフト膜の全体膜厚が厚くなるという問題がある。これに関連して、位相シフト膜の設計自由度が低くなるという問題もある。さらに、位相シフト膜が透光性基板の表面に接して形成されている場合、酸化窒化ケイ素系材料の下層は、窒化ケイ素系材料の下層に比べて、フッ素系ガスによるドライエッチングに対する透光性基板との間のエッチング選択性が低いという問題もある。

[0036] そこで、これらの問題を解決するために、位相シフト膜を、窒化ケイ素系材料の下層と、酸化窒化ケイ素系材料の中間層と、酸化ケイ素系材料の上層の積層構造とすることを考えた。

酸化ケイ素系材料の上層を設けることで、 $A_r F$ 露光光の繰り返し照射を受けたときにおける位相シフト膜の表面から内部への酸素の侵入を抑制できる。一方、酸化ケイ素系材料の上層を設けることは、ドライエッチング後の位相シフト膜のパターン側壁に段差が生じる要因や、EB欠陥修正後の位相シフト膜のパターン側壁に段差が生じる要因や、位相シフト膜の全体膜厚が厚くなる要因となる。酸化ケイ素系材料の上層は、中間層の表面の全体を保護できれば、位相シフト膜の内部への酸素の侵入を抑制する効果が得られる

ので、上層の厚さは薄くてもよい。この観点から、位相シフト膜の全体膜厚に対する酸化ケイ素系材料の上層の膜厚の比率を0.1以下とすることにした。

[0037] 中間層は、窒化ケイ素系材料よりもA r F露光光の繰り返し照射を受けたときに光学特性が変化しにくい酸化窒化ケイ素系材料を用いている。中間層は、位相シフト膜の全体での露光光に対する透過率の変動を抑制するために設けるものである。この効果を得る観点から、位相シフト膜の全体膜厚に対する酸化窒化ケイ素系材料の中間層の膜厚の比率を0.15以上とすることにした。この中間層は、フッ素系ガスによるドライエッチングに対するエッチングレートが下層よりも遅く、上層よりも速いという中間の特性を有する。このため、この3層構造の位相シフト膜をパターンニングした後のパターン側壁のサイドエッチング量も下層と上層の間になり、パターン側壁の膜厚方向の形状変化（例えば、段差）を小さくことができる。また、中間層は、E B欠陥修正時の修正レートも下層よりも遅く、上層よりも速いという中間の特性を有する。この3層構造の位相シフト膜のパターンに対してE B欠陥修正を行った後のパターン側壁の膜厚方向の形状変化（例えば、段差）も小さくことができる。

[0038] 以上の鋭意研究の結果、本発明のマスクブランクを導き出した。すなわち、本発明のマスクブランクは、透光性基板上に、位相シフト膜を備えており、その位相シフト膜は、透光性基板側から下層、中間層および上層の順に積層した構造を含み、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、中間層は、ケイ素と窒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窒素と酸素とからなる材料で形成され、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され、下層は、中間層および上層よりも窒素の含有量が多く、上層は、中間層および下層よりも酸素の含有量が多く、位相シフト膜の全

体膜厚に対する中間層の膜厚の比率が、0.15以上であり、位相シフト膜の全体膜厚に対する上層の膜厚の比率が、0.10以下であることを特徴とするものである。

[0039] 次に、本発明の実施の形態について説明する。本発明のマスクブランクは、位相シフトマスクを作成するためのマスクブランクに適用可能なものである。以降では、ハーフトーン型位相シフトマスクを製造するためのマスクブランクについて説明する。

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がこの順に積層した構造を有する。

[0040] 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）などのガラス材料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（波長193nm）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。

[0041] 位相シフト膜2は、位相シフト効果を有効に機能させることが可能な透過率を有することが求められる。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は、ArF露光光に対する透過率が10%以上であるとより好ましく、15%以上であるとさらに好ましい。また、位相シフト膜2は、ArF露光光に対する透過率が40%以下になるように調整されていることが好ましく、30%以下であるとより好ましい。

[0042] 近年、半導体基板（ウェハ）上のレジスト膜に対する露光・現像プロセスとしてNTD(Negative Tone Development)が用いられるようになってきていて、そこではブライトフィールドマスク（パターン開口率が高い転写用マスク）がよく用いられる。ブライトフィールドの位相シフトマスクでは、位相

シフト膜の露光光に対する透過率を10%以上とすることにより、透光部を透過した光の0次光と1次光のバランスが良くなる。このバランスが良くなると、位相シフト膜を透過した露光光が0次光に干渉して光強度を減衰させる効果がより大きくなって、レジスト膜上でのパターン解像性が向上する。このため、位相シフト膜2のA r F露光光に対する透過率が10%以上であると好ましい。A r F露光光に対する透過率が15%以上である場合は、位相シフト効果による転写像（投影光学像）のパターンエッジ強調効果がより高まる。一方、位相シフト膜2のA r F露光光に対する透過率が40%を超えると、サイドロープの影響が強くなりすぎるため、好ましくない。

[0043] 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所定の位相差を生じさせる機能を有することが求められる。また、その位相差は、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の下限値は、160度以上であることがより好ましく、170度以上であるとさらに好ましい。他方、位相シフト膜2における位相差の上限値は、190度以下であることがより好ましい。

[0044] 位相シフト膜2は、厚さが90nm以下であることが好ましく、80nm以下であるとより好ましい。一方、位相シフト膜2は、厚さが40nm以上であることが好ましい。位相シフト膜2の厚さが40nm未満であると、位相シフト膜として求められる所定の透過率と位相差が得られないおそれがある。

[0045] 位相シフト膜2は、透光性基板1側から、窒化ケイ素系材料の下層21と、酸化窒化ケイ素系材料の中間層22と、酸化ケイ素系材料の上層23が積層した構造を備える。位相シフト膜2は、本発明の効果が得られる範囲であれば、下層21、中間層22、および上層23以外の層を備えてもよい。

[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

ることが好ましい。下層 2 1 は、ケイ素に加え、いずれの半金属元素を含有してもよい。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] 下層 2 1 は、窒素に加え、いずれの非金属元素を含有してもよい。この場合の非金属元素は、狭義の非金属元素（窒素、炭素、酸素、リン、硫黄、セレン）、ハロゲンおよび貴ガスを含むものをいう。この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。下層 2 1 は、酸素の含有量が 10 原子%未満であることが好ましく、5 原子%以下であることがより好ましく、積極的に酸素を含有させることをしない（X線光電子分光分析等による組成分析を行ったときに検出下限値以下。）ことがさらに好ましい。下層 2 1 の酸素の含有量が多いと、中間層 2 2 および上層 2 3 との間で光学特性の差が小さくなり、位相シフト膜 2 の設計自由度が小さくなる。また、フッ素系ガスによるドライエッチングに対する下層 2 1 と透光性基板 1 との間でのエッチング選択性が低下する。

[0048] 下層 2 1 は、貴ガスを含有してもよい。貴ガスは、反応性スパッタリングで下層 2 1 を成膜する際に成膜室内に存在することによって成膜速度を大きくし、生産性を向上させることができる元素である。この貴ガスがプラズマ化し、ターゲットに衝突することでターゲットからターゲット構成元素が飛び出し、途中、反応性ガスを取りこみつつ、透光性基板 1 上に下層 2 1 が形成される。このターゲット構成元素がターゲットから飛び出し、透光性基板 1 に付着するまでの間に成膜室中の貴ガスがわずかに取り込まれる。この反応性スパッタリングで必要とされる貴ガスとして好ましいものとしては、アルゴン、クリプトン、キセノンが挙げられる。また、下層 2 1 の応力を緩和するために、原子量の小さいヘリウム、ネオンを下層 2 1 に積極的に取りこませることができる。

[0049] ケイ素系膜は屈折率 n が非常に小さく、消衰係数 k が大きい。ケイ素系膜

中の窒素の含有量が多くなるに従い、屈折率 n が大きくなってゆき、消衰係数 k が小さくなってゆく傾向がある。位相シフト膜 2 に求められる所定の透過率を確保しつつ、より薄い厚さで位相差を確保するためには、下層 2 1 が最も屈折率 n が大きく、かつ消衰係数 k が大きい材料で形成することが好ましい。このため、下層 2 1 は、中間層 2 2 および上層 2 3 よりも窒素の含有量が多いことが好ましい。

[0050] また、上記の理由から、下層 2 1 は、窒素の含有量が 5 0 原子%以上とすることが好ましく、5 1 原子%以上であるとより好ましく、5 2 原子%以上であるとさらに好ましい。また、下層 2 1 は、窒素の含有量が 5 7 原子%以下であると好ましく、5 6 原子%以下であるとより好ましい。下層 2 1 に、窒素を Si_3N_4 の混合比よりも多く含有させようとする、下層 2 1 をアモルファスや微結晶構造にすることが困難になる。また、下層 2 1 の表面粗さが大幅に悪化する。

[0051] 下層 2 1 は、ケイ素の含有量が 3 5 原子%以上であることが好ましく、4 0 原子%以上であるとより好ましく、4 5 原子%以上であるとさらに好ましい。下層 2 1 は、ケイ素及び窒素からなる材料で形成することが好ましい。なお、この場合のケイ素及び窒素からなる材料は、貴ガスを含有する材料も包含しているとみなすことができる。下層 2 1 は、ケイ素および窒素の合計含有量が 9 5 原子%以上であることが好ましく、9 6 原子%以上であるとより好ましく、9 8 原子%以上であるとさらに好ましい。

[0052] 位相シフト膜 2 の全体膜厚に対する下層 2 1 の膜厚の比率は、0. 8 0 以下であることが好ましく、0. 7 0 以下であるとより好ましく、0. 6 0 以下であるとさらに好ましい。この下層 2 1 の膜厚の比率が 0. 8 0 よりも大きい場合、位相シフト膜 2 の全体に求められる所定の透過率と位相差の条件を満たすために、中間層 2 2 の膜厚の比率が大幅に小さくなる。中間層 2 2 の膜厚の比率が大幅に小さくなると、位相シフト膜 2 が Ar F 露光光の繰り返し照射を受けたときに光学特性が変化しにくい位相シフト膜 2 の領域の、位相シフト膜 2 の全体領域に対する比率が小さくなり、位相シフト膜 2 の透

過率と位相差の変動を抑制することが難しくなる。また、位相シフト膜 2 に対してフッ素系ガスによるドライエッチングでパターニングした場合と、E B 欠陥修正で黒欠陥を修正した場合に、下層 2 1 と上層 2 3 の中間のサイドエッチング量になる中間層 2 2 の領域の、位相シフト膜 2 の全体領域に対する比率が小さくなるため、位相シフトマスクの露光転写時の転写精度に与える影響が大きくなる。

[0053] 一方、位相シフト膜 2 の全体膜厚に対する下層 2 1 の膜厚の比率は、0.10 以上であることが好ましく、0.20 以上であるとより好ましく、0.30 以上であるとさらに好ましい。下層 2 1 は、中間層 2 2 および上層 2 3 よりも、屈折率 n が大きく、消衰係数 k も大きいいため、位相シフト膜 2 の設計自由度を高める場合には、所定以上の膜厚の比率を確保することが好ましい。

[0054] 中間層 2 2 は、ケイ素と窒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窒素と酸素とからなる材料で形成されることが好ましい。中間層 2 2 は、ケイ素に加え、いずれの半金属元素を含有してもよい。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。

[0055] 中間層 2 2 は、窒素および酸素に加え、いずれの非金属元素を含有してもよい。この場合の非金属元素は、狭義の非金属元素（窒素、炭素、酸素、リン、硫黄、セレン）、ハロゲンおよび貴ガスを含むものをいう。この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。中間層 2 2 は、下層 2 1 と同様、貴ガスを含有してもよい。

[0056] 中間層 2 2 は、下層 2 1 よりも A r F 露光光の繰り返し照射を受けたときに光学特性が変化しにくいことが求められる。また、中間層 2 2 は、フッ素系ガスによるドライエッチングに対するエッチングレートが、下層 2 1 よりも遅く、上層 2 3 よりも速いという中間の特性を有することも求められる。

さらに、中間層 2 2 は、E B 欠陥修正時の修正レートも下層 2 1 よりも遅く、上層 2 3 よりも速いという中間の特性を有することが求められる。位相シフト膜 2 に求められる所定の透過率を確保しつつ、より薄い厚さで位相差を確保するためには、中間層 2 2 は、上層 2 3 よりも屈折率 n が大きく、かつ消衰係数 k が大きい材料で形成することが好ましい。このため、中間層 2 2 は、上層 2 3 よりも窒素の含有量が多く、下層 2 1 よりも酸素の含有量が多いことが好ましい。

[0057] また、上記の理由から、中間層 2 2 は、窒素の含有量が 30 原子%以上であることが好ましく、35 原子%以上であるとより好ましく、40 原子%以上であるとさらに好ましい。また、中間層 2 2 は、窒素の含有量が 50 原子%未満であると好ましく、45 原子%以下であるとより好ましい。一方、中間層 2 2 は、酸素の含有量が 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い。また、中間層 2 2 は、酸素の含有量が 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い。

[0058] 中間層 2 2 は、ケイ素の含有量が 35 原子%以上であることが好ましく、40 原子%以上であるとより好ましく、45 原子%以上であるとさらに好ましい。中間層 2 2 は、ケイ素、窒素及び酸素からなる材料で形成することが好ましい。なお、この場合のケイ素、窒素及び酸素からなる材料は、貴ガスを含有する材料も包含しているとみなすことができる。中間層 2 2 は、ケイ素、窒素および酸素の合計含有量が 95 原子%以上であることが好ましく、96 原子%以上であるとより好ましく、98 原子%以上であるとさらに好ましい。中間層 2 2 は、窒素の含有量 [原子%] を酸素の含有量 [原子%] で除した比率が、1.0 以上であることが好ましく、1.1 であるとより好ましく、1.2 であるとさらに好ましい。中間層 2 2 は、窒素の含有量 [原子%] を酸素の含有量 [原子%] で除した比率が、5.0 未満であることが好ましく、4.8 以下であるとより好ましく、4.5 以下であるとさらに好ましく、4.0 以下であるとより一層好ましい。

[0059] 位相シフト膜 2 の全体膜厚に対する中間層 2 2 の膜厚の比率は、0.15

以上であることが好ましく、0.20以上であるとより好ましく、0.30以上であるとさらに好ましい。この中間層22の膜厚の上記比率が0.15よりも小さくなると、位相シフト膜2がArF露光光の繰り返し照射を受けたときに光学特性が変化しにくい位相シフト膜2の領域の、位相シフト膜2の全体領域に対する比率が小さくなり、位相シフト膜2の透過率と位相差の変動を抑制することが難しくなる。また、位相シフト膜2に対してフッ素系ガスによるドライエッチングでパターニングした場合と、EB欠陥修正で黒欠陥を修正した場合に、下層21と上層23の中間のサイドエッチング量になる中間層22の領域の、位相シフト膜2の全体領域に対する比率が小さくなるため、位相シフトマスクの露光転写時の転写精度に与える影響が大きくなる。

[0060] 一方、位相シフト膜2の全体膜厚に対する中間層22の膜厚の比率は、0.80以下であることが好ましく、0.70以下であるとより好ましく、0.60以下であるとさらに好ましい。この中間層22の膜厚の上記比率が0.80よりも大きい場合、位相シフト膜2の全体に求められる所定の透過率と位相差の条件を満たすために、下層21の膜厚の比率が大幅に小さくなる。下層21は、中間層22および上層23よりも、屈折率 n が大きく、かつ消衰係数 k も大きいため、位相シフト膜2の設計自由度を高める場合には、所定以上の膜厚の比率を確保することが好ましい。

[0061] 上層23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されることが好ましい。上層23は、ケイ素に加え、いずれの半金属元素を含有してもよい。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。

[0062] 上層23は、酸素に加え、いずれの非金属元素を含有してもよい。この場合の非金属元素は、狭義の非金属元素（窒素、炭素、酸素、リン、硫黄、セ

レン)、ハロゲンおよび貴ガスを含むものをいう。この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。上層23は、下層21と同様、貴ガスを含有してもよい。

[0063] 上層23は、ArF露光光の繰り返し照射を受けたときに中間層22および下層21よりも光学特性が変化しにくい安定な内部構造であることが求められる。また、上層23は、大気中の酸素が中間層22の表面から内部に侵入することを抑制する機能を有することが求められる。このため、上層23は、下層21および中間層22よりも酸素の含有量が多いことが好ましい。これは、Si-O結合は、Si-N結合よりも構造の安定性が高いためである。また、上層23中にSi-Si結合や他の原子と結合していないSiが多く存在すると、そのSiが酸素と結合して光学特性が大きく変化してしまい、好ましくない。

[0064] また、上記の理由から、上層23は、酸素の含有量が50原子%以上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、60原子%以上であるとさらに好ましい。また、上層23は、酸素の含有量が66原子%以下であると好ましい。上層23に、酸素をSiO₂の混合比よりも多く含有させようとする、上層23をアモルファスや微結晶構造にすることが困難になり、また、上層23の表面粗さが大幅に悪化する。一方、上層23は、窒素の含有量が10原子%以下であることが好ましく、5原子%以下であることがより好ましく、積極的に窒素を含有させることをしない(X線光電子分光分析等による組成分析を行ったときに検出下限値以下。)ことがさらに好ましい。上層23の窒素の含有量が多いと、ArF露光光の繰り返し照射を受けたときに光学特性が変化しやすくなってしまい、大気中の酸素から中間層22を保護する機能も低下してしまう。

[0065] 上層23は、ケイ素の含有量が33原子%以上であることが好ましく、35原子%以上であるとより好ましく、40原子%以上であるとさらに好ましい。上層23は、ケイ素及び酸素からなる材料で形成することが好ましい。なお、この場合のケイ素及び酸素からなる材料は、貴ガスを含有する材料も

包含しているとみなすことができる。上層 2 3 は、ケイ素および酸素の合計含有量が 9 5 原子%以上であることが好ましく、9 6 原子%以上であるとより好ましく、9 8 原子%以上であるとさらに好ましい。

[0066] 位相シフト膜 2 の全体膜厚に対する上層 2 3 の膜厚の比率は、0. 1 0 以下であることが好ましく、0. 0 8 以下であるとより好ましく、0. 0 6 以下であるとさらに好ましい。この上層 2 3 の膜厚の比率が 0. 1 0 よりも大きくなると、位相シフト膜 2 の全体の光学特性に与える影響が大きくなり、位相シフト膜 2 の全体膜厚が厚くなってしまう。また、位相シフト膜 2 に対してフッ素系ガスによるドライエッチングでパターンニングした場合や、E B 欠陥修正で黒欠陥を修正した場合に、上層 2 3 の部分の段差が位相シフトマスクの露光転写時の転写精度に与える影響が大きくなる。

[0067] 一方、位相シフト膜 2 の全体膜厚に対する上層 2 3 の膜厚の比率は、0. 0 1 以上であることが好ましく、0. 0 2 以上であるとより好ましい。この上層 2 3 の膜厚の比率が 0. 0 1 よりも小さいと、大気中の酸素が中間層 2 2 の表面から内部に侵入することを抑制する機能を発揮することが難しくなる。

[0068] 下層 2 1 は、中間層 2 2 および上層 2 3 よりも膜厚が厚く、中間層 2 2 は、上層 2 3 よりも膜厚が厚いことが好ましい。このような構成の位相シフト膜 2 は、透過率と位相差の設計自由度が高い。

[0069] 下層 2 1、中間層 2 2 および上層 2 3 は、エッチングでパターンを形成したときのパターンエッジラフネスが良好になるなどの理由からアモルファス構造であることが最も好ましい。下層 2 1、中間層 2 2 および上層 2 3 は、アモルファス構造にすることが難しい組成である場合、アモルファス構造と微結晶構造が混在した状態であることが好ましい。

[0070] 下層 2 1 は、屈折率 n が 2. 5 以上であることが好ましく、2. 5 5 以上であるとより好ましい。また、下層 2 1 は、消衰係数 k が 0. 3 5 以上であることが好ましく、0. 4 0 以上であるとより好ましい。一方、下層 2 1 は、屈折率 n が 3. 0 以下であることが好ましく、2. 8 以下であるとより好

ましい。また、下層 2 1 は、消衰係数 k が 0.5 以下であることが好ましく、0.45 以下であるとより好ましい。

[0071] 中間層 2 2 は、屈折率 n が 1.9 以上であることが好ましく、2.0 以上であるとより好ましい。また、中間層 2 2 は、消衰係数 k が 0.1 以上であることが好ましく、0.15 以上であるとより好ましい。一方、中間層 2 2 は、屈折率 n が 2.45 以下であることが好ましく、2.4 以下であるとより好ましい。また、中間層 2 2 は、消衰係数 k が 0.3 以下であることが好ましく、0.25 以下であるとより好ましい。

[0072] 上層 2 3 は、屈折率 n が 1.5 以上であることが好ましく、1.55 以上であるとより好ましい。また、上層 2 3 は、消衰係数 k が 0.15 以下であることが好ましく、0.1 以下であるとより好ましい。一方、上層 2 3 は、屈折率 n が 1.8 以下であることが好ましく、1.7 以下であるとより好ましい。また、上層 2 3 は、消衰係数 k が 0 以上であると好ましい。

[0073] 薄膜の屈折率 n および消衰係数 k は、その薄膜の組成だけで決まるものではない。その薄膜の膜密度および結晶状態なども、屈折率 n および消衰係数 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。薄膜を、所望の屈折率 n および消衰係数 k の範囲にする成膜条件は、反応性スパッタリングで薄膜を成膜する際に、貴ガスと反応性ガスの混合ガスの比率を調整することだけに限られない。上記成膜条件は、反応性スパッタリングで薄膜を成膜する際における成膜室内の圧力、ターゲットに印加する電力、ターゲットと透光性基板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、形成される薄膜が所望の屈折率 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。

[0074] 下層 2 1、中間層 2 2 および上層 2 3 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（ケイ素ターゲット、半金属元素を含有しないあるいは含有量の少ないケイ素化合物ターゲットなど）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ことがより好ましい。

[0075] 位相シフト膜2の膜応力が大きいと、マスクブランクから位相シフトマスクを製造した時に位相シフト膜2に形成される転写パターンの位置ずれが大きくなるという問題が生じる。位相シフト膜2の膜応力は、275 MPa以下であると好ましく、165 MPa以下であるとより好ましく、110 MPa以下であるとさらに好ましい。上記のスパッタリングで形成された位相シフト膜2は、比較的大きな膜応力を有する。このため、スパッタリングで形成された後の位相シフト膜2に対して、加熱処理やフラッシュランプ等による照射処理などを行って、位相シフト膜2の膜応力を低減させることが好ましい。

[0076] マスクブランク100において、位相シフト膜2上に遮光膜3を備えることが好ましい。一般に、位相シフトマスク200（図2（f）参照）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。位相シフトマスク200の外周領域では、光学濃度が2.0よりも大きいことが少なくとも求められている。

[0077] 上記の通り、位相シフト膜2は所定の透過率で露光光を透過させる機能を有しており、位相シフト膜2だけでは上記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望まれる。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、外周領域に上記の光学

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。なお、マスクブランク 100 は、位相シフト膜 2 と遮光膜 3 の積層構造における光学濃度が 2.5 以上であると好ましく、2.8 以上であるとより好ましい。また、遮光膜 3 の薄膜化のため、位相シフト膜 2 と遮光膜 3 の積層構造における光学濃度は 4.0 以下であると好ましい。

[0078] 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よく、層の厚さ方向で組成傾斜した構成であってもよい。

[0079] 遮光膜 3 は、位相シフト膜 2 との間に別の膜を介さない場合においては、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、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。この遮光膜 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 1 以上の元素を含有する材料が挙げられる。

[0080] 一般に、クロム系材料は、塩素系ガスと酸素ガスと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との混合ガスによる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 1 以上の元素を含有する材料を用いることが好ましい。また、遮光膜 3 を形成する、クロムを含有する材料に、モリブデンおよびスズのうち 1 以上の元素を含有させてもよい。モリブデンおよびスズのうち 1 以上の元素を含有させることで、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスに対するエッチングレートをより高くすることができる。

[0081] 一方、マスクブランク 100 において、遮光膜 3 と位相シフト膜 2 との間に別の膜を介在させる構成とする場合においては、前記のクロムを含有する

材料で上記別の膜（エッチングストッパ兼エッチングマスク膜）を形成し、ケイ素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。クロムを含有する材料は、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスによってエッチングされるが、有機系材料で形成されるレジスト膜は、この混合ガスでエッチングされやすい。ケイ素を含有する材料は、一般にフッ素系ガスや塩素系ガスでエッチングされる。これらのエッチングガスは基本的に酸素を含有しないため、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスによってエッチングする場合よりも、有機系材料で形成されるレジスト膜の減膜量が低減できる。このため、レジスト膜の膜厚を低減することができる。

[0082] 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、転写パターン形成領域に比べて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、遷移金属を含有させない場合に比べて遮光性能が大きく向上し、遮光膜3の厚さを薄くすることが可能となるためである。遮光膜3に含有させる遷移金属としては、モリブデン（Mo）、タンタル（Ta）、タングステン（W）、チタン（Ti）、クロム（Cr）、ハフニウム（Hf）、ニッケル（Ni）、バナジウム（V）、ジルコニウム（Zr）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、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。

[0083] 一方、遮光膜3を形成する、ケイ素を含有する材料として、ケイ素及び窒素からなる材料、またはケイ素および窒素からなる材料に半金属元素および非金属元素から選ばれる1以上の元素を含有する材料を適用してもよい。

[0084] 上記の位相シフト膜2に積層して遮光膜3を備えるマスクブランク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用いられるエ

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をさらに積層した構成とするとより好ましい。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厚があれば十分であり、基本的に光学上の制限を受けない。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、従来よりも大幅にレジスト膜の厚さを薄くすることができる。

[0085] 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 等で形成されることがより好ましい。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1以上の元素を含有させた材料などが挙げられる。その材料として、たとえば、 Ta 、 TaN 、 TaON 、 TaBN 、 TaBON 、 TaCN 、 TaCON 、 TaBCN 、 TaBOCN などが挙げられる。一方、このハードマスク膜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は、上記のクロムを含有する材料で形成されることが好ましい。

[0086] マスクブランク100において、上記ハードマスク膜4の表面に接して、有機系材料によるレジスト膜が100nm以下の膜厚で形成されていること

が好ましい。DRAM h p 3 2 n m 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 4 0 n m の S R A F (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することができる。なお、レジスト膜は、膜厚が 8 0 n m 以下であることがより好ましい。

[0087] 図 2 に、本発明の実施形態であるマスクブランク 1 0 0 から位相シフトマスク 2 0 0 を製造する工程の断面模式図を示す。

[0088] 本発明の位相シフトマスク 2 0 0 は、透光性基板 1 上に、転写パターンが形成された位相シフト膜 2 を備え、位相シフト膜 2（位相シフトパターン 2 a）は、透光性基板 1 側から下層 2 1、中間層 2 2 および上層 2 3 の順に積層した構造を含み、下層 2 1 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、中間層 2 2 は、ケイ素と窒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窒素と酸素とからなる材料で形成され、上層 2 3 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され、下層 2 1 は、中間層 2 2 および前記上層 2 3 よりも窒素の含有量が多く、上層 2 3 は、中間層 2 2 および下層 2 1 よりも酸素の含有量が多く、位相シフト膜 2 の全体膜厚に対する中間層 2 2 の膜厚の比率が、0 . 1 5 以上であり、位相シフト膜 2 の全体膜厚に対する上層 2 3 の膜厚の比率が、0 . 1 0 以下であることを特徴とするものである。

[0089] この位相シフトマスク 2 0 0 は、マスクブランク 1 0 0 と同様の技術的特徴を有している。位相シフトマスク 2 0 0 における透光性基板 1、位相シフト膜 2 および遮光膜 3 に関する事項については、図 1 を参照して説明したとおりである。このような位相シフトマスク 2 0 0 は、A r F 露光光の繰り返しの照射を受けたときに生じる位相シフト膜 2（位相シフトパターン 2 a）

の透過率と位相差の変動を抑制することができる。また、位相シフト膜2（位相シフトパターン2 a）のパターンの側壁に生じる段差を低減することができる。さらに、位相シフト膜2（位相シフトパターン2 a）のパターンに対してE B欠陥修正を行ったときに、E B欠陥修正後の位相シフト膜2（位相シフトパターン2 a）のパターンの側壁に生じる段差を低減することができる。

[0090] 以下、図2に示す製造工程にしたがって、位相シフトマスク200の製造方法の一例を説明する。なお、この例では、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。

[0091] 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した。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のパターンを露光描画した。さらに現像処理等の所定の処理を行い、位相シフトパターンを有する第1のレジストパターン5 aを形成した（図2（a）参照）。続いて、第1のレジストパターン5 aをマスクとして、フッ素系ガスを用いたドライエッチングを行い、ハードマスク膜4に第1のパターン（ハードマスクパターン4 a）を形成した（図2（b）参照）。

[0092] 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と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）。

[0093] 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のパターンを露光描画した。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。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と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（e）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（f）参照）。

[0094] 上記のドライエッチングで使用される塩素系ガスとしては、Clが含まれていれば特に制限はない。たとえば、塩素系ガスとして、 Cl_2 、 SiCl_2 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 CCl_4 、 BCl_3 等が挙げられる。また、上記のドライエッチングで使用されるフッ素系ガスとしては、Fが含まれていれば特に制限はない。たとえば、フッ素系ガスとして、 CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_4F_8 、 SF_6 等が挙げられる。特に、Cを含まないフッ素系ガスは、ガラス材料の透光性基板1に対するエッチングレートが比較的低いため、透光性基板1へのダメージをより小さくすることができる。

[0095] さらに、本発明の半導体デバイスの製造方法は、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。本発明のマスクブランク100およびそのマスクブランク100を用いて製造された位相シフトマスク200は、上記の通りの効果を有するので、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、半導体基板上のレジスト膜に位相シフトパターン2aを露光転写する際も、半導体基板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。

[0096] 一方、本発明と関連する別の実施形態として、以下の構成のマスクブランクを挙げることができる。すなわち、別の実施形態のマスクブランクは、透光性基板上に、位相シフト膜を備えており、位相シフト膜は、透光性基板側から下層および上層の順に積層した構造を含み、下層は、ケイ素と窒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

の元素とケイ素と窒素と酸素とからなる材料で形成され、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され、下層は、上層よりも窒素の含有量が多く、上層は、下層よりも酸素の含有量が多く、下層は、窒素の含有量が30原子%以上であり、酸素の含有量が10原子%以上であり、位相シフト膜の全体膜厚に対する上層の膜厚の比率が、0.10以下であることを特徴とするものである。

[0097] この別の実施形態のマスクブランクは、ArF露光光に対する透過率が比較的高い、例えば、透過率が20%以上の位相シフト膜の場合に、特に好適な構成である。この別の実施形態の位相シフト膜の下層は、前述した本発明の実施形態の位相シフト膜の中間層と同様の構成としている。ただし、この別の実施形態における位相シフト膜の全体膜厚に対する下層の膜厚の比率は、0.90以上であることが好ましく、0.95以上であるとより好ましい。また、この別の実施形態の下層の膜厚の比率は、0.99以下であることが好ましく、0.97以下であるとより好ましい。なお、この別の実施形態のマスクブランクに関するその他の事項については、前述した本発明の実施形態のマスクブランクと同様である。

[0098] この別の実施形態のマスクブランクは、位相シフト膜の下層が酸化窒化ケイ素系材料で形成されており、窒化ケイ素系材料に比べて、ArF露光光の繰り返し照射を受けたときに光学特性が変化しにくい。また、酸化窒化ケイ素系材料の下層は、フッ素系ガスによるドライエッチングに対するエッチングレートが、窒化ケイ素系材料の薄膜よりも遅く、酸化ケイ素系材料の上層よりも速いという中間の特性を有している。さらに、酸化窒化ケイ素系材料の下層は、EB欠陥修正時の修正レートが、窒化ケイ素系材料の薄膜よりも遅く、酸化ケイ素系材料の上層よりも速いという中間の特性を有している。このような位相シフト膜を備えたマスクブランクとすることにより、ArF露光光の繰り返しの照射を受けたときに生じる位相シフト膜の透過率と位相差の変動を抑制することができる。また、位相シフト膜に対してフッ素系ガ

スによるドライエッチングを行ってパターンを形成したときに、位相シフト膜のパターンの側壁に生じる段差を低減することができる。さらに、このマスクブランクから製造された位相シフトマスクの位相シフト膜のパターンに対してE B欠陥修正を行ったときに、E B欠陥修正後の位相シフト膜のパターンの側壁に生じる段差を低減することができる。

[0099] また、上記の別の実施形態のマスクブランクと同様の特徴を備える別の実施形態の位相シフトマスクも挙げることができる。すなわち、別の実施形態の位相シフトマスクは、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ており、位相シフト膜は、透光性基板側から下層および上層の順に積層した構造を含み、下層は、ケイ素と窒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窒素と酸素とからなる材料で形成され、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され、下層は、上層よりも窒素の含有量が多く、上層は、下層よりも酸素の含有量が多く、下層は、窒素の含有量が30原子%以上であり、酸素の含有量が10原子%以上であり、位相シフト膜の全体膜厚に対する上層の膜厚の比率が、0.10以下であることを特徴とするものである。

[0100] 上記の別の実施形態のマスクブランクの場合と同様、この別の実施形態の位相シフトマスクは、ArF露光光の繰り返しの照射を受けたときに生じる位相シフト膜の透過率と位相差の変動を抑制することができる。また、位相シフト膜に対してフッ素系ガスによるドライエッチングを行ってパターンを形成したときに、位相シフト膜のパターンの側壁に生じる段差を低減することができる。さらに、この別の実施形態のマスクブランクから製造された別の実施形態の位相シフトマスクにおける位相シフト膜のパターンに対してE B欠陥修正を行ったときに、E B欠陥修正後の位相シフト膜のパターンの側壁に生じる段差を低減することができる。また、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この別の実施形態の位相シフトマ

スクをセットし、半導体基板上のレジスト膜に位相シフトパターンを露光転写する際も、半導体基板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。

実施例

[0101] 以下、いくつかの実施例により、本発明の実施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 6.25 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。

[0102] 次に、透光性基板 1 上に、下層 21、中間層 22 および上層 23 が積層した 3 層構造の位相シフト膜 2 を以下の手順で形成した。まず、透光性基板 1 上に、ケイ素および窒素からなる下層 21 (SiN 層 Si : N = 49.5 原子% : 50.5 原子%) を 51 nm の厚さで形成した。下層 21 は、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)、ヘリウム (He) および窒素 (N₂) 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) によって形成した。

[0103] 次に、下層 21 の上に、ケイ素、窒素および酸素からなる中間層 22 (SiON 層 Si : O : N = 41.9 原子% : 24.5 原子% : 33.6 原子%) を 11.6 nm の厚さで形成した。中間層 22 は、枚葉式 RF スパッタ装置内に下層 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)、ヘリウム (He)、酸素 (O₂)、および窒素 (N₂) 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) によって形成した。

[0104] 続いて、中間層 22 の上に、ケイ素および酸素からなる上層 23 (SiO

層 Si : O = 35.0 原子% : 65.0 原子%) を 4.1 nm の厚さで形成した。上層 23 は、枚葉式 RF スパッタ装置内に下層 21 及び中間層 22 が形成された透光性基板 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 電源による反応性スパッタリング (RF スパッタリング) によって形成した。なお、下層 21、中間層 22、および上層 23 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。以下、他の膜、層に関しても同様である。

[0105] 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の加熱処理を行った。加熱処理後の位相シフト膜 2 に対し、位相シフト量測定装置 (レーザーテック社製 MPM-193) で ArF エキシマレーザーの光の波長 (約 193 nm) における透過率および位相差を測定した。その結果、この位相シフト膜 2 の透過率は 19.17% であり、位相差は 180.50 度 (deg) であった。さらに、分光エリプソメーター (J. A. Woollam 社製 M-2000D) を用いてこの位相シフト膜 2 の光学特性を測定した。その結果、下層 21 は、屈折率 n が 2.63、消衰係数 k が 0.43 であり、中間層 22 は、屈折率 n が 2.24、消衰係数 k が 0.13 であり、上層 23 は、屈折率 n が 1.56、消衰係数 k が 0.00 であった。

[0106] 次に、別の透光性基板の主表面上に、上記の実施例 1 の位相シフト膜 2 と同じ成膜条件で別の位相シフト膜を形成し、さらに同じ条件で加熱処理を行った。その加熱処理後の別の透光性基板と位相シフト膜に対して、ArF エキシマレーザー光を積算照射量 20 kJ/cm² で間欠照射する処理を行った。この間欠照射の処理後の位相シフト膜に対し、同じ位相シフト量測定装置で ArF エキシマレーザーの光の波長 (約 193 nm) における透過率および位相差を測定した。その結果、この位相シフト膜の透過率は 20.07% であり、位相差は 179.85 度 (deg) であった。この間欠照射の処理の前後における位相シフト膜の透過率の変化量は +0.9% であり、位相差

の変化量は -0.65 度 (deg) であり、透過率および位相差のいずれの変化量も十分に抑制することができていた。

[0107] 次に、位相シフト膜2の表面に接して、CrOCからなる遮光膜3を 56 nm の厚さで形成した。遮光膜3は、枚葉式DCスパッタ装置内に加熱処理後の位相シフト膜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)、およびヘリウム (He) の混合ガス (流量比 $\text{Ar} : \text{CO}_2 : \text{He} = 18 : 33 : 28$, 圧力 $= 0.15\text{ Pa}$) をスパッタリングガスとし、DC電源の電力を 1.8 kW とし、反応性スパッタリング (DCスパッタリング) によって形成した。

[0108] さらに、遮光膜3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。ハードマスク膜4は、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 (圧力 $= 0.03\text{ Pa}$) をスパッタリングガスとし、RF電源の電力を 1.5 kW とし、RFスパッタリングによって形成した。以上の手順により、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が積層した構造を備えるマスクブランク100を製造した。

[0109] [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を製造した。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た。さらに、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。

[0110] 次に、第1のレジストパターン5 aをマスクとし、 CF_4 ガスを用いたドライエッチングを行い、ハードマスク膜4に第1のパターン（ハードマスクパターン4 a）を形成した（図2（b）参照）。

[0111] 次に、第1のレジストパターン5 aを除去した。続いて、ハードマスクパターン4 aをマスクとし、塩素と酸素との混合ガス（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3 a）を形成した（図2（c）参照）。

[0112] 次に、遮光パターン3 aをマスクとし、フッ素系ガス（ SF_6 とHeの混合ガス）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を除去した（図2（d）参照）。

[0113] 次に、遮光パターン3 a上に、スピン塗布法によって、電子線描画用化学増幅型レジストからなるレジスト膜を膜厚150 nmで形成した。次に、レジスト膜に対して、遮光膜3に形成すべきパターン（遮光パターン）である第2のパターンを露光描画した。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。続いて、第2のレジストパターン6 bをマスクとして、塩素と酸素との混合ガス（ガス流量比 $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ ）を用いたドライエッチングを行い、遮光膜3に第2のパターン（遮光パターン3 b）を形成した（図2（e）参照）。さらに、第2のレジストパターン6 bを除去し、洗浄処理を経て、位相シフトマスク200を得た（図2（f）参照）。

[0114] 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。その結果、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2 aに黒欠陥の存在が確認された。EB欠陥修正によりその黒欠陥を除去した。

[0115] 一方、同様の手順で実施例1の位相シフトマスク200を別に製造し、EB欠陥修正により黒欠陥（プログラム欠陥）を除去した。黒欠陥を除去した

後の位相シフトマスク200の位相シフトパターン2aを断面TEM (Transmission Electron Microscope) で観察した。その結果、黒欠陥を除去した箇所
の位相シフトパターン2aは、下層21、中間層22および上層23の積層構造と
していることによって、側壁形状の段差が大幅に低減されていた。
さらに、黒欠陥を除去した箇所以外の位相シフトパターン2aを断面TEM
で観察した。その結果、位相シフトパターン2aは、下層21、中間層22
および上層23の積層構造としていることによって、側壁形状の段差が大幅
に低減されていた。

[0116] 製造した実施例1のハーフトーン型の位相シフトマスク200の位相シフト
パターン2aに対して、ArFエキシマレーザー光を積算照射量20kJ
/cm²で間欠照射する処理を行った。次に、ArFエキシマレーザー光によ
る積算照射処理後の実施例1の位相シフトマスク200に対し、AIMS1
93 (Carl Zeiss社製) を用いて、波長193nmの露光光で半
導体基板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。この結果から、ArFエキシマレーザー光によ
る積算照射処理後の実施例1の位相シフトマスク200を露光装置のマスク
ステージにセットし、半導体基板上のレジスト膜に露光転写した場合でも、
最終的に半導体基板上に回路パターンを高精度で形成できるといえる。

[0117] (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。具体的には、実施例1と同様の手順で、透
光性基板1上に、ケイ素および窒素からなる下層21 (SiN層 Si:N
=48.5原子%:51.5原子%) を40.6nmの厚さで形成した。次
に、下層21の上に、ケイ素、窒素および酸素からなる中間層22 (SiON層
Si:O:N=41.9原子%:24.5原子%:33.6原子%)
を24.6nmの厚さで形成した。次に、中間層22の上に、ケイ素および

酸素からなる上層23（SiO層 Si：O＝35，O原子％：65，O原子％）を4.3nmの厚さで形成した。

[0118] 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。実施例1と同じ位相シフト量測定装置を用いて、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。その結果、この位相シフト膜2の透過率は28.07％、位相差は178.86度（deg）であった。実施例1と同じ分光エリプソメーターを用いてこの実施例2の位相シフト膜2の光学特性を測定した。その結果、下層21は、屈折率nが2.58、消衰係数kが0.35であり、中間層22は、屈折率nが2.24、消衰係数kが0.13であり、上層23は、屈折率nが1.56、消衰係数kが0.00であった。

[0119] 実施例1と同様に、別の透光性基板の主表面上に、実施例2の位相シフト膜2と同じ成膜条件で別の位相シフト膜を形成し、さらに同じ条件で加熱処理を行った。その加熱処理後の別の透光性基板と位相シフト膜に対して、ArFエキシマレーザー光を積算照射量20kJ/cm²で間欠照射する処理を行った。この間欠照射の処理後の位相シフト膜に対し、同じ位相シフト量測定装置でArFエキシマレーザーの光の波長（約193nm）における透過率および位相差を測定した。その結果、この位相シフト膜の透過率は28.59％であり、位相差は177.93度（deg）であった。この間欠照射の処理の前後における位相シフト膜の透過率の変化量は+0.52％であり、位相差の変化量は-0.93度（deg）であり、透過率および位相差のいずれの変化量も十分に抑制することができていた。

[0120] 以上の手順により、透光性基板1上に、下層21と中間層22と上層23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。

[0121] [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を製造した。製造した実施例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。その結果、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 2 a に黒欠陥の存在が確認された。EB 欠陥修正によりその黒欠陥を除去した。

[0122] 一方、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 を別に製造し、EB 欠陥修正により黒欠陥（プログラム欠陥）を除去した。黒欠陥を除去した後の位相シフトマスク 200 の位相シフトパターン 2 a を断面 TEM (Transmission Electron Microscope) で観察した。その結果、黒欠陥を除去した箇所の位相シフトパターン 2 a は、下層 2 1、中間層 2 2 および上層 2 3 の積層構造としていることによって、側壁形状の段差が大幅に低減されていた。さらに、黒欠陥を除去した箇所以外の位相シフトパターン 2 a を断面 TEM で観察した。その結果、位相シフトパターン 2 a は、下層 2 1、中間層 2 2 および上層 2 3 の積層構造としていることによって、側壁形状の段差が大幅に低減されていた。

[0123] 製造した実施例 2 のハーフトーン型の位相シフトマスク 200 の位相シフトパターン 2 a に対して、ArF エキシマレーザー光を積算照射量 $20 \text{ kJ} / \text{cm}^2$ で間欠照射する処理を行った。次に、ArF エキシマレーザー光による積算照射処理後の実施例 2 の位相シフトマスク 200 に対し、AIMS 193 (Carl Zeiss 社製) を用いて、波長 193 nm の露光光で半導体基板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。この結果から、ArF エキシマレーザー光による積算照射処理後の実施例 2 の位相シフトマスク 200 を露光装置のマスクステージにセットし、半導体基板上のレジスト膜に露光転写した場合でも、最終的に半導体基板上に回路パターンを高精度で形成できるといえる。

[0124] (比較例 1)

[マスクブランクの製造]

比較例 1 のマスクブランクは、位相シフト膜以外については、実施例 1 と

同様の手順で製造した。具体的には、透光性基板上に、ケイ素および窒素からなる単層構造の位相シフト膜（SiN膜 Si : N = 48.5 原子% : 51.5 原子%）を61.3 nmの厚さで形成した。この位相シフト膜は、枚葉式RFスパッタ装置内に透光性基板を設置し、ケイ素（Si）ターゲットを用い、クリプトン（Kr）、ヘリウム（He）および窒素（N₂）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）によって形成した。

[0125] 実施例1と同様の処理条件で、この比較例1の位相シフト膜に対しても加熱処理を行った。実施例1と同じ位相シフト量測定装置を用いて、位相シフト膜の波長193 nmの光に対する透過率と位相差を測定した。その結果、この位相シフト膜の透過率は18.56%、位相差は177.28度（deg）であった。実施例1と同じ分光エリプソメーターを用いてこの比較例1の位相シフト膜の光学特性を測定した。その結果、屈折率nが2.60、消衰係数kが0.36であった。

[0126] 実施例1と同様に、別の透光性基板の主表面上に、比較例1の位相シフト膜と同じ成膜条件で別の位相シフト膜を形成し、さらに同じ条件で加熱処理を行った。その加熱処理後の別の透光性基板と位相シフト膜に対して、ArFエキシマレーザー光を積算照射量20 kJ / cm²で間欠照射する処理を行った。この間欠照射の処理後の位相シフト膜に対し、同じ位相シフト量測定装置でArFエキシマレーザーの光の波長（約193 nm）における透過率および位相差を測定した。その結果、この位相シフト膜の透過率は20.05%であり、位相差は175.04度（deg）であった。この間欠照射の処理の前後における位相シフト膜の透過率の変化量は+1.49%であり、位相差の変化量は-2.24度（deg）であり、透過率および位相差のいずれの変化量も十分に抑制することはできていなかった。

[0127] 以上の手順により、透光性基板上に、単層構造の位相シフト膜、遮光膜およびハードマスク膜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。

[0128] [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製造した。製造した比較例 1 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に黒欠陥の存在が確認された。E B 欠陥修正によりその黒欠陥を除去した。

[0129] 一方、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別に製造し、E B 欠陥修正により黒欠陥（プログラム欠陥）を除去した。黒欠陥を除去した後の位相シフトマスクの位相シフトパターンを断面 TEM (Transmission Electron Microscope) で観察した。その結果、黒欠陥を除去した箇所の位相シフトパターンは、良好な側壁形状となっていた。さらに、黒欠陥を除去した箇所以外の位相シフトパターン 2 a を断面 TEM (Transmission Electron Microscope) で観察した。その結果、位相シフトパターンは、良好な側壁形状となっていた。

[0130] 製造した比較例 1 のハーフトーン型の位相シフトマスクの位相シフトパターンに対して、ArF エキシマレーザー光を積算照射量 $20 \text{ kJ} / \text{cm}^2$ で間欠照射する処理を行った。次に、ArF エキシマレーザー光による積算照射処理後の比較例 1 の位相シフトマスクに対し、AIMS 193 (Carl Zeiss 社製) を用いて、波長 193 nm の露光光で半導体基板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、微細なパターンの部分で設計仕様を満たすことができていなかった。この結果から、ArF エキシマレーザー光による積算照射処理後の比較例 1 の位相シフトマスクを露光装置のマスクステージにセットし、半導体基板上のレジスト膜に露光転写した場合、最終的に半導体基板上に回路パターンを高精度で形成することは困難といえる。

[0131] (比較例 2)

[マスクブランクの製造]

比較例2のマスクブランクは、位相シフト膜以外については、実施例1と同様の手順で製造した。具体的には、透光性基板上に、ケイ素および窒素からなる位相シフト膜の下層（SiN層 Si : N = 48.5原子% : 51.5原子%）を59.5 nmの厚さで形成した。この下層は、枚葉式RFスパッタ装置内に透光性基板を設置し、ケイ素（Si）ターゲットを用い、クリプトン（Kr）、ヘリウム（He）および窒素（N₂）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）によって形成した。続いて、上記下層の上に、ケイ素および酸素からなる位相シフト膜の上層（SiO層 Si : O = 35.0原子% : 65.0原子%）を6.5 nmの厚さで形成した。この上層は、枚葉式RFスパッタ装置内に下層が形成された透光性基板を設置し、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）によって形成した。

[0132] 実施例1と同様の処理条件で、この比較例2の位相シフト膜に対しても加熱処理を行った。次に、実施例1と同じ位相シフト量測定装置を用いて、その位相シフト膜の波長193 nmの光に対する透過率と位相差を測定した。その結果、この位相シフト膜の透過率は20.34%、位相差は177.47度（deg）であった。続いて、実施例1と同じ分光エリプソメーターを用いてこの比較例2の位相シフト膜の光学特性を測定した。その結果、下層は、屈折率nが2.60、消衰係数kが0.36であり、上層は、屈折率nが1.56、消衰係数kが0.00であった。

[0133] 実施例1と同様に、別の透光性基板の主表面上に、比較例2の位相シフト膜と同じ成膜条件で別の位相シフト膜を形成し、さらに同じ条件で加熱処理を行った。その加熱処理後の別の透光性基板と位相シフト膜に対して、ArFエキシマレーザー光を積算照射量20 kJ/cm²で間欠照射する処理を行った。この間欠照射の処理後の位相シフト膜に対し、同じ位相シフト量測定装置でArFエキシマレーザーの光の波長（約193 nm）における透過率および位相差を測定した。その結果、この位相シフト膜の透過率は21.5

9%であり、位相差は176.70度(deg)であった。この間欠照射の処理の前後における位相シフト膜の透過率の変化量は+1.25%であり、位相差の変化量は-0.77度(deg)であり、透過率の変化量を十分に抑制することはできていなかった。

[0134] 以上の手順により、透光性基板上に、下層と上層を有する位相シフト膜、遮光膜およびハードマスク膜が積層した構造を備える比較例2のマスクブランクを製造した。

[0135] [位相シフトマスクの製造]

次に、この比較例2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2の位相シフトマスクを製造した。製造した比較例2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。その結果、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に黒欠陥の存在が確認された。EB欠陥修正によりその黒欠陥を除去した。

[0136] 一方、実施例1と同様の手順で比較例2の位相シフトマスクを別に製造し、EB欠陥修正により黒欠陥(プログラム欠陥)を除去した。黒欠陥を除去した後の位相シフトマスクの位相シフトパターンを断面TEM(Transmission Electron Microscope)で観察した。その結果、黒欠陥を除去した箇所の位相シフトパターンは、SiNの下層とSiOの上層の積層構造であることに起因して、側壁形状の段差が大きく、良好な側壁形状にはなっていないかった。さらに、黒欠陥を除去した箇所以外の位相シフトパターンを断面TEMで観察した。その結果、位相シフトパターンは、SiNの下層とSiOの上層の積層構造であることに起因して、側壁形状の段差が大きく、良好な側壁形状にはなっていないかった。

[0137] 製造した比較例2のハーフトーン型位相シフトマスクの位相シフトパターンに対して、ArFエキシマレーザー光を積算照射量20kJ/cm²で間欠照射する処理を行った。次に、ArFエキシマレーザー光による積算照射処理後の比較例2の位相シフトマスクに対し、AIMS193(Carl Zeiss社製)を用いて、波長193nmの露光光で半導体基板上のレジス

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、微細なパターンの部分で設計仕様を満たすことができていなかった。この結果から、ArFエキシマレーザー光による積算照射処理後の比較例2の位相シフトマスクを露光装置のマスクステージにセットし、半導体基板上のレジスト膜に露光転写した場合、最終的に半導体基板上に回路パターンを高精度で形成することは困難といえる。

本出願は、2018年3月26日に出願された、日本国特許出願第2018-058004号からの優先権を基礎として、その利益を主張するものであり、その開示はここに全体として参考文献として取り込む。

符号の説明

- [0138]
- 1 透光性基板
 - 2 位相シフト膜
 - 2 a 位相シフトパターン
 - 3 遮光膜
 - 3 a, 3 b 遮光パターン
 - 4 ハードマスク膜
 - 4 a ハードマスクパターン
 - 5 a 第1のレジストパターン
 - 6 b 第2のレジストパターン
 - 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、前記透光性基板側から下層、中間層および上層の順に積層した構造を含み、
前記下層は、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、
前記中間層は、ケイ素と窒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窒素と酸素とからなる材料で形成され、
前記上層は、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され、
前記下層は、前記中間層および前記上層よりも窒素の含有量が多く、
前記上層は、前記中間層および前記下層よりも酸素の含有量が多く、
前記位相シフト膜の全体膜厚に対する前記中間層の膜厚の比率が、 0.15 以上であり、
前記位相シフト膜の全体膜厚に対する前記上層の膜厚の比率が、 0.10 以下である
ことを特徴とするマスクブランク。
- [請求項2] 前記位相シフト膜の全体膜厚に対する前記下層の膜厚の比率が、 0.80 以下であ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] 前記中間層は、前記上層よりも窒素の含有量が多く、前記下層よりも酸素の含有量が多い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] 前記中間層は、窒素の含有量が30原子%以上であり、酸素の含有量が10原子%以上であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のマスクブランク。
- [請求項5] 前記下層は、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] 前記上層は、酸素の含有量が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、前記中間層および前記上層よりも膜厚が厚く、前記中間層は、前記上層よりも膜厚が厚い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] 前記位相シフト膜は、ArFエキシマレーザの露光光を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] 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、前記透光性基板側から下層、中間層および上層の順に積層した構造を含み、
前記下層は、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、
前記中間層は、ケイ素と窒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窒素と酸素とからなる材料で形成され、

前記上層は、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され、

前記下層は、前記中間層および前記上層よりも窒素の含有量が多く、

前記上層は、前記中間層および前記下層よりも酸素の含有量が多く、

前記位相シフト膜の全体膜厚に対する前記中間層の膜厚の比率が、0.15 以上であり、

前記位相シフト膜の全体膜厚に対する前記上層の膜厚の比率が、0.10 以下である

ことを特徴とする位相シフトマスク。

[請求項11] 前記位相シフト膜の全体膜厚に対する前記下層の膜厚の比率が、0.80 以下であることを特徴とする請求項10に記載の位相シフトマスク。

[請求項12] 前記中間層は、前記上層よりも窒素の含有量が多く、前記下層よりも酸素の含有量が多いことを特徴とする請求項10または11に記載の位相シフトマスク。

[請求項13] 前記中間層は、窒素の含有量が30原子%以上であり、酸素の含有量が10原子%以上であることを特徴とする請求項10から12のいずれかに記載の位相シフトマスク。

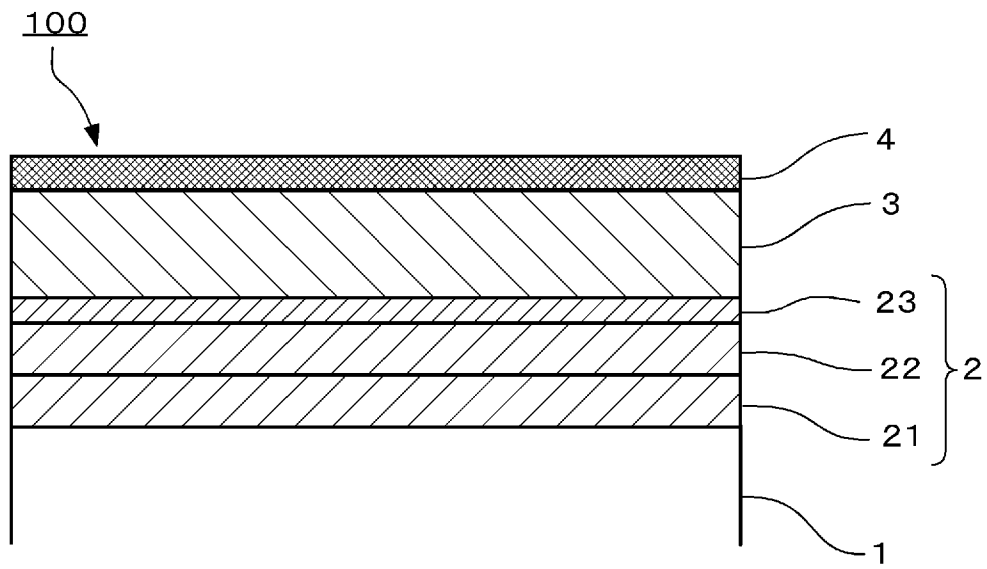
[請求項14] 前記下層は、窒素の含有量が50原子%以上であることを特徴とする請求項10から13のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[請求項15] 前記上層は、酸素の含有量が50原子%以上であることを特徴とする請求項10から14のいずれかに記載の位相シフトマスク。

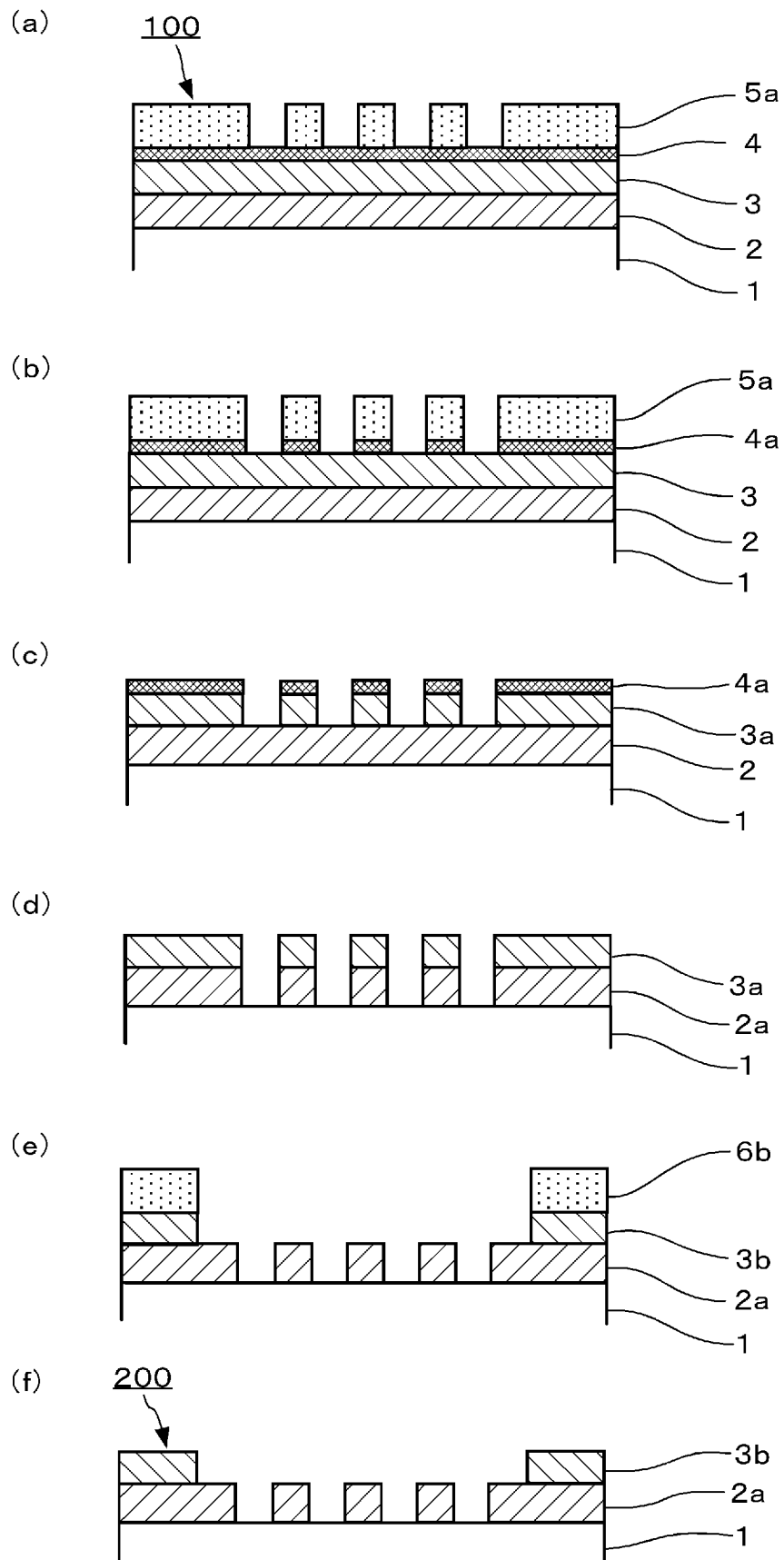
[請求項16] 前記下層は、前記中間層および前記上層よりも膜厚が厚く、前記中間層は、前記上層よりも膜厚が厚いことを特徴とする請求項10から15のいずれかに記載の位相シフトマスク。

- [請求項17] 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10から16のいずれかに記載の位相シフトマスク。
- [請求項18] 前記位相シフト膜上に、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10から17のいずれかに記載の位相シフトマスク。
- [請求項19] 請求項10から18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]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/010772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03F1/32 (2012.01) i, G03F1/58 (2012.01) i, G03F1/74 (2012.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G03F1/20-1/86

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.
X	JP 2016-35559 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 17 March 2016, paragraphs [0023], [0025]-[0026], [0028], [0036]-[0037], [0050], [0052]-[0053] & US 2016/0033858 A1, paragraphs [0034], [0036]-[0037], [0039], [0047]-[0048], [0059]-[0061] & JP 2018-159960 A & EP 2983044 A2 & CN 105334693 A & KR 10-2016-0016651 A & TW 201621456 A & KR 10-2018-0051464 A	1-19
A	JP 2016-191872 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 10 November 2016, entire text, all drawings & US 2016/0291453 A1, entire text, all drawings & US 2018/0356720 A1 & CN 106019808 A & KR 10-2016-0117247 A & TW 201702733 A	1-19



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

"I" 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
03 June 2019 (03.06.2019)

Date of mailing of the international search report
11 June 2019 (11.06.2019)

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/JP2019/010772

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 2016-191877 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 10 November 2016, entire text, all drawings (Family: none)	1-19
A	WO 2004/059384 A1 (HOYA CORP.) 15 July 2004, entire text, all drawings & US 2005/0250018 A1, entire text, all drawings & TW 200422772 A	1-19
A	WO 2016/103843 A1 (HOYA CORP.) 30 June 2016, entire text, all drawings & US 2017/0285458 A1, entire text, all drawings & JP 2016-164683 A & US 2019/0064651 A1 & KR 10-2016-0094999 A & KR 10-2017-0089836 A & TW 201624104 A & TW 201719270 A	1-19
A	WO 2017/010452 A1 (HOYA CORP.) 19 January 2017, entire text, all drawings & US 2018/0210331 A1, entire text, all drawings & JP 2017-21312 A & KR 10-2018-0026766 A & TW 201716853 A	1-19

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, G03F1/58(2012.01)i, G03F1/74(2012.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F1/20-1/86

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019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
X	JP 2016-35559 A（信越化学工業株式会社）2016.03.17, [0023]段落、[0025]－[0026]段落、[0028]段落、[0036]－[0037]段落、[0050]段落、[0052]－[0053]段落 & US 2016/0033858 A1、[0034]段落、[0036]－[0037]段落、[0039]段落、[0047]－[0048]段落、[0059]－[0061]段落 & JP 2018-159960 A & EP 2983044 A2 & CN 105334693 A & KR 10-2016-0016651 A & TW 201621456 A & KR 10-2018-0051464 A	1-19

☒ 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

03.06.2019

国際調査報告の発送日

11.06.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

今井 彰

2G

5703

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 2016-191872 A (信越化学工業株式会社) 2016. 11. 10, 全文、全図 & US 2016/0291453 A1、全文、全図 & US 2018/0356720 A1 & CN 106019808 A & KR 10-2016-0117247 A & TW 201702733 A	1-19
A	JP 2016-191877 A (信越化学工業株式会社) 2016. 11. 10, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-19
A	WO 2004/059384 A1 (HOYA株式会社) 2004. 07. 15, 全文、全図 & US 2005/0250018 A1、全文、全図 & TW 200422772 A	1-19
A	WO 2016/103843 A1 (HOYA株式会社) 2016. 06. 30, 全文、全図 & US 2017/0285458 A1、全文、全図 & JP 2016-164683 A & US 2019/0064651 A1 & KR 10-2016-0094999 A & KR 10-2017-0089836 A & TW 201624104 A & TW 201719270 A	1-19
A	WO 2017/010452 A1 (HOYA株式会社) 2017. 01. 19, 全文、全図 & US 2018/0210331 A1、全文、全図 & JP 2017-21312 A & KR 10-2018-0026766 A & TW 201716853 A	1-19