

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B1)

(11) 特許番号

特許第5823655号
(P5823655)

(45) 発行日 平成27年11月25日 (2015.11.25)

(24) 登録日 平成27年10月16日 (2015.10.16)

(51) Int. Cl. F I
GO3F 1/32 (2012.01) GO3F 1/32
GO3F 1/54 (2012.01) GO3F 1/54

請求項の数 9 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2015-518104 (P2015-518104)	(73) 特許権者	000113263
(86) (22) 出願日	平成26年12月9日 (2014.12.9)		H O Y A 株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/082500		東京都新宿区中落合2丁目7番5号
審査請求日	平成27年4月8日 (2015.4.8)	(74) 代理人	100098268
(31) 優先権主張番号	特願2014-55099 (P2014-55099)		弁理士 永田 豊
(32) 優先日	平成26年3月18日 (2014.3.18)	(74) 代理人	100130384
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 大島 孝文
早期審査対象出願		(74) 代理人	100150865
			弁理士 太田 司
		(72) 発明者	小湊 淳志
			東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O
			Y A 株式会社内
		(72) 発明者	宍戸 博明
			東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O
			Y A 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マスクブランク、位相シフトマスクおよび半導体デバイスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透光性基板上に、位相シフト膜、エッチングストッパー膜および遮光膜が順に積層した構造を有するマスクブランクであって、

前記エッチングストッパー膜は、クロムを含有する材料で形成されており、

前記位相シフト膜は、遷移金属、ケイ素および窒素を含有し、遷移金属およびケイ素の合計含有量 [原子%] に対する遷移金属の含有量 [原子%] の比率が 4 [%] 未満である材料で形成され、

前記遮光膜は、単層構造または複数層の積層構造を有し、

前記遮光膜の少なくとも 1 つの層は、遷移金属およびケイ素を含有しかつ窒素および酸素を含有しない材料、または、遷移金属、ケイ素および窒素を含有し、かつ以下の式 (1) の条件を満たす材料のいずれかによって形成されていることを特徴とするマスクブランク。

$$C_N - 9.0 \times 10^{-6} \times R_M^4 - 1.65 \times 10^{-4} \times R_M^3 - 7.718 \times 10^{-2} \times R_M^2 + 3.611 \times R_M - 21.084 \cdots \text{式 (1)}$$

ただし、 R_M は、前記 1 つの層における遷移金属およびケイ素の合計含有量 [原子%] に対する遷移金属の含有量 [原子%] の比率 [%] であり、 C_N [原子%] は、前記 1 つの層における窒素の含有量 [原子%] である。

【請求項 2】

透光性基板上に、位相シフト膜、エッチングストッパー膜および遮光膜が順に積層した

10

20

構造を有するマスクブランクであって、

前記エッチングストッパー膜は、クロムを含有する材料で形成されており、

前記位相シフト膜は、表層と表層以外の層とからなり、

前記表層以外の層は、遷移金属、ケイ素および窒素を含有し、遷移金属およびケイ素の合計含有量 [原子%] に対する遷移金属の含有量 [原子%] の比率が 9 [%] 未満であり、不完全窒化物を主成分とする材料で形成され、

前記遮光膜は、単層構造または複数層の積層構造を有し、

前記遮光膜の少なくとも 1 つの層は、遷移金属およびケイ素を含有しかつ窒素および酸素を含有しない材料、または、遷移金属、ケイ素および窒素を含有し、かつ以下の式 (1) の条件を満たす材料のいずれかによって形成されていることを特徴とするマスクブランク。

$$C_N = 9.0 \times 10^{-6} \times R_M^4 - 1.65 \times 10^{-4} \times R_M^3 - 7.718 \times 10^{-2} \times R_M^2 + 3.611 \times R_M - 21.084 \cdots \text{式 (1)}$$

ただし、 R_M は、前記 1 つの層における遷移金属およびケイ素の合計含有量 [原子%] に対する遷移金属の含有量 [原子%] の比率 [%] であり、 C_N [原子%] は、前記 1 つの層における窒素の含有量 [原子%] である。

【請求項 3】

透光性基板上に、位相シフト膜、エッチングストッパー膜および遮光膜が順に積層した構造を有するマスクブランクであって、

前記エッチングストッパー膜は、クロムを含有する材料で形成されており、

前記位相シフト膜は、表層と表層以外の層とからなり、

前記表層以外の層は、ケイ素および窒素からなる材料、または前記ケイ素および窒素からなる材料に半金属元素、非金属元素および希ガスから選ばれる 1 以上の元素を含有する材料のいずれかによって形成され、

前記遮光膜は、単層構造または複数層の積層構造を有し、

前記遮光膜の少なくとも 1 つの層は、遷移金属およびケイ素を含有しかつ窒素および酸素を含有しない材料、または、遷移金属、ケイ素および窒素を含有し、かつ以下の式 (1) の条件を満たす材料のいずれかによって形成されていることを特徴とするマスクブランク。

$$C_N = 9.0 \times 10^{-6} \times R_M^4 - 1.65 \times 10^{-4} \times R_M^3 - 7.718 \times 10^{-2} \times R_M^2 + 3.611 \times R_M - 21.084 \cdots \text{式 (1)}$$

ただし、 R_M は、前記 1 つの層における遷移金属およびケイ素の合計含有量 [原子%] に対する遷移金属の含有量 [原子%] の比率 [%] であり、 C_N [原子%] は、前記 1 つの層における窒素の含有量 [原子%] である。

【請求項 4】

前記位相シフト膜における表層以外の層は、低透過層と高透過層が積層した構造を有し、前記低透過層は、前記高透過層に比べて窒素含有量が相対的に少ないことを特徴とする請求項 3 に記載のマスクブランク。

【請求項 5】

前記位相シフト膜における表層は、ケイ素、窒素および酸素からなる材料、または前記ケイ素、窒素および酸素からなる材料に半金属元素、非金属元素および希ガスから選ばれる 1 以上の元素を含有する材料で形成されていることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載のマスクブランク。

【請求項 6】

前記位相シフト膜、エッチングストッパー膜および前記遮光膜の積層構造における Ar F エキシマレーザー光に対する光学濃度が 2.7 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】

前記遮光膜上に、クロムを含有する材料からなるハードマスク膜を備え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】

請求項 1 から 7 のいずれかに記載のマスクブランクによって作製されることを特徴とする位相シフトマスク。

【請求項 9】

A r F エキシマレーザー光を発する露光光源を有する露光装置に、請求項 8 に記載の位相シフトマスクをセットし、被転写基板上に形成されているレジスト膜に転写パターンを転写する工程を有することを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、マスクブランク、位相シフトマスクおよび半導体デバイスの製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

一般に、半導体デバイスの製造工程では、フォトリソグラフィー法を用いて微細パターンの形成が行われている。この微細パターンの形成には、通常何枚もの転写用マスクと呼ばれている基板が使用される。この転写用マスクは、一般に透光性のガラス基板上に、金属薄膜等からなる微細パターンを設けたものである。この転写用マスクの製造においてもフォトリソグラフィー法が用いられている。

【0003】

半導体デバイスのパターンを微細化するに当たっては、転写用マスクに形成されるマスクパターンの微細化に加え、フォトリソグラフィーで使用される露光光源の波長の短波長化が必要となる。半導体デバイス製造の際に用いられる露光光源は、近年では K r F エキシマレーザー（波長 248 nm）から、A r F エキシマレーザー（波長 193 nm）へと短波長化が進んでいる。

【0004】

転写用マスクの種類としては、従来の透光性基板上にクロム系材料からなる遮光膜パターンを備えたバイナリマスクの他に、ハーフトーン型位相シフトマスクが知られている。このハーフトーン型位相シフトマスクは、透光性基板上に位相シフト膜パターンを備えたものである。この位相シフト膜は、実質的に露光に寄与しない強度で光を透過させ、かつその位相シフト膜を透過した光に、同じ距離だけ空気中を通過した光に対して所定の位相差を生じさせる機能を有しており、これにより、いわゆる位相シフト効果を生じさせている。

【0005】

一般に、転写用マスクにおける転写パターンが形成される領域の外周領域は、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。通常、転写用マスクの外周領域では、OD が 3 以上あると望ましいとされており、少なくとも 2.7 程度は必要とされている。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は、露光光を所定の透過率で透過させる機能を有しており、この位相シフト膜だけでは、転写用マスクの外周領域に求められている光学濃度を確保することが困難である。このため、露光光に対して所定の位相シフト量および透過率を有する半透明膜の上に遮光膜（遮光性膜）を積層し、半透明膜と遮光膜との積層構造で所定の光学濃度を確保することが行われている。

【0006】

一方、近年では遮光膜に遷移金属シリサイド系材料を用いることで、遮光膜に微細パターンを形成する際の精度を高めることが検討されている。これに関連する技術が特許文献 1 によって開示されている。

【0007】

しかしながら、特許文献 2 や特許文献 3 等においても問題視されているように、M o S

10

20

30

40

50

i 系（遷移金属シリサイド系）膜は、ArFエキシマレーザーの露光光（ArF露光光）の照射を長時間受けると、パターンの線幅が変化する現象が発生することが近年判明している。このような問題に対し、特許文献2では、MoSi系膜で形成されたパターンの表面に不動態膜を形成することでArF露光光に対する耐光性（ArF耐光性）を向上させることが開示されており、特許文献3では、ハーフトーン位相シフト膜等の遷移金属ケイ素系材料膜に関し、膜中の酸素含有量を3原子%以上とし、ケイ素の含有量と遷移金属の含有量を所定の関係式を満たす範囲内とし、さらに、この遷移金属ケイ素系材料膜の表層に表面酸化層を設けた構成とすることで、ArF耐光性を向上させる技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2007 - 241065公報

【特許文献2】特開2010 - 217514公報

【特許文献3】特開2012 - 058593公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献1では、位相シフト膜や遮光膜に遷移金属シリサイド系材料を用いることが記載されている。しかし、この特許文献1では、位相シフト膜および遮光膜に適用する材料に関し、ArF耐光性に関する観点での考慮は何らなされていない。特許文献2では、MoSi系膜で形成されたパターンの表面に不動態膜を形成することでArF耐光性を向上させているが、この方法では、MoSi系膜の内部構造までは変わらない。つまり、MoSi系膜の内部構造については、ArF耐光性が従来と同等であるといえる。このため、MoSi系膜のパターンにおける上面の表層だけでなく、側壁の表層にも不動態膜を形成する必要がある。この特許文献2では、MoSi系膜にパターンを形成した後に、プラズマ処理、UV照射処理、または加熱処理を行うことで不動態膜を形成しているが、MoSi系膜に形成されるパターンは、面内での粗密差が大きく、隣り合うパターン同士の側壁間における距離も大きく異なることが多い。このため、全てのパターンの側壁で同じ厚さの不動態膜を形成することは容易ではないという問題があった。

【0010】

これらに対し、特許文献3は、遷移金属シリサイド系材料膜を用いる際のArF耐光性についての1つの解決手段を示している。また、本出願人による実験により、遷移金属シリサイド系材料においては、窒素の含有量を高くすることにより、ArF耐光性が得られる傾向となることが確かめられている（実施形態にて説明する図2）。即ち、ハーフトーン型位相シフトマスクの位相シフト膜や遮光膜に、窒素の含有量を所定量以上にした遷移金属シリサイド系材料膜を用いることにより、ArF耐光性を備えつつ、微細パターンを形成する際の精度を高めることができると期待される。

【0011】

特許文献3では、透明基板上に、ハーフトーン位相シフト膜と遮光膜が順に積層した構造を有するマスクブランクが開示されている。この特許文献3では、ハーフトーン位相シフト膜は、遷移金属、ケイ素、酸素および窒素を含有する材料からなる遷移金属ケイ素系材料で形成されており、その組成も特許文献3においてArF耐光性が高いとされるものが適用されている。この特許文献3では、ArF耐光性が高いとされる遷移金属ケイ素系材料で形成される膜を、遮光膜（ハーフトーン位相シフト膜上に積層する遮光膜）に適用することが記載されている。また、ハーフトーン位相シフト膜上に積層する遮光膜に用いるこのほかの材料に関しては、従来から広く用いられているクロムを含有する材料（クロム系材料）のことしか記載されていない。すなわち、特許文献3では遮光膜をArF耐光性の高い材料で形成することについてのみ開示している。

【0012】

ハーフトーン位相シフト膜（以下、単に位相シフト膜ともいう。）上に設ける遮光膜をクロム系材料で形成すれば、A r F 耐光性のことを特段考慮する必要がないため、もっともシンプルなアプローチではある。しかし、遮光膜に微細パターンを形成する必要性の観点で考えると、クロム系材料は好ましい材料とはいえない。ハーフトーン型位相シフトマスク（以下、単に位相シフトマスクともいう。）では、微細パターンを含む転写パターンが設けられるのは位相シフト膜である。遮光膜には、遮光帯のような比較的疎なパターンが設けられる。位相シフトマスクを作製するために用いられるマスクブランクは、透光性基板側から位相シフト膜と遮光膜が積層した構造を備えるものが一般的である。

【 0 0 1 3 】

このマスクブランクから位相シフトマスクを作製するプロセスでは、先に、ドライエッチングによって遮光膜に位相シフト膜に形成すべき転写パターンを形成する必要がある。その転写パターンが形成された遮光膜をエッチングマスクとして、ドライエッチングによって位相シフト膜に転写パターンを形成するためである。遮光膜には、一時的ではあるが微細パターンが形成されるため、遮光膜は高い精度で微細パターンが形成できる材料を適用することが望まれる。

【 0 0 1 4 】

クロム系材料で形成された遮光膜は、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングによってパターンニングする必要がある。塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングでは、エッチングガスの特性上、異方性エッチングの傾向を高くすることが難しい。このため、パターン側壁の形状精度を高めることは容易ではなく、面内（平面視）におけるC D精度のばらつきを小さくすることも容易ではない。そして、この遮光膜に形成される転写パターンの精度が、位相シフト膜をドライエッチングして形成される位相シフト膜の転写パターンの精度に影響を与えてしまう。

【 0 0 1 5 】

また、有機系材料のレジスト膜は、酸素プラズマに弱い傾向がある。レジスト膜をエッチングマスクとし、クロム系材料の遮光膜にドライエッチングでパターンを形成するには、レジスト膜の厚さを厚くする必要がある。遮光膜の特性上、所定の光学濃度を確保できるだけの膜厚が必要になるため、レジスト膜の厚さもこれに応じて厚くする必要がある。レジスト膜の厚さが厚くなると、そのレジスト膜に微細パターンを形成したときに、パターンのアスペクト比（パターンの幅に対する高さの比率）が高くなり、レジストパターンの倒れが発生しやすく、微細パターンを形成には不利である。これらのことから、クロム系材料で形成される遮光膜に微細パターンを形成する際の精度を高めるのには限界があるのが現状である。

【 0 0 1 6 】

一方、遮光膜を遷移金属シリサイド系材料で形成する場合、遮光膜のパターンニングはフッ素系ガスによるドライエッチングで行われる。フッ素系ガスによるドライエッチングは、異方性エッチングの傾向が高いため、パターン側壁の形状精度を高められる。特許文献1に開示されているように、遮光膜をパターンニングする際に用いられるエッチングマスクは、有機系材料のレジスト膜ではなく、クロム系材料のエッチングマスク膜が用いられることが多い。また、位相シフト膜と遮光膜がともに遷移金属シリサイド系材料で形成されているため、位相シフト膜と遮光膜の間にクロム系材料のエッチングストッパー膜が用いられることが多い。

【 0 0 1 7 】

さらに、特許文献1では考慮されていないが、このような積層構造のマスクブランクから位相シフトマスクを作製するとき、転写パターンが形成される領域の外側にアライメントマーク等のマークを遮光膜と位相シフト膜の積層構造（アライメントマークのパターンを遮光膜と位相シフト膜の両方に形成し、遮光膜と位相シフト膜の積層構造の部分と透光性基板が露出した部分との間のコントラストによって識別されるマークとする。）で構成する場合、後述のとおり、エッチングストッパー膜に転写パターンを形成するドライエッチングの終了後において、エッチングマスク膜が残存している必要がある。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

このため、エッチングストッパー膜にパターンを形成するドライエッチングに要するエッチングタイムよりも、エッチングマスク膜にパターンを形成するドライエッチングに要するエッチングタイムの方が長くなるように2つの膜の厚さや組成を設計する必要がある。いずれの設計手法を用いる場合でも、このアライメントマークの形成を考慮しない場合の膜設計に比べ、レジスト膜の厚さを厚くなる方向に向かうことになる。

【 0 0 1 9 】

他方、エッチングマスク膜をマスクとして、遮光膜をドライエッチングして転写パターンを形成する場合、クロム系材料のエッチングマスク膜はフッ素系ガスに対するエッチング耐性を有するが全くエッチングされないということではない。遮光膜をパターンニングしている間、エッチングマスク膜の表面は、異方性が高められたエッチングガス（バイアスが掛けられた状態のエッチングガス）に晒され続けるため、物理的な作用等によって少しずつエッチングされる。よって、エッチングマスク膜は、遮光膜をパターンニングするときのフッ素系ガスによるドライエッチング時の減膜量と、エッチングストッパー膜をパターンニングするときの塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチング時の減膜量を考慮した厚さにする必要がある。

【 0 0 2 0 】

エッチングマスク膜の厚さが厚くなると、そのエッチングマスク膜をパターンニングする際にマスクとなるレジスト膜の厚さも厚くする必要が生じる。このため、エッチングマスク膜の厚さを薄くするという要求がある。エッチングマスク膜の厚さを薄くするには、遮光膜の厚さを薄くすることが望まれる。しかし、遮光膜には所定の光学濃度（OD）を確保しなければならないという制約がある。遮光膜の本来の機能である“遮光”の能力を有しつつ、薄膜化をするためには、単位膜厚当たりの光学濃度（OD）が高い材料であることが必要となる。遷移金属ケイ素系材料においては、単位膜厚当たりの光学濃度（OD）を高めるためには、遷移金属シリサイド以外の元素の含有量を少なくすることが必要である。特に、光学濃度を低下させる要因となる元素は、酸素や窒素であるため、これらの含有量を少なくすることが必要となるが、前述のごとく、ArF耐光性の観点からは、窒素の含有量が所定量以上あることが必要であり、この点において不可避なトレードオフが生ずると考えられているものであった。

【 0 0 2 1 】

本発明は、上記の点に鑑み、遮光膜に微細パターンを形成可能とする観点から遷移金属シリサイド系材料を用いる場合においても、遮光膜の薄膜化が図られ、且つ、ArF耐光性の問題もクリアすることが可能な位相シフトマスク及びこれを作製するためのマスクブランク、半導体デバイスの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 2 】

上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

【 0 0 2 3 】

（構成1）

透光性基板上に、位相シフト膜、エッチングストッパー膜および遮光膜が順に積層した構造を有するマスクブランクであって、前記エッチングストッパー膜は、クロムを含有する材料で形成されており、前記位相シフト膜は、遷移金属、ケイ素および窒素を含有し、遷移金属およびケイ素の合計含有量〔原子％〕に対する遷移金属の含有量〔原子％〕の比率が4〔％〕未満である材料で形成され、前記遮光膜は、単層構造または複数層の積層構造を有し、前記遮光膜の少なくとも1つの層は、遷移金属およびケイ素を含有しかつ窒素および酸素を含有しない材料、または、遷移金属、ケイ素および窒素を含有し、かつ以下の式（1）の条件を満たす材料のいずれかによって形成されていることを特徴とするマスクブランク。

$$C_N \cdot 9.0 \times 10^{-6} \times R_M^4 - 1.65 \times 10^{-4} \times R_M^3 - 7.718 \times 10^{-2} \times R_M^2 + 3.611 \times R_M - 21.084 \cdots \text{式(1)}$$

10

20

30

40

50

ただし、 R_M は、前記 1 つの層における遷移金属およびケイ素の合計含有量 [原子%] に対する遷移金属の含有量 [原子%] の比率 [%] であり、 C_N [原子%] は、前記 1 つの層における窒素の含有量 [原子%] である。

【 0 0 2 4 】

(構成 2)

透光性基板上に、位相シフト膜、エッチングストッパー膜および遮光膜が順に積層した構造を有するマスクブランクであって、前記エッチングストッパー膜は、クロムを含有する材料で形成されており、前記位相シフト膜は、表層と表層以外の層とからなり、前記表層以外の層は、遷移金属、ケイ素および窒素を含有し、遷移金属およびケイ素の合計含有量 [原子%] に対する遷移金属の含有量 [原子%] の比率が 9 [%] 未満であり、不完全窒化物を主成分とする材料で形成され、前記遮光膜は、単層構造または複数層の積層構造を有し、前記遮光膜の少なくとも 1 つの層は、遷移金属およびケイ素を含有しかつ窒素および酸素を含有しない材料、または、遷移金属、ケイ素および窒素を含有し、かつ以下の式 (1) の条件を満たす材料のいずれかによって形成されていることを特徴とするマスクブランク。

$$C_N = 9.0 \times 10^{-6} \times R_M^4 - 1.65 \times 10^{-4} \times R_M^3 - 7.718 \times 10^{-2} \times R_M^2 + 3.611 \times R_M - 21.084 \cdots \text{式 (1)}$$

ただし、 R_M は、前記 1 つの層における遷移金属およびケイ素の合計含有量 [原子%] に対する遷移金属の含有量 [原子%] の比率 [%] であり、 C_N [原子%] は、前記 1 つの層における窒素の含有量 [原子%] である。

【 0 0 2 5 】

(構成 3)

透光性基板上に、位相シフト膜、エッチングストッパー膜および遮光膜が順に積層した構造を有するマスクブランクであって、前記エッチングストッパー膜は、クロムを含有する材料で形成されており、前記位相シフト膜は、表層と表層以外の層とからなり、前記表層以外の層は、ケイ素および窒素からなる材料、または前記ケイ素および窒素からなる材料に半金属元素、非金属元素および希ガスから選ばれる 1 以上の元素を含有する材料のいずれかによって形成され、前記遮光膜は、単層構造または複数層の積層構造を有し、前記遮光膜の少なくとも 1 つの層は、遷移金属およびケイ素を含有しかつ窒素および酸素を含有しない材料、または、遷移金属、ケイ素および窒素を含有し、かつ以下の式 (1) の条件を満たす材料のいずれかによって形成されていることを特徴とするマスクブランク。

$$C_N = 9.0 \times 10^{-6} \times R_M^4 - 1.65 \times 10^{-4} \times R_M^3 - 7.718 \times 10^{-2} \times R_M^2 + 3.611 \times R_M - 21.084 \cdots \text{式 (1)}$$

ただし、 R_M は、前記 1 つの層における遷移金属およびケイ素の合計含有量 [原子%] に対する遷移金属の含有量 [原子%] の比率 [%] であり、 C_N [原子%] は、前記 1 つの層における窒素の含有量 [原子%] である。

【 0 0 2 6 】

(構成 4)

前記位相シフト膜における表層以外の層は、低透過層と高透過層が積層した構造を有し、前記低透過層は、前記高透過層に比べて窒素含有量が相対的に少ないことを特徴とする構成 3 に記載のマスクブランク。

【 0 0 2 7 】

(構成 5)

前記位相シフト膜における表層は、ケイ素、窒素および酸素からなる材料、または前記ケイ素、窒素および酸素からなる材料に半金属元素、非金属元素および希ガスから選ばれる 1 以上の元素を含有する材料で形成されていることを特徴とする構成 3 または 4 に記載のマスクブランク。

【 0 0 2 8 】

(構成 6)

前記位相シフト膜、エッチングストッパー膜および前記遮光膜の積層構造における A_r

Fエキシマレーザー光に対する光学濃度が2.7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。

【0029】

(構成7)

前記遮光膜上に、クロムを含有する材料からなるハードマスク膜を備え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。

【0030】

(構成8)

構成1から7のいずれかに記載のマスクブランクによって作製されることを特徴とする位相シフトマスク。

【0031】

(構成9)

ArFエキシマレーザー光を発する露光光源を有する露光装置に、構成8に記載の位相シフトマスクをセットし、被転写基板上に形成されているレジスト膜に転写パターンを転写する工程を有す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】

【0032】

本発明のマスクブランク(これによって作製される位相シフトマスク)によれば、遮光膜に遷移金属シリサイド系材料を用いる場合においても、遮光膜の薄膜化が図られ、且つ、ArF耐光性の問題もクリアすることが可能となる。また、本発明の半導体デバイスの製造方法によれば、半導体デバイスの製造において、位相シフトマスクを長期使用しても(ArFエキシマレーザーの露光光の照射を長時間受けても)パターンの線幅が変化する現象が発生することが抑止されるものである。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】本発明の実施形態1に係るマスクブランクの層構成を示す断面図

【図2】単位膜厚当たりの光学濃度が所定値(0.005刻みで、0.060[OD/nm]、~0.080[OD/nm]の範囲)となる遷移金属シリサイド系材料について、Mo/(Mo+Si)比率と窒素含有量の関係を示す図

【図3】本発明の実施形態1に係る位相シフトマスクの製造工程を示す断面図

【図4】本発明の実施形態3の変形例に係るマスクブランクの層構成を示す断面図

【図5】反応性スパッタリングで薄膜を形成する場合における成膜モードを説明するための模式図

【発明を実施するための形態】

【0034】

以下、本発明の実施態様について、図面を参照しながら具体的に説明する。なお、以下の実施態様は、本発明を具体化する際の一形態であって、本発明をその範囲内に限定するものではない。

【0035】

透光性基板上に、透光性基板側から位相シフトパターンと遮光帯パターンが積層した構造を有する位相シフトマスクにおいて、位相シフト膜および遮光膜とともに遷移金属シリサイド系材料で形成することを考えた場合、位相シフト膜と遮光膜の両方にArF耐光性を有する遷移金属シリサイド系材料を適用する設計を行うのが一般的である。しかし、本発明者等の鋭意研究の結果、遮光膜に適用する遷移金属シリサイド系材料に関しては、ArF耐光性が高くないとされている材料を用いても、実用上問題が生じないということを見出した。

【0036】

一般に、露光装置のマスクステージに位相シフトマスクをセットし、転写対象物(半導体ウェハ上のレジスト膜等)に対して露光転写する場合、露光光は位相シフトマスクの透光性基板の裏面側(位相シフトパターンが設けられていない側の主表面)から入射する。

10

20

30

40

50

透光性基板に入射した露光光は、反対側の主表面から位相シフト膜（位相シフトパターン）に入射する。そして、位相シフト膜の内部を通過する間に露光光の光量は減衰していき、位相シフト膜の表面から出射するときには、所定の透過率に対応する光量になっている。そして、位相シフト膜上に遮光膜が存在する領域（遮光パターンが存在する領域）では、この所定の透過率に対応する光量に減衰した露光光（位相シフト膜と遮光膜の間にエッチングストッパー膜が介在している場合は、さらにエッチングストッパー膜の内部を通過した露光光）が遮光膜に入射することになる。

【 0 0 3 7 】

本発明者らは、遷移金属シリサイド系材料からなる薄膜パターンがA r F露光光の照射を受けることにより生じるパターン線幅の変化は、A r F露光光の積算照射量と相関性があることを突き止めた。前記のとおり、転写対象物への1回の露光転写によって位相シフトマスクの位相シフトパターンが受けるA r F露光光の照射量に比べ、遮光パターンが受けるA r F露光光の照射量は大幅に小さい。すなわち、位相シフトマスクに対し、所定回数の露光転写を行ったとき、位相シフトパターンが受けるA r F露光光の積算照射量に比べ、遮光パターンが受けるA r F露光光の積算照射量は大幅に少なくなる。

【 0 0 3 8 】

このため、透光性基板上に、位相シフトパターンとA r F耐光性が低い遷移金属シリサイド系材料からなる遮光パターンを積層した構造の位相シフトマスクに対し、転写対象物への露光転写を行った場合、透光性基板上に、他の膜を介さずに遮光パターンを設けた構造の転写用マスクに対して同条件で転写対象物への露光転写を行った場合に比べ、遮光パターンの線幅が許容されない太さに変化するまでの使用回数（転写対象物への露光転写回数）は大幅に上回る。

【 0 0 3 9 】

位相シフトマスクの寿命を左右する要因は、A r F耐光性に係るパターン線幅の太りだけではない。例えば、位相シフトマスクは、所定回数使用するごとに薬液で洗浄を行う必要がある。この洗浄時に、位相シフト膜や遮光膜のパターン表面が薬液によって少しずつではあるが溶解する（膜減りが発生する）。この洗浄を繰り返すことによる膜厚の減少によって、位相シフトマスクの位相シフト膜や遮光膜としての光学特性を満たさなくなったとき、位相シフトマスクとしての寿命を迎える。このほかにも、位相シフトマスクの寿命（耐用回数）を左右する要因があり、これらの複数の要因によってある程度定まる位相シフトマスクの寿命を迎える時期まで、A r F露光に起因する遮光膜の線幅の変化量が許容範囲内に収まっていれば、遮光膜の性能としては問題ないことになる。

【 0 0 4 0 】

以上の本発明者らの鋭意研究の結果、透光性基板上に、A r F露光光を所定の透過率まで減衰させる位相シフト膜を介して積層した遮光膜であれば、A r F耐光性の観点を考慮せずに遷移金属シリサイド系材料を選定しても、少なくとも位相シフト膜が寿命を迎える時期までA r F露光に起因する遮光膜の線幅の変化量が許容範囲内に収まり、A r F耐光性に係る問題は実質的に生じないということに想到した。そして、遮光膜を形成する材料を、遮光膜として本来的に求められる機能である遮光性能の観点で選定することが、位相シフト膜に微細なパターンを形成することができるマスクブランクを提供することにつながるという結論に至った。

【 0 0 4 1 】

本発明は、前述したごとく、遮光膜において微細パターンを形成するという要請に対し、遷移金属シリサイド系材料を用いる場合において、

「遮光膜において求められる遮光性能と薄膜化の要請に基づき、単位膜厚当たりの光学濃度が高い材料（＝遷移金属シリサイド系材料においては酸素や窒素の含有量が少ない材料）が必要であるという要件」と、

「A r Fエキシマレーザー露光光に対する高い耐光性が求められる（＝窒素を所定量以上含有している遷移金属シリサイドを使う必要がある。）という最近の知見」と、
の間において解決不能なトレードオフ関係があると考えられている現状に対し、前記の知

10

20

30

40

50

見が本出願人によって今回初めて得られたことによって、遮光膜に単位膜厚当たりの光学濃度が高い材料（＝酸素や窒素の含有量が少ない遷移金属シリサイド）を用いたマスクブランク、位相シフトマスクおよび半導体デバイスの製造方法を提供するものである。

【0042】

<実施形態1>

図1は、本発明の第1の実施形態に係るマスクブランク10の層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10は、透光性基板1上に、位相シフト膜2、エッチングストッパー膜3、遮光膜4およびハードマスク膜5がこの順に積層された構造である。

以下、各層ごとに説明をする。

【0043】

<<透光性基板>>

透光性基板1としては、ArFエキシマレーザーに対して透明性を有するものであれば特に制限されない。本発明では、合成石英基板、その他各種のガラス基板（例えば、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス等）を用いることができる。各種ガラス基板の中でも特に合成石英基板は、ArFエキシマレーザーまたはそれよりも短波長の領域で透明性が高いので、高精細の転写パターン形成に用いられる本発明のマスクブランクの基板として好適である。

【0044】

<<位相シフト膜>>

位相シフト膜2は、実質的に露光に寄与しない強度の光（例えば、露光波長に対して1%～30%、好ましくは2～20%）を透過させるものであって、所定の位相差（例えば、150度～180度）を有するものである。具体的には、この位相シフト膜2をパターンニングすることにより、位相シフト膜が残る部分と残らない部分とを形成し、位相シフト膜が無い部分を透過した光（ArFエキシマレーザー露光光）に対して、位相シフト膜を透過した光（実質的に露光に寄与しない強度の光）の位相が実質的に反転した関係になるようにする。こうすることにより、回折現象によって互いに相手の領域に回り込んだ光が打ち消しあうようにし、境界部における光強度をほぼゼロとし境界部のコントラスト即ち解像度を向上させるものである。位相シフト膜2の膜厚は70nm以下であることが好ましい。

【0045】

ウェハ上のレジスト膜に対する露光・現像プロセスにNTD（Negative Tone Development）プロセスを適用する場合、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、位相シフト膜の透過率が高い方が透光部を透過した光の0次光と1次光のバランスがよくなり、レジスト膜上でのパターン解像性が向上する。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るためである。このブライトフィールドの位相シフトマスクに適用する場合、位相シフト膜2は、露光波長に対する透過率が10%以上であるとより好ましい。なお、この場合においても、位相シフト膜2の露光波長に対する透過率は、30%以下であると好ましく、20%以下であるとより好ましい。

【0046】

位相シフト膜2は、遷移金属、ケイ素および窒素を含有する材料によって形成される。この場合の遷移金属としては、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）、インジウム（In）、スズ（Sn）およびパラジウム（Pd）等のうちいずれか1つ以上の金属またはこれらの金属の合金が挙げられる。位相シフト膜2の材料には、前記の元素に加え、窒素（N）、酸素（O）、炭素（C）、水素（H）およびホウ素（B）等の元素が含まれてもよい。また、位相シフト膜2の材料には、ヘリウム（He）、ア

10

20

30

40

50

ルゴン (Ar)、クリプトン (Kr) およびキセノン (Xe) 等の不活性ガスが含まれてもよい。

【0047】

これらの材料は、フッ素系ガスを含有するエッチング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速く、位相シフト膜に求められる諸特性を得られやすい。特に、これらの材料は、位相シフト膜を透過する露光光の位相を厳密に制御する必要がある位相シフト膜を形成する材料として望ましい。位相シフト膜2は、膜中の遷移金属(M)の含有量[at% (原子%)]を、遷移金属(M)とケイ素(Si)との合計含有量[at%]で除して算出した百分率[%] (以下、 $M / (M + Si)$ 比率という。)が、4[%]未満であることが好ましい。位相シフト膜2中における $M / (M + Si)$ 比率は、3[%]以下であるとより好ましく、2[%]以下であるとさらに好ましい。

10

【0048】

ArF露光光の照射を受けることによって、遷移金属シリサイド系材料からなる薄膜(位相シフト膜2)のパターンの線幅に変化が生じるのは、パターンの表層側にSiとO、若干の遷移金属を含む変質層が形成される現象が発生することに起因している。スパッタリング法で成膜された遷移金属シリサイド系材料の薄膜は、構造的な隙間が生じやすい。この構造的な隙間に大気中の酸素や水が入り込みやすい。そのような状態の位相シフト膜がArF露光光の照射を受けると、その薄膜中の酸素や水からオゾンが生成される。同じくArF露光光の照射を受けている薄膜中のケイ素や遷移金属は励起されており、オゾンと結合してケイ素の酸化物や遷移金属の酸化物が生成される。遷移金属の酸化物は、薄膜中を拡散して表層に析出しやすいという特徴がある。また、その酸化した遷移金属が薄膜の表面に析出することにより、薄膜中に大気中の酸素や水がより入り込みやすい状況が生じ、薄膜中のケイ素や遷移金属のさらなる酸化を促進してしまう。すなわち、薄膜中の遷移金属の存在比率が多いほど、ArF耐光性が低くなりやすい。

20

【0049】

位相シフト膜2における $M / (M + Si)$ 比率が4[%]以上であると、ArF露光光の照射を受けたときの遷移金属の析出に起因する位相シフト膜2のパターン表層の変質層の成長が速く、それに起因する位相シフトマスクの寿命が、ArF露光光の照射に係る要因以外で定まる位相シフトマスクの寿命よりも短くなりやすい。 $M / (M + Si)$ 比率を4[%]未満とすることにより、位相シフトマスク2として用いるときに十分なArF耐光性が得られるものである。他方、位相シフト膜2における $M / (M + Si)$ 比率は、1[%]以上とすることが好ましい。マスクブランクから位相シフトマスクを作製する際、位相シフト膜2のパターンに存在する黒欠陥に対して電子線照射とXeF₂等の非励起ガスによる欠陥修正を適用するときに、位相シフト膜2のシート抵抗が低い方が好ましいためである。

30

【0050】

位相シフト膜2は、エッチングストッパー3に接する側の表層については、表層以外の位相シフト膜2の酸素含有量よりも多く酸素を含有させることが好ましい。このような表層とすることにより、エッチングストッパー膜3をドライエッチングで除去するときに、位相シフト膜2の表層が塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスのエッチングガスに晒されるのに対し、高い耐性を持たせることができる。位相シフト膜2に酸素含有量が相対的に多い表層を形成する方法としては、成膜後の位相シフト膜2の表層を酸化処理する方法のほか、位相シフト膜2の表面に酸素含有量の多い材料の層をスパッタリング法で成膜する方法などがある。また、この酸化処理としては、酸素を含有する気体中(大気中)での加熱処理やフラッシュランプ等の閃光照射を行って表層を酸化させる処理が適用できる。

40

【0051】

<<エッチングストッパー膜>>

エッチングストッパー膜3は、転写パターンを形成するためのパターンニング時のドライエッチングに対して遮光膜4及び位相シフト膜2とのエッチング選択性を確保できるように、クロムを含有する材料で形成される。エッチングストッパー膜3の材料には、前記の

50

元素に加え、窒素（N）、酸素（O）、炭素（C）、水素（H）およびホウ素（B）から選ばれる1以上の元素が含まれてもよい。また、塩素系ガスと酸素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の向上と、フッ素系ガスによるドライエッチングに対する耐性を高めるために、エッチングストッパー膜3の材料に、インジウム（In）およびスズ（Sn）から選ばれる1以上の元素を含有させてもよい。さらに、エッチングストッパー膜3の材料には、ヘリウム（He）、アルゴン（Ar）、クリプトン（Kr）およびキセノン（Xe）等の不活性ガスが含まれてもよい。具体的には、例えば、CrN、CrON、CrOC、CrOCN等の材料が挙げられる。

【0052】

エッチングストッパー膜3は、厚さが3nm以上であることが好ましく、4nm以上であるとより好ましい。また、エッチングストッパー膜3は、厚さが10nm以下であることが好ましく、8nm以下であるとより好ましい。

【0053】

<<遮光膜>>

上記で説明したとおり、マスクブランクから作製された後の位相シフトマスクでは、遮光膜4に微細パターンは存在しないことがほとんどである。しかし、位相シフト膜に微細パターンを精度よく形成するためには、遮光膜4に微細パターンを形成できるようにする必要がある。遮光膜4の少なくとも1つの層には、微細パターンを形成可能とするために遷移金属シリサイド系材料を用い、且つ、薄膜化のために単位膜厚当たりの光学濃度が高い材料を用いている。具体的には、遮光膜4の少なくとも1つの層は、遷移金属およびケイ素を含有するが窒素および酸素を含有しない材料、または、遷移金属、ケイ素および窒素を含有し、かつ以下の式（1）の条件を満たす材料によって形成される。

$$C_N - 9.0 \times 10^{-6} \times R_M^4 - 1.65 \times 10^{-4} \times R_M^3 - 7.718 \times 10^{-2} \times R_M^2 + 3.611 \times R_M - 21.084 \cdots \text{式(1)}$$

ただし、上記式中の R_M は、前記1つの層における遷移金属およびケイ素の合計含有量[原子%]に対する遷移金属の含有量[原子%]の比率[%]であり、 C_N [原子%]は、前記1つの層における窒素の含有量[原子%]である。

【0054】

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）、インジウム（In）、スズ（Sn）およびパラジウム（Pd）等のうちいずれか1つ以上の金属またはこれらの金属の合金が挙げられるが、なかでも、モリブデンが好ましい。遮光膜4の材料には、前記の遷移金属およびケイ素に加え、窒素（N）、酸素（O）、炭素（C）、水素（H）およびホウ素（B）等の元素が含まれてもよい。ただし、酸素については5原子%以下であることが求められ、3原子%以下であると好ましく、積極的に酸素を含有させることをしない（RBS、XPS等の組成分析の結果が検出下限値以下）とさらに好ましい。また、遮光膜4の材料には、ヘリウム（He）、アルゴン（Ar）、クリプトン（Kr）およびキセノン（Xe）等の不活性ガスが含まれてもよい。

【0055】

遮光膜4は、単層または2層以上の積層構造からなる。遮光膜4の厚さを最も薄くすることができるのは単層構造である。よって、遮光膜4の薄膜化をより追求する場合では、遮光膜4を単層構造とし、その遮光膜4の全体を遷移金属およびケイ素を含有するが窒素および酸素を含有しない材料、または、遷移金属、ケイ素および窒素を含有し、かつ前記の式（1）の条件を満たす材料で形成することが好ましい。

【0056】

一方、遮光膜4には、ArF露光光に対する所定の光学濃度を満たすという条件だけでなく、ArF露光光に対する遮光膜の表面反射率の条件（例えば、40%以下、好ましくは30%以下）も付されている場合が多い。このような場合、遮光膜を透光性基板から最も離れた側から上層および下層の順に積層した構造を含んだものとすることが好ましい。

10

20

30

40

50

具体的には、下層を光学濃度の高い材料、すなわち、遷移金属およびケイ素を含有するが窒素および酸素を含有しない材料、または、遷移金属、ケイ素および窒素を含有し、かつ前記の式(1)の条件を満たす材料で形成する。さらに、上層を比較的低い光学濃度の材料で形成して表面反射率を低減する機能を持たせるようにする。また、遮光膜4を組成傾斜膜とし、前記の光学濃度の高い材料からなる領域と、前記の比較的低い光学濃度の材料からなる領域を有する内部構造としてもよい。

【0057】

上層は、遷移金属シリサイド系材料以外の材料で形成してもよいが、遷移金属、ケイ素、および窒素を含有する材料で形成することが好ましい。この場合、上層中の窒素および酸素の合計含有量が30原子%以上であることが望まれる。また、遮光膜全体の薄膜化の観点で考慮すると、上層中の窒素および酸素の合計含有量は60原子%以下であることが好ましい。酸素は、上層中の含有量に対する消衰係数の低下度合が窒素に比べて大きく、上層の露光の透過度をより高めることができるため、表面反射率をより低減させることが可能である。上層中の酸素の含有量は、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。一方、窒素の層中の含有量は、10原子%以上が望ましいが、遮光膜の薄膜化のため、上層の酸素含有量を多少抑えつつ、表面反射率を低減させるには、窒素の含有量を15原子%以上とすることが好ましく、20原子%以上とするとより好ましい。

【0058】

遷移金属シリサイド系材料で上層を形成する場合、その上層中の遷移金属の含有量は、10原子%未満であることが好ましい。上層の遷移金属の含有量が10原子%以上であると、このマスクブランクから位相シフトマスクを作製したとき、マスク洗浄(アンモニア過水等によるアルカリ洗浄や、温水洗浄)に対する耐性が低く、上層の溶解による光学特性の変化(表面反射率の上昇)が生じるおそれがある。この傾向は、上層の遷移金属にモリブデンが用いられている場合に特に顕著である。

【0059】

図2は、単位膜厚(1nm)当たりの光学濃度(OD)が所定値(0.005刻みで、0.060[OD/nm]~0.080[OD/nm]の範囲)である遮光膜について、モリブデンとケイ素にさらに窒素を含有する薄膜におけるモリブデンの含有量[原子%]をモリブデンとケイ素の合計含有量[原子%]で除した比率(すなわち、遮光膜中のモリブデンとケイ素の合計含有量[原子%]を100としたときのモリブデンの含有量[原子%]の比率を[%]で表したもの。以下、 $Mo/(Mo+Si)$ 比率という。)を横軸とし、窒素の含有量を縦軸としてプロットし、それぞれに対して近似曲線を引いたグラフである。

【0060】

また、図2では、 $Mo/(Mo+Si)$ 比率)および窒素含有量が異なる薄膜に対し、ArFエキシマレーザー露光に対する耐光性を検証した結果についてもxでプロットしている。このArF耐光性の検証は、透光性基板上に遷移金属シリサイド系材料からなる薄膜を成膜し、その薄膜にパターン幅(線幅)が200[nm]のライン&スペースのパターンを形成したものである試験用マスクを準備して行われた。露光であるArFエキシマレーザーは、その試験用マスクの透光性基板側から薄膜を通過するように照射した。ArFエキシマレーザーの照射は、実際に露光装置で露光されるときに近い条件である間欠照射とした。

【0061】

具体的なArFエキシマレーザーの照射条件は、発振周波数:500[Hz]、1パルス当たりのエネルギー密度:10[mJ/(cm²・pulse)]、連続で発信するパルス数:10、この連続で10パルス発振するのに要する時間:20[msec]、パルス幅:5[nsec]、連続で発振した後の休止期間(インターバル期間):500[msec]とした。この照射条件で15時間の間欠照射を行った。この間欠照射によって薄膜に対して照射された積算露光量は、10[kJ/cm²]となる。また、ArFエキシ

10

20

30

40

50

マレーザーの照射時、試験用マスクは相対湿度 35 % R H の大気中に置かれていた。

【 0 0 6 2 】

以上の照射条件で照射する前後で、試験用マスクの薄膜のパターン幅（線幅）を測定し、A r F エキシマレーザーの照射前後での線幅の変化量を算出した。そして、線幅の変化量が 10 [n m] 以上であった試験用マスクの薄膜は A r F 耐光性がないものとし、図 2 中のその薄膜の M o / (M o + S i 比率) および窒素含有量に該当する位置に「 x 」をプロットしている。同様に、線幅の変化量が 10 [n m] 未満であった試験用マスクの薄膜は、A r F 耐光性があるものとし、図 2 中のその薄膜の M o / (M o + S i 比率) および窒素含有量に該当する位置に「 」をプロットしている。

【 0 0 6 3 】

図 2 における x のプロットからも明らかなように、モリブデンシリサイド系材料の薄膜においては、A r F 耐光性を有するためには、窒素の含有量が一定以上必要であることが判明した。また、A r F 耐光性の有無は、M o / (M o + S i) 比率によって、窒素含有量の下限が変化することも判明した。さらに、図 2 における単位膜厚当たりの光学濃度の傾向や A r F 耐光性に関する検証結果は、モリブデンシリサイド系材料の薄膜に関するものであるが、モリブデン以外の遷移金属のシリサイド系材料についても同様の傾向を有することもわかっている（図 2 中の横軸を M / (M + S i) 比率としてもほぼ同様の結果となる。）。

【 0 0 6 4 】

図 2 のグラフにおいて、単位膜厚当たりの光学濃度が 0 . 0 7 0 [O D / n m] となるプロット（図 2 中の「 」のプロット）に基づく近似曲線の近似式が式（ 1 ）である。図 2 において式（ 1 ）の近似曲線上を含む下側（窒素含有量が少なくなる側）の範囲のものとすることにより、遮光膜 4 の薄膜化を図ることができる。同図における A r F 耐光性の x のプロットからも明らかなように、式（ 1 ）の近似曲線上を含む下側の範囲は A r F 耐光性に難がある範囲であり、前述したごとく、従来においては、「A r F 耐光性を有する位相シフトマスク（これを作成するためのマスクブランク）」の提供を考えた場合においては、当該範囲の材料を選択することは考えられていなかったものである。

【 0 0 6 5 】

遮光膜 4 のさらなる薄膜化を考えた場合、遮光膜 4 の遷移金属およびケイ素の合計含有量 [原子%] に対する遷移金属の含有量 [原子%] の比率 R_M [%] と窒素の含有量 C_N [原子%] は、図 2 の 0 . 0 7 5 [O D / n m] となるプロット（図 2 中の「 」のプロット）に基づく近似曲線を含む下側の範囲とすることが好ましい。この場合における近似曲線は、以下の式（ 2 ）で定義される。

$$C_N = 9.84 \times 10^{-4} \times R_M^3 - 1.232 \times 10^{-1} \times R_M^2 + 4.393 \times R_M - 33.413 \dots \text{式 (2)}$$

【 0 0 6 6 】

さらに、遮光膜 4 の遷移金属およびケイ素の合計含有量 [原子%] に対する遷移金属の含有量 [原子%] の比率 R_M [%] と窒素の含有量 C_N [原子%] は、図 2 の 0 . 0 8 0 [O D / n m] となるプロット（図 2 中の「 」のプロット）に基づく近似曲線を含む下側の範囲とすることが好ましい。この場合における近似曲線は、以下の式（ 3 ）で定義される。

$$C_N = 1.355 \times 10^{-3} \times R_M^3 - 1.668 \times 10^{-1} \times R_M^2 + 6.097 \times R_M - 58.784 \dots \text{式 (3)}$$

【 0 0 6 7 】

なお、式（ 1 ）～式（ 3 ）の各近似式は、図 2 中の各プロットを基にそれぞれ算出された近似式であるため、算出方式によって多少変動する。しかし、その近似式の変動で生じる各所定の光学濃度を満たす「M / (M + S i) 比率」および「窒素含有量」の境界線の移動が光学濃度の変動に与える影響は小さく、許容される範囲内である。

【 0 0 6 8 】

遮光膜 4 は、全体の厚さが 50 n m 以下であることが好ましく、45 n m 以下であると

10

20

30

40

50

より好ましい。また、遮光膜 4 は、全体の厚さが 20 nm 以上であることが好ましく、25 nm 以上であるとより好ましい。また、遮光膜 4 が、透光性基板から最も離れた側から上層および下層の順に積層した構造を含んだ構成とする場合、上層の厚さは、3 nm 以上であることが好ましく、4 nm 以上であるとより好ましい。また、上層の厚さは、10 nm 以下であることが好ましく、8 nm 以下であるとより好ましい。遮光膜 4 の ArF 露光光に対する反射率を低減させる機能を上層に持たせ、かつ面内での反射率のバラつきを抑えるには、上層の厚さは 3 nm 以上必要である。他方、上層の厚さを厚くしすぎると、遮光膜 4 の全体の膜厚が厚くなることが避けられないため、好ましくない。

【0069】

<<ハードマスク膜>>

ハードマスク膜 5 は、遮光膜 4 に転写パターンを形成するためのパターンニング時のドライエッチングに対して遮光膜 4 とのエッチング選択性を確保できるように、クロムを含む材料が用いられる。ハードマスク膜 5 の材料には、前記の元素に加え、窒素 (N)、酸素 (O)、炭素 (C)、水素 (H) およびホウ素 (B) から選ばれる 1 以上の元素が含まれてもよい。また、塩素系ガスと酸素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の向上と、フッ素系ガスによるドライエッチングに対する耐性を高めるために、ハードマスク膜 5 の材料に、インジウム (In) およびスズ (Sn) から選ばれる 1 以上の元素を含有させてもよい。さらに、ハードマスク膜 5 の材料には、ヘリウム (He)、アルゴン (Ar)、クリプトン (Kr) およびキセノン (Xe) 等の不活性ガスが含まれてもよい。具体的には、例えば、CrN、CrON、CrOC、CrOCN 等の材料が挙げられる。

【0070】

ハードマスク膜 5 は、膜厚が 3 nm 以上であることが好ましく、5 nm 以上であるとより好ましい。膜厚が 3 nm 未満であると、ハードマスク膜パターンをマスクとして遮光膜 4 に対するドライエッチングが完了する前にハードマスク膜 5 のパターンエッジ方向の減膜が進んでしまい、遮光膜 4 に転写されたパターンの設計パターンに対する CD 精度が大幅に低下してしまう恐れがある。また、ハードマスク膜 5 は、膜厚が 15 nm 以下であることが好ましく、12 nm 以下であるとより好ましい。膜厚が 15 nm よりも厚いと、ハードマスク膜 5 に設計パターンを転写するときに必要なレジスト膜厚が厚くなってしまい、微細パターンをハードマスク膜 5 に精度よく転写することが困難になる。

【0071】

エッチングストッパー膜 3 とハードマスク膜 5 は、ともにクロムを含有する材料からなり、酸素と塩素の混合ガスを用いたドライエッチングでパターンニングされる膜である。後述の実施形態 1 のマスクブランクから位相シフトマスクを製造する工程で示されているように、エッチングストッパー膜 3 に転写パターン (位相シフトパターン) を形成するドライエッチングが終わった後においても、遮光膜 4 上のハードマスク膜 5 は残存している必要がある。このため、エッチングストッパー膜 3 の厚さを D_s 、エッチングストッパー膜 3 の酸素と塩素の混合ガスに対するエッチングレートを V_s 、ハードマスク膜 5 の厚さを D_h 、ハードマスク膜 5 の酸素と塩素の混合ガスに対するエッチングレートを V_h としたとき、 $(D_h / V_h) > (D_s / V_s)$ の関係を満たすことが望まれる。

【0072】

また、エッチングストッパー膜 3 をパターンニング後、ハードマスク膜 5 が 2 nm 以上の厚さで残存すると好ましい。位相シフト膜 2 をフッ素系ガスでドライエッチングし終えるまで、エッチング条件に関わらずハードマスク膜 5 が確実に残存するようにするためである。この点を考慮すると、 $D_h - 2 \cdot D_s \cdot (V_h / V_s) \geq 2 \text{ [nm]}$ の関係も同時に満たすと好ましい。

【0073】

エッチングストッパー膜 3 とハードマスク膜 5 について、上記のような条件を満たすようにするには、エッチングストッパー膜 3 およびハードマスク膜 5 をともにほぼ同じ組成の材料で構成し、エッチングストッパー膜 3 よりもハードマスク膜 5 の厚さを厚くする (

好ましくは2 nm以上厚くする)方法がもっとも調整しやすい。このほかの方法としては、ハードマスク膜5を形成する材料を、エッチングストッパー膜3を形成する材料よりも酸素と塩素の混合ガスに対するエッチングレートが遅いものを選定する方法がある。酸素と塩素の混合ガスに対するクロム系材料膜のエッチングレートを上げる方法としては、材料中の酸素や窒素の含有量を増やすのが効果的である。しかし、この調整方法は、フッ素系ガスに対するエッチング耐性を低下させるという側面もある。

【0074】

クロム系材料膜のインジウム(In)やスズ(Sn)の含有量を増やした場合、酸素や窒素の含有量を増やした場合ほど顕著ではないが、塩素の混合ガスに対するクロム系材料膜のエッチングレートを上げることができる。しかも、クロム系材料膜のインジウム(In)やスズ(Sn)の含有量を増やすことによるフッ素系ガスに対するエッチング耐性の低下は小さいという利点もある。

【0075】

以上、実施形態1のマスクブランク10について各層ごとの説明をしたが、本発明のマスクブランクにおいては、位相シフト膜2、エッチングストッパー膜3および遮光膜4の積層構造におけるArFエキシマレーザー光(波長:193 nm)に対する光学濃度(OD)が2.7以上であることが必要とされており、3.0以上であると好ましい。上記の積層構造(積層膜)における各膜に求められる機能を考慮すると、遮光膜4がより高い光学濃度を有することが望まれるものであり、本実施形態によれば前述のごとく、単位膜厚当たりの光学濃度が高い材料を採用しているため、膜厚を薄く形成することが可能となる。なお、位相シフトマスクとして見た場合には、上記からも明らかなようにエッチングストッパー膜3は機能的には遮光膜4の一部とみなすことができる(遮光膜が複数層の積層構造を有すると言える)ものである。

【0076】

本実施形態の位相シフト膜2をブライトフィールドの位相シフトマスクに適した透過率(10%以上)の光学特性とした場合においても、位相シフト膜2、エッチングストッパー膜3および遮光膜4の積層構造における露光光に対する光学濃度が2.7以上であることが求められ、3.0以上であると好ましいということは変わらない。この場合、遮光膜4により高い光学濃度が求められるため、本実施形態の遮光膜4の構成を適用することで得られる効果はより大きくなる。

【0077】

次に、上記説明した本実施形態のマスクブランク10を使用して、位相シフトマスクを作製する方法について説明する。図3は、本発明の第1の実施形態に係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に示す製造工程に従って、第1の実施形態に係る位相シフトマスクの製造方法を説明する。ここで使用するマスクブランク10(図3(a)参照)の構成は上述したとおりである。

【0078】

まず、マスクブランク10(図1)のハードマスク膜5の上に、有機系材料からなる第1のレジスト膜6を形成する。次に、このマスクブランク10上に形成した第1のレジスト膜6に対して、位相シフト膜2に形成すべき所望のパターン(転写パターン)の電子線描画を行う。電子線描画後、現像処理を行うことにより、所望の転写パターンを有する第1のレジストパターン6aを形成する(図3(a)参照)。次いで、この転写パターンを有する第1のレジストパターン6a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うことによって、転写パターンを有するハードマスク膜パターン5aを形成する(図3(b)参照)。塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスに用いる塩素系ガスとしては、例えば、 Cl_2 、 SiCl_4 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 CCl_4 および BCl_3 などが挙げられる。なお、ハードマスク膜パターン5aを形成した後、残存する第1のレジストパターン6aは除去される。

【0079】

次に、ハードマスク膜パターン5aをマスクとして、フッ素系ガスを用いたドライエッ

チングより、転写パターンを有する遮光膜パターン 4 a を形成する（図 3（c）参照）。ここで用いるフッ素系ガスとしては、 SF_6 、 CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_4F_8 などが挙げられる。

【0080】

次いで、遮光膜パターン 4 a をマスクとして、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスを用いたドライエッチングを行うことにより、転写パターンを有するエッチングストッパー膜パターン 3 a を形成する（図 3（d）参照）。なお、エッチングストッパー膜パターン 3 a を形成するエッチングの際に、ハードマスク膜パターン 5 a もエッチングされるが、この段階でハードマスク膜パターン 5 a が無くならないようにハードマスク膜 5 を構成しておくことが必要となる。

10

【0081】

次に、ハードマスク膜パターン 5 a 上に第 2 のレジスト膜 7 を形成し、この第 2 のレジスト膜 7 に対して、遮光膜 4 に形成すべき遮光帯を含む所望の遮光パターンの電子線描画を行う。電子線描画後、現像処理を行うことにより、遮光パターンを有する第 2 のレジストパターン 7 b を形成する。次いで、遮光パターンを有する第 2 のレジストパターン 7 b をマスクとして、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスを用いたドライエッチングを行うことによって、遮光パターンを有するハードマスク膜パターン 5 b を形成する（図 3（e）参照）。

【0082】

次に、残存する第 2 のレジストパターン 7 b を除去した上で、遮光パターンを有するハードマスク膜パターン 5 b、及び、転写パターンを有するエッチングストッパー膜パターン 3 a をマスクとして、フッ素系ガスによるドライエッチングを行うことによって、遮光パターンを有する遮光膜パターン 4 b、及び、転写パターンを有する位相シフト膜パターン 2 a を同一行程にて形成する（図 3（f）参照）。

20

【0083】

そして、遮光膜パターン 4 b をマスクとして塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスを用いたドライエッチングを行うことにより、遮光パターンを有するエッチングストッパー膜パターン 3 b を形成し、且つ、ハードマスク膜パターン 5 b を除去する（同一工程にて処理。（図 3（g）参照））。その後、所定の洗浄を施すことで、位相シフトマスク 20 が得られる（図 3（h）参照）。

30

【0084】

なお、位相シフトマスクには、転写パターンが形成されるエリアの外周の領域に、位相シフト膜を露光装置にセットしたときのアライメントで使用されるアライメントマークが形成される（図 3（h）参照）。このアライメントマークは、高コントラストであることが望まれ、位相シフト膜 2 に対してもアライメントマークのパターンを形成できていることが求められている（即ち、位相シフト膜 2、エッチングストッパー膜 3 および遮光膜 4 の積層構造の部分と、基板 1 表面が露出した部分でアライメントマークが構成される。）。

このようなアライメントマークを形成するには、エッチングストッパー膜 3 に微細パターンを形成するための塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングが終わった段階で（図 3（d）参照）、ハードマスク膜 5 が残存している必要がある。しかし、ハードマスク膜 5 が厚くなるにつれて、レジスト膜 6 の厚さも厚くする必要があるので、ハードマスク膜 5 を無制限に厚くすることは許容されない。所定の光学濃度を有する遮光膜 4 をより薄い厚さで形成できれば、遮光膜 4 をフッ素系ガスでドライエッチングするときにハードマスク膜 5 の減膜量を少なくすることができる。このような観点からも、遮光膜の厚さを薄くすることは非常に重要な要素であり、本発明によれば、このような要請に適合したマスクブランクを提供することができるものである。

40

【0085】

なお、図 3 に示す製造工程では、ハードマスク膜パターン 5 a を形成した後、残存する第 1 のレジストパターン 6 a を除去しているが、そのまま残存させてもよい。この場合、遮光膜パターン 4 a とエッチングマスク膜パターン 3 a を形成するプロセスまで第 1 のレ

50

ジストパターン 6 a を残存させる。第 1 のレジストパターン 6 a は、少なくともエッチングマスク膜パターン 3 a を形成するためのドライエッチングの途上までハードマスク膜 5 a 上に残存していればよい。このようなプロセスを行う場合、少なくともエッチングマスク膜パターン 3 a を形成するためのドライエッチングを行っている途上までは、ハードマスク膜 5 a は、第 1 のレジストパターン 6 a に保護されており、保護されている間は塩素系ガスと酸素ガスのエッチングガスでエッチングされずに済む。よって、この場合においては、ハードマスク膜 5 とエッチングマスク膜 3 が $(D_h / V_h) > (D_s / V_s)$ の関係を満たさなくてもよい。

【 0 0 8 6 】

< 半導体デバイスの製造方法 >

上記本実施形態の位相シフトマスクを使用して、リソグラフィ技術により半導体基板上に位相シフトマスクの転写パターンに基づくパターンを形成し、その他種々の工程を経ることで、半導体基板上に種々のパターン等が形成された半導体デバイスを製造することができる。

【 0 0 8 7 】

露光装置は、A r F エキシマレーザー露光光の露光光源、投影光学系、転写用マスク（位相シフトマスク）を搭載するマスクステージ、半導体基板を搭載するステージ等を備える。本実施形態の位相シフトマスク 2 0 が搭載され、ステージにレジスト膜付き半導体基板が搭載された露光装置は、A r F エキシマレーザー露光光の露光光源から得られた露光光を、適宜光学系を介して位相シフトマスク 2 0 に入射させ、これを透過した光（転写パターン）によって、投影光学系を通してレジスト膜付き半導体基板上に転写する（被転写基板上に形成されているレジスト膜に転写パターンを転写する）ものである。そして、このレジストパターンをマスクとして使用してエッチング等を実施することにより、例えば半導体基板上に所定の配線パターンを形成することができる。このような工程、その他の必要な工程を経ることで、半導体デバイスが製造される。本実施形態の位相シフトマスク 2 0 は A r F 耐光性が考慮されたものであり、位相シフトマスク 2 0 を長期使用しても（A r F エキシマレーザーの露光光の照射を長時間受けても）パターンの線幅の変化量が許容範囲内に抑制されるものである。

【 0 0 8 8 】

< 実施形態 2 >

次に、本発明に係る第 2 の実施形態のマスクブランクについて説明をする。第 2 の実施形態のマスクブランクは、第 1 の実施形態のマスクブランク 1 0 に対し、位相シフト膜の構成が異なる点を除き、その他の構成は第 1 の実施形態のマスクブランク 1 0 と同様である。第 1 の実施形態と同様の構成については第 1 の実施形態と同一の符号を使用し、ここでの説明を省略若しくは簡略化する。従って、以下では第 2 の実施形態のマスクブランクの主に位相シフト膜について説明を行う。

【 0 0 8 9 】

< 位相シフト膜 >

第 2 の実施形態における位相シフト膜 2 は、表層と表層以外の層とからなる。

【 0 0 9 0 】

位相シフト膜 2 における表層以外の層は、遷移金属、ケイ素および窒素を含有し、遷移金属（M）およびケイ素（S i）の合計含有量〔原子％〕に対する遷移金属の含有量〔原子％〕の比率 $M / (M + S i)$ 比率が 9〔％〕未満であり、かつ不完全窒化物を主成分とする材料で形成される。この場合の遷移金属としては、モリブデン（M o）、タンタル（T a）、タングステン（W）、チタン（T i）、クロム（C r）、ハフニウム（H f）、ニッケル（N i）、バナジウム（V）、ジルコニウム（Z r）、ルテニウム（R u）、ロジウム（R h）、ニオブ（N b）、インジウム（I n）、スズ（S n）およびパラジウム（P d）等のうちいずれか 1 つ以上の金属またはこれらの金属の合金が挙げられる。前記の元素に加え、窒素（N）、酸素（O）、炭素（C）、水素（H）およびホウ素（B）等の元素が含まれてもよい。また、ヘリウム（H e）、アルゴン（A r）、クリプトン（K

10

20

30

40

50

r) およびキセノン (Xe) 等の不活性ガスが含まれてもよい。

【0091】

本発明において、不完全窒化物とは、遷移金属元素又はケイ素元素の取り得る価数に応じた化学量論組成に対して、窒素含有量が少ない化合物である。即ち、M - N 結合及び Si - N 結合が少ない状態である。本発明において、不完全窒化物は、完全窒化物に比べ、M - N 結合及び Si - N 結合が少ない状態にある化合物であるといえる。

【0092】

例えば、窒素を含む雰囲気中でスパッタリングを行うことによって、透光性基板上に、遷移金属、ケイ素及び窒素を主成分とする光半透過膜を成膜する際に、窒素ガスの流量を増やしていくと、膜中の窒素含有量が増加していく（透過率が上昇していく）が、窒素ガスの流量増加量に対する透過率の上昇量は次第に小さくなっていき、窒素ガスの流量を増やしても、膜中の窒素含有量が増加しない（透過率が上昇しない）状態に至る。本発明においては、この状態を、完全窒化物と称す。また、この完全窒化物の状態に至る手前の状態、即ち、上述した、窒素ガスの流量を増やしても、膜中の窒素含有量が増加する余地のある状態（透過率が上昇する余地のある状態）、を不完全窒化物と称す。不完全窒化物は、上述した、窒素ガスの流量増加に対する透過率の上昇が次第に小さくなっていく状態よりも手前の状態は含まない。

【0093】

例えば、遷移金属がモリブデンの場合の窒素ガス流量に対する結合状態は、次のとおりである。すなわち、窒素流量がゼロ (0 sccm) の場合 (MoSi 膜の場合) には、膜中の主たる結合状態は、Si - Si 結合、Mo - Si 結合となる。Si - Si 結合が多く含まれているので、Si の酸化による耐光性への影響が生じると考えられる。窒素流量が 35 sccm 未満 (Ar と N₂ の合計流量に対する N₂ 流量比率 [N₂ / (Ar + N₂)] が 77% 未満) で窒化が少ない場合には、膜中の主たる結合状態は、Si - Si 結合、Si - N 結合、Mo - Si 結合となる。Si - Si 結合が多く含まれているので、Si の酸化による耐光性への影響が生じると考えられる。

【0094】

窒素流量が 35 sccm 以上 50 sccm 以下 ([N₂ / (Ar + N₂)] が 77% 以上 83% 以下) の場合には、膜中の主たる結合状態は、Si - N 結合、Mo - Si 結合となる。Si - Si 結合及び Mo - N 結合がほとんどないため、Si 及び Mo が酸化されにくい。詳しくは、Mo - N 結合よりも Mo - Si 結合が相対的に多く含まれているので、Mo - Si 結合よりも Mo - N 結合が相対的に多く含まれている場合に比べ、Mo - N 結合が相対的に少ないため、Mo の酸化による影響（即ち耐光性の低下）が小さいと考えられる。

【0095】

窒素流量が 50 sccm ([N₂ / (Ar + N₂)] が 83%) より多い完全窒化膜の場合には、膜中の主たる結合状態は、Si - N 結合、Mo - N 結合となる。Mo - N 結合が含まれているので、Mo が酸化されてしまう。詳しくは、Mo - Si 結合よりも Mo - N 結合が相対的に多く含まれているので、Mo - N 結合よりも Mo - Si 結合が相対的に多く含まれている場合に比べ、Mo - N 結合が相対的に多く含まれているため、Mo の酸化による影響（即ち耐光性の低下）が大きいと考えられる。

【0096】

位相シフト膜 2 における表層以外の層の M / (M + Si) 比率が 9% 未満であると、上述した作用効果が得られる。これに対し、M / (M + Si) 比率が多くなると、上述した作用効果がみられなくなる場合がある。さらに、M / (M + Si) 比率は、膜中の Mo 含有量をより少なくし、Mo - N 結合をより少なくする観点（耐光性をより向上させる観点）から、7% 未満、5% 未満であることがより好ましい。

【0097】

位相シフト膜 2 の前記露光光の波長に対する透過率は 4% 以上 9% 未満であることが好

10

20

30

40

50

ましい。前記透過率が9%より大きいと、不完全窒化の状態が得られ難くなり、上述した作用効果が得られ難くなる。詳しくは、前記透過率が9%より大きいと、窒素ガス流量をゼロ付近に小さくしても完全窒化の状態になってしまう(したがって不完全窒化の状態が得られない)。前記透過率のより好ましい範囲は8%以下である。前記透過率が4%より低いと膜厚が厚くなる。ここでの透過率は、アニール等を行わない成膜後のものをいう。したがって、応力低減等でアニールする場合には、アニールによる透過率変動を見越して成膜することが必要である。なお、位相シフト膜2は、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150~180度の範囲になるように調整されていることが好ましい。

【0098】

10

不完全窒化膜は、Mo-N結合及びMo-Si結合を含み、Mo-Si結合がMo-N結合よりも相対的に多く含むことが好ましい。膜中の結合状態において、Mo-Si結合がMo-N結合よりも相対的に多いため、Si及びMoが酸化されにくく、耐光性が高くなるので好ましいためである。さらに、不完全窒化膜は、Si-N結合及びMo-Si結合を主として含むことが好ましい。膜中の主たる結合状態がSi-N結合、Mo-Si結合となる場合においては、Si-Si結合及びMo-N結合がほとんどないため、Si及びMoが酸化されにくく、耐光性が高くなるので好ましいためである。なお、上記膜中の主たる結合状態は、アニール等で酸化層等が形成される表層部分は除く部分に関するものである。

【0099】

20

位相シフト膜2における表層以外の層の窒素の含有量は、40原子%以上47原子%以下であることが好ましい。膜中のMo含有量や透過率等との関係で一概に言えないが、前記位相シフト膜2の窒素の含有量が47原子%を超えると、不完全窒化の状態が得られ難くなる。前記位相シフト膜2の窒素の含有量が40原子%より少ないとSi-Si結合が多くなり耐光性が悪くなる傾向にある。また、位相シフト膜2における表層以外の層における窒素含有量は、完全窒化膜の窒素含有量に対して、2原子%以上20原子%以下の範囲で窒素含有量が少ないことが好ましい。位相シフト膜2における表層以外の層における窒素含有量が完全窒化物の窒素含有量に対して2原子%未満だけ少ない場合には、不完全窒化の状態が得られ難くなる。また、位相シフト膜2における表層以外の層における窒素含有量が完全窒化物の窒素含有量に対して20原子%を超えて少ない場合、Si-Si結合が多くなり耐光性が悪くなる傾向にある。

30

【0100】

なお、本実施形態のマスクブランク10から、位相シフトマスクを作製する工程や、当該位相シフトマスクを使用する半導体デバイスの製造方法については実施形態1と同様であるため、ここでの説明を省略する。

【0101】

<実施形態3>

次に、本発明に係る第3の実施形態のマスクブランクについて説明をする。第3の実施形態のマスクブランクは、第1の実施形態のマスクブランク10に対し、位相シフト膜の構成が異なる点を除き、その他の構成は第1の実施形態のマスクブランク10と同様である。第1の実施形態と同様の構成については第1の実施形態と同一の符号を使用し、ここでの説明を省略若しくは簡略化する。以下では第3の実施形態のマスクブランクの主に位相シフト膜について説明を行う。

40

【0102】

<<位相シフト膜>>

第3の実施形態における位相シフト膜2は、表層と表層以外の層からなり、その表層以外の層は、ケイ素および窒素からなる材料、または前記ケイ素および窒素からなる材料に半金属元素、非金属元素および希ガスから選ばれる1以上の元素を含有する材料のいずれかによって形成されていることを特徴としている(以下、これらの材料をケイ素系材料という)。前記のとおり、ArF露光光の照射によって、遷移金属シリサイド系材料から

50

なる位相シフト膜パターンの表層に変質層が生じてしまうが、その変質層の成長を促進する要因は遷移金属の存在である。この第3の実施形態の位相シフト膜は、その要因である遷移金属を含有しないケイ素系材料を適用することで、A r F耐光性を高めている。この位相シフト膜は、酸化が避けられない表層（酸化層）を除き、単層で構成してもよく、また複数層の積層で構成してもよい。

【0103】

ケイ素系材料の単層膜（表層の酸化層を含む）で、A r F露光光に対し、所定の透過率で透過し、かつ所定の位相差を生じさせるような光学特性を有する位相シフト膜を形成することは可能である。しかし、そのような光学特性を有する材料の位相シフト膜を、スパッタリング法で成膜する場合、その方式によっては光学特性の均一性が高い膜や低欠陥の膜を安定的に形成することが難しい成膜条件になることがある。このような成膜安定性の問題を解決できるのが、図4に示す積層構造の位相シフト膜22である。図4は、第3の実施形態の変形例に係るマスクブランク102の層構成を示す断面図である。図4に示されるように、この変形例における位相シフト膜22は、低透過層221、高透過層222、及び最上層223を備える。

【0104】

本発明者らは、ケイ素および窒素を含有し、かつ遷移金属を含有しないケイ素系材料膜で位相シフト膜を形成する場合において、膜の厚さ方向における組成や光学特性の均一性が高く、かつ低欠陥である膜を実現する手段について、鋭意研究を行った。現状の成膜技術において、ケイ素および窒素を含有し、かつ遷移金属を含有しないケイ素系材料膜を組成および光学特性の均一性が高い状態となるように基板上に形成するには、反応性スパッタリングによる成膜技術を適用する必要がある。しかし、一般に、反応性スパッタリングによる薄膜の成膜では、成膜室内における反応性ガスの混合比率によって、薄膜の成膜レートや電圧が変動する現象が少なからず発生する。

【0105】

図5は、反応性スパッタリングによって薄膜を成膜する場合において、成膜室内における希ガスと反応性ガスからなる混合ガス中の反応性ガスの混合比率（または、混合ガス中の反応性ガスの流量比）を変化させたときに生じる成膜速度の変化について、一般的な傾向を模式的にグラフで示したものである。図5では、混合ガス中の反応性ガスの混合比率を徐々に増加させた場合（増加モード）における成膜速度の変化の曲線Iと、混合ガス中の反応性ガスの混合比率を徐々に減少させた場合（減少モード）における成膜速度の変化の曲線Dが示されている。一般に、混合ガス中の反応性ガスの混合比率が低い領域（図5中のメタルモードMの領域）と、混合ガス中の反応性ガスの混合比率が高い領域（図5中の反応モードRの領域）では、増加モードおよび減少モードともに混合ガス中の反応性ガス混合比率の変化に伴う成膜速度の変動幅は小さい。また、同じ混合ガス中の反応性ガスの混合比率における増加モードと減少モードとの間における成膜速度の差も小さい。このため、メタルモードMの領域と反応モードRの領域では、薄膜を安定的に成膜することができる。すなわち、メタルモードMの領域と反応モードRの領域は、組成および光学特性の均一性が高く、かつ低欠陥の薄膜を形成することが可能な領域であるといえる。

【0106】

一方、図5におけるメタルモードMの領域と反応モードRの領域とに挟まれた遷移モードTの領域では、増加モードおよび減少モードともに混合ガス中の反応性ガス混合比率の変化に伴う成膜速度の変動幅は大きい。また、同じ混合ガス中の反応性ガスの混合比率における増加モードと減少モードとの間での成膜速度の差も大きい。遷移モードTの領域では、成膜室中における混合ガス中の反応性ガス混合比率の微小な変化による成膜速度の変動が大きく、その混合比率の微小な変化によって増加モードから減少モードへのシフトによる成膜速度の変動も生じる。このため、成膜速度が不安定な状態の中で薄膜が形成されることになる。成膜速度の変動は薄膜に含有される反応性ガスの成分量に影響する。すなわち、遷移モードTの領域は、組成および光学特性の均一性が高く、かつ低欠陥の薄膜を形成することが難しい領域であるといえる。

【 0 1 0 7 】

遷移金属を含有しないケイ素系材料膜からなる単層構造の位相シフト膜を反応性スパッタリングで形成する場合、求められる光学特性の制約から遷移モードTの領域で成膜する必要性が高い。同じ混合ガス中の反応性ガスの混合比率における遷移モードTにおける増加モードと減少モードとの間での成膜速度の差が小さい反応性ガスの組み合わせを模索する方法もある。しかし、仮にそのような反応性ガスの組み合わせを見つけ出したとしても、遷移モードT内における混合ガス中の反応性ガス混合比率の変化に伴う成膜速度の変動幅が大きいという問題は解決されない。

【 0 1 0 8 】

ケイ素および窒素を含有し、かつ遷移金属を含有しないケイ素系材料膜をメタルモードの領域による反応性スパッタリングで形成する場合、位相シフト膜として求められる位相差を得るための膜の厚さを確保しようとする、この形成された膜材料の消衰係数kが高いため、求められるA r F露光光に対する透過率よりも低くなってしまふ。このような膜は、位相シフト効果が生じにくく、位相シフト膜には適していない。一方、ケイ素および窒素を含有し、かつ遷移金属を含有しないケイ素系材料膜を反応モードの領域による反応性スパッタリングで形成する場合、位相シフト膜として求められる位相差を得るための膜の厚さを確保しようとする、この形成された膜材料の消衰係数kが低いため、求められるA r F露光光に対する透過率よりも高くなってしまふ。このような膜は、位相シフト効果は得られるが、位相シフト効果が生じる領域以外のパターン部分からの透過光で半導体ウェハ上のレジスト膜が感光してしまう恐れがあり、これも位相シフト膜には適していない。

【 0 1 0 9 】

ケイ素および窒素を含有し、かつ遷移金属を含有しないケイ素系材料膜でA r F露光光に適した位相シフト膜を実現するに当たって生じる多くの技術的課題を解決する手段を鋭意研究した結果、メタルモードの領域による反応性スパッタリングで形成するケイ素系材料膜である低透過層と、反応モードの領域による反応性スパッタリングで形成するケイ素系材料膜である高透過層とを積層した構造の位相シフト膜とすることで、前記の技術的課題を解決できるという結論に至った。

【 0 1 1 0 】

すなわち、図4に示されるように、本実施形態における位相シフト膜22は、低透過層221および高透過層222が積層した構造を含み、低透過層221および高透過層222は、ケイ素および窒素からなる材料、または当該材料に半金属元素、非金属元素および希ガスから選ばれる1以上の元素を含有する材料で形成され、低透過層221は、高透過層222に比べて窒素含有量が相対的に少なく形成される。

【 0 1 1 1 】

本実施形態の位相シフト膜22における低透過層221および高透過層222は、ケイ素ターゲットまたはケイ素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からなるターゲットを用い、窒素系ガスと希ガスを含むスパッタリングガス中での反応性スパッタリングによって、透光性基板1上に低透過層221を形成する低透過層形成工程と、ケイ素ターゲットまたはケイ素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からなるターゲットを用い、窒素系ガスと希ガスを含むスパッタリングガスであり、低透過層221形成工程のときよりも窒素系ガスの混合比率が高いスパッタリングガス中での反応性スパッタリングによって、高透過層222を形成する高透過層形成工程と、によってそれぞれ形成される。

【 0 1 1 2 】

また、低透過層形成工程で使用されるスパッタリングガスは、成膜が不安定になる傾向を有する遷移モードとなる窒素系ガスの混合比率の範囲よりも少ない窒素系ガスの混合比率が選定され、高透過層形成工程で使用されるスパッタリングガスは、遷移モードとなる窒素ガスの混合比率の範囲よりも多い窒素ガスの混合比率が選定されることが好ましい。

【 0 1 1 3 】

本実施形態においては、位相シフト膜 2 2 を単層構造ではなく、低透過層 2 2 1 および高透過層 2 2 2 の積層構造としている。このような積層構造にすることで、低透過層 2 2 1 は、窒素含有量の少ない膜が形成される傾向があるメタルモードの領域による反応性スパッタリングで成膜し、高透過層 2 2 2 は、窒素含有量の多い膜が形成される傾向がある反応モードの領域による反応性スパッタリングで成膜できる。これにより、低透過層 2 2 1 および高透過層 2 2 2 とともに、成膜時の成膜レートや電圧の変動が小さい成膜条件による反応性スパッタリングで成膜することが可能となり、その結果、組成および光学特性の均一性が高く、かつ低欠陥の位相シフト膜を形成することができる。

【0114】

低透過層 2 2 1 および高透過層 2 2 2 は、ケイ素および窒素からなる材料、または当該材料に半金属元素、非金属元素および希ガスから選ばれる 1 以上の元素を含有する材料で形成される。低透過層 2 2 1 および高透過層 2 2 2 には、A r F 露光光に対する耐光性が低下する要因となり得る遷移金属は含有しない（即ち、本実施形態の位相シフト膜 2 2 は A r F 耐光性を備えるものである）。また、低透過層 2 2 1 および高透過層 2 2 2 には、遷移金属を除く金属元素についても、A r F 露光光に対する耐光性が低下する要因となり得る可能性は否定できないため、含有させないことが望ましい。低透過層 2 2 1 および高透過層 2 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、アンチモンおよびテルルから選ばれる一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。

【0115】

低透過層 2 2 1 および高透過層 2 2 2 は、窒素に加え、いずれの非金属元素を含有してもよい。この非金属元素の中でも、炭素、フッ素および水素から選ばれる一以上の元素を含有させると好ましい。低透過層 2 2 1 および高透過層 2 2 2 は、酸素の含有量を 1 0 原子%以下に抑えることが好ましく、5 原子%以下とす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（R B S、X P S 等の組成分析の結果が検出下限値以下）ことがさらに好ましい。ケイ素系材料膜に酸素を含有させると、消衰係数 k が大きく低下する傾向があり、位相ソフト膜全体の厚さが厚くなってしまう。透光性基板は合成石英ガラス等の $S i O_2$ を主成分とする材料で形成されていることが一般的である。低透過層 2 2 1 および高透過層 2 2 2 のいずれかが透光性基板の表面に接して形成される場合、ケイ素系材料膜が酸素を含むと、酸素を含むケイ素系材料膜の組成とガラスの組成との差が小さくなり、位相シフト膜 2 2 にパターンを形成するときに行われるドライエッチングにおいて、ケイ素系材料膜と透光性基板 1 との間でエッチング選択性が得られにくくなるという問題が生じることがある。

【0116】

ケイ素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からなるターゲットにおいて、半金属元素として、ホウ素、ゲルマニウム、アンチモンおよびテルルから選ばれる一以上の元素を含有させると好ましい。これらの半金属元素は、ターゲットの導電性を高めることが期待できるので、特に D C スパッタリング法で低透過層 2 2 1 および高透過層 2 2 2 を形成する場合には、ターゲットにこれらの半金属元素を含有させることが望ましい。

【0117】

低透過層 2 2 1 および高透過層 2 2 2 は、希ガスを含有してもよい。希ガスは、反応性スパッタリングで薄膜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。この希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 上に積層されて薄膜が形成される。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希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希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、薄膜の応力を緩和する

ために、原子量の小さいヘリウム、ネオンを薄膜に積極的に取りこませることができる。

【0118】

位相シフト膜22の低透過層221を形成する低透過層形成工程および高透過層222を形成する高透過層形成工程では、スパッタリングガスに窒素系ガスを含有させている。この窒素系ガスは、窒素を含有するガスであればいずれのガスも適用可能である。前記の通り、低透過層221や高透過層222は、酸素含有量を低く抑えることが好ましいため、酸素を含有しない窒素系ガスを適用することが好ましく、窒素ガス(N_2 ガス)を適用することがより好ましい。

【0119】

位相シフト膜22における低透過層221および高透過層222は、他の膜を介さずに、直接互いに接して積層する構造であることが好ましい。また、低透過層221および高透過層222のいずれにも金属元素を含有する材料からなる膜が接しない膜構造であることが好ましい。ケイ素を含有する膜に金属元素を含有する膜が接した状態で加熱処理やArF露光光の照射が行われると、金属元素がケイ素を含有する膜中に拡散しやすい傾向があるためである。

【0120】

低透過層221および高透過層222は、同じ構成元素からなることが好ましい。低透過層221および高透過層のいずれかが異なる構成元素を含んでおり、これらが接して積層している状態で加熱処理やArF露光光の照射が行われた場合、その異なる構成元素が、その構成元素を含んでいない側の層に移動して拡散するおそれがある。そして、低透過層221および高透過層222の光学特性が、成膜当初から大きく変わってしまうおそれがある。また、特にその異なる構成元素が半金属元素である場合、低透過層221および高透過層222を異なるターゲットを用いて成膜しなければならなくなる。

【0121】

位相シフト膜22における低透過層221および高透過層222の透光性基板側からの積層順は、いずれの順であってもよい。透光性基板1に接して、低透過層221、高透過層222の順に積層した構造の場合、低透過層221は窒素含有量が少ないケイ素含有膜であり、 SiO_2 を主成分とする材料で形成されている透光性基板1との間でエッチング選択性がより得られやすいという効果がある。また、ケイ素系含有膜にパターンを形成するときのドライエッチングで使用するエッチングガスはフッ素系ガスが一般的であるが、窒素含有量が少ないケイ素系含有膜であれば、エッチングガスとして塩素系ガスも適用できる。低透過層221のドライエッチングに塩素系ガスを用いることで、透光性基板1との間のエッチング選択性を大幅に高めることができる。

【0122】

一方、透光性基板1に接して、高透過層222、低透過層221の順に積層した構造の場合、高透過層222は窒素含有量が多いケイ素含有膜である。そのため、 SiO_2 を主成分とする材料で形成されている透光性基板1に接して高透過層222が形成される場合、透光性基板1の表面と高透過層222との間で高い密着性が得られやすいという効果がある。

【0123】

位相シフト膜22における低透過層221および高透過層222は、他の膜を介さずに、直接、互いに接して積層する構造であることが好ましい。前記の理由から、ケイ素含有膜は、金属元素を含有する材料からなる膜と接した状態にしないことが望ましいためである。

【0124】

位相シフト膜22は、1層の低透過層221と1層の高透過層222とからなる1組の積層構造を2組以上有することが好ましい。また、低透過層221および高透過層222は、いずれの1層の厚さが20nm以下であることが好ましい。低透過層221および高透過層222は、求められる光学特性が大きく異なるため、両者間における膜中の窒素含有量の差が大きい。このため、低透過層221および高透過層222との間で、フッ素系

10

20

30

40

50

ガスによるドライエッチングでのエッチングレート差が大きくなっている。位相シフト膜が、１層の低透過層２２１と１層の高透過層２２２とからなる２層構造とした場合、フッ素系ガスによるドライエッチングでパターンを形成する際、エッチング後における位相シフト膜のパターンの断面で段差が生じやすくなる。位相シフト膜を、１層の低透過層２２１と１層の高透過層２２２とからなる１組の積層構造を２組以上有する構造とすることで、低透過層２２１および高透過層２２２の各層（１層）の厚さが前記の２層構造（１組の積層構造）の場合に比べて薄くなるため、エッチング後における位相シフト膜のパターンの断面で生じる段差を小さくすることができる。また、低透過層２２１および高透過層２２２における各層（１層）の厚さを２０ｎｍ以下に制限することで、エッチング後における位相シフト膜のパターンの断面で生じる段差をより抑制することができる。

10

【０１２５】

本発明における位相シフト膜２２の低透過層２２１は、窒素含有量が少なく、酸素を積極的に含有させないケイ素系材料膜であるため、このＥＢ欠陥修正時の XeF_2 等の非励起状態のフッ素系ガスによってエッチングされやすい傾向がある。このため、低透過層２２１は、 XeF_2 等の非励起状態のフッ素系ガスが接触しづらい状態に置くことが望まれる。一方、高透過層２２２は、窒素含有量が多いケイ素系材料膜であるため、 XeF_2 等の非励起状態のフッ素系ガスによる影響は受けにくい傾向がある。前記のように、位相シフト膜を、低透過層２２１および高透過層２２２の積層構造の組み合わせを２組以上有する構造とすることで、低透過層２２１は、２つの高透過層２２２の間に挟まれる構造か、透光性基板１と高透過層２２２との間に挟まれる状態に置かれるようにすることができる。これにより、 XeF_2 等の非励起状態のフッ素系ガスは、初期は接触して低透過層２２１をエッチングする可能性はあるが、その後は低透過層２２１に接触しづらい状態になる（低透過層２２１の側壁の表面が高透過層２２２の側壁の表面よりも入り組んだ状態になるため、ガスが入り込みにくくなる。）。よって、このような積層構造とすることで、低透過層２２１が XeF_2 等の非励起状態のフッ素系ガスによってエッチングされることを抑制することができる。また、低透過層２２１および高透過層２２２における各層の厚さを２０ｎｍ以下に制限することで、低透過層２２１が XeF_2 等の非励起状態のフッ素系ガスによってエッチングされることをより抑制することができる。

20

【０１２６】

低透過層２２１および高透過層２２２は、ケイ素および窒素からなる材料で形成することが好ましい。また、このマスクブランクの製造方法において、低透過層形成工程では、ケイ素ターゲットを用い、窒素ガスと希ガスからなるスパッタリングガス中での反応性スパッタリングによって低透過層２２１を形成するものであり、高透過層形成工程では、ケイ素ターゲットを用い、窒素ガスと希ガスからなるスパッタリングガス中での反応性スパッタリングによって高透過層２２２を形成するものであることが好ましい。

30

【０１２７】

前記の通り、低透過層２２１および高透過層２２２に遷移金属を含有させることはＡｒＦ露光光に対する耐光性が低下する要因となり得る。低透過層２２１および高透過層２２２に遷移金属以外の金属やケイ素以外の半金属元素を含有させた場合には、含有させた金属や半金属元素が低透過層２２１と高透過層２２２との間で移動することに伴って光学特性が変化する可能性がある。また、非金属元素においても、低透過層２２１および高透過層２２２に酸素を含有させるとＡｒＦ露光光に対する透過率が大きく低下してしまう。これらのことを考慮すると、低透過層２２１および高透過層２２２は、ケイ素および窒素からなる材料で形成することがより好ましいことになる。希ガスは、薄膜に対してＲＢＳやＸＰＳのような組成分析を行っても検出することが困難な元素である。このため、前記のケイ素および窒素からなる材料には、希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。

40

【０１２８】

本実施形態の位相シフト膜２２は、透光性基板から最も離れた位置に、ケイ素、窒素および酸素からなる材料、または当該材料に半金属元素、非金属元素および希ガスから選ば

50

れる 1 以上の元素を含有する材料で形成された最上層 2 2 3 を有する。当該最上層 2 2 3 は、ケイ素ターゲットまたはケイ素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からなるターゲットを用い、希ガスを含むスパッタリングガス中でのスパッタリングによって、位相シフト膜の透光性基板から最も離れた位置である最上層に形成される（最上層形成工程）。さらに、ケイ素ターゲットを用い、窒素ガスと希ガスからなるスパッタリングガス中での反応性スパッタリングによって、前記位相シフト膜の透光性基板から最も離れた位置に最上層 2 2 3 を形成し、当該最上層 2 2 3 の少なくとも表層を酸化させる処理を行う（最上層形成工程）ものであってもよい。

【0129】

酸素を積極的に含有させず、かつ窒素を含有させたケイ素系材料膜は、ArF 露光光に対する耐光性は高いが、酸素を積極的に含有させたケイ素系材料膜に比べて耐薬性が低い傾向がある。また、位相シフト膜の透光性基板側とは反対側の最上層として、酸素を積極的に含有させず、かつ窒素を含有させた高透過層 2 2 2 または低透過層 2 2 1 を配置した構成としたマスクブランクの場合、そのマスクブランクから作製した位相シフトマスクに対してマスク洗浄を行うことや大気中での保管を行うことによって、位相シフト膜の表層が酸化していくことを回避することは難しい。位相シフト膜の表層が酸化すると、薄膜の成膜時の光学特性から大きく変わってしまう。特に、位相シフト膜の最上層として低透過層 2 2 1 を設けた構成の場合には、低透過層 2 2 1 が酸化することによる透過率の上昇幅は大きくなってしまう。位相シフト膜を、低透過層 2 2 1 および高透過層 2 2 2 の積層構造の上に、さらに、ケイ素、窒素および酸素からなる材料、または当該材料に半金属元素、非金属元素および希ガスから選ばれる 1 以上の元素を含有する材料で形成された最上層 2 2 3 を設けることで、低透過層 2 2 1 および高透過層の表面酸化を抑制することができる。

【0130】

ケイ素、窒素および酸素からなる材料、または当該材料に半金属元素、非金属元素および希ガスから選ばれる 1 以上の元素を含有する材料で形成された最上層 2 2 3 は、層の厚さ方向でほぼ同じ組成である構成のほか、層の厚さ方向で組成傾斜した構成（最上層 2 2 3 が透光性基板 1 から遠ざかっていくに従い層中の酸素含有量が増加していく組成傾斜を有する構成）も含まれる。層の厚さ方向でほぼ同じ組成である構成の最上層 2 2 3 に好適な材料としては、 SiO_2 や SiON が挙げられる。層の厚さ方向で組成傾斜した構成の最上層 2 2 3 としては、透光性基板 1 側が SiN であり、透光性基板 1 から遠ざかっていくに従って酸素含有量が増加して表層が SiO_2 あるいは SiON である構成であることが好ましい。

【0131】

最上層 2 2 3 の形成には、ケイ素ターゲットまたはケイ素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からなるターゲットを用い、窒素ガスと酸素ガスと希ガスとを含むスパッタリングガス中での反応性スパッタリングによって形成する最上層形成工程を適用することができる。この最上層形成工程は、層の厚さ方向でほぼ同じ組成である構成の最上層、および組成傾斜した構成の最上層 2 2 3 のいずれの最上層 2 2 3 の形成にも適用できる。また、最上層 2 2 3 の形成には、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）ターゲットまたは二酸化ケイ素（ SiO_2 ）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からなるターゲットを用い、希ガスを含むスパッタリングガス中でのスパッタリングによって形成する最上層形成工程を適用することができる。この最上層形成工程も、層の厚さ方向でほぼ同じ組成である構成の最上層 2 2 3 と、組成傾斜した構成の最上層 2 2 3 のいずれの最上層の形成にも適用できる。

【0132】

最上層 2 2 3 の形成には、ケイ素ターゲットまたはケイ素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からなるターゲットを用い、窒素ガスと希ガスを含むスパッタリングガス中での反応性スパッタリングによって形成し、さらにこの最上層 2 2 3 の少なくとも表層を酸化させる処理を行う最上層形成工程を適用することがで

きる。この最上層形成工程は、基本的に、層の厚さ方向で組成傾斜した最上層 2 2 3 の形成に適用できる。この場合における最上層 2 2 3 の表層を酸化させる処理としては、大気中などの酸素を含有する気体中における加熱処理、オゾンや酸素プラズマを最上層 2 2 3 に接触させる処理などがあげられる。

【 0 1 3 3 】

位相シフト膜 2 2 における低透過層 2 2 1、高透過層 2 2 2 および最上層 2 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。

10

【 0 1 3 4 】

本実施形態の位相シフト膜 2 2 は、位相シフト効果を有効に機能させるためには、ArF 露光光に対する透過率が 1 % 以上であることが好ましく、2 % 以上であるとより好ましい。また、位相シフト膜 2 2 は、ArF 露光光に対する透過率が 3 0 % 以下になるように調整されていることが好ましく、2 0 % 以下であるとより好ましく、1 8 % 以下であるとさらに好ましい。また、位相シフト膜 2 2 は、透過する ArF 露光光に対し、この位相シフト膜 2 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 1 5 0 ~ 1 8 0 度の範囲になるように調整されていることが好ましい。

20

【 0 1 3 5 】

ウェハ上のレジスト膜に対する露光・現像プロセスに N T D (N e g a t i v e T o n e D e v e l o p m e n t) プロセスを適用する場合、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、位相シフト膜の透過率が高い方が透光部を透過した光の 0 次光と 1 次光のバランスがよくなり、レジスト膜上でのパターン解像性が向上する。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るためである。このブライトフィールドの位相シフトマスクに適用する場合、位相シフト膜 2 2 は、露光波長に対する透過率が 1 0 % 以上であるとより好ましい。なお、この場合においても、位相シフト膜 2 2 の露光波長に対する透過率は、3 0 % 以下であると好ましく、2 0 % 以下であるとより好ましい。

30

【 0 1 3 6 】

本実施形態の位相シフト膜 2 2 をブライトフィールドの位相シフトマスクに適した透過率（1 0 % 以上）の光学特性とした場合においても、位相シフト膜 2 2、エッチングストッパー膜 3 および遮光膜 4 の積層構造における露光光に対する光学濃度が 2 . 7 以上であることが求められ、3 . 0 以上であると好ましいということは変わらない。この場合、遮光膜 4 により高い光学濃度が求められるため、本実施形態の遮光膜 4 の構成を適用することで得られる効果はより大きくなる。

【 0 1 3 7 】

なお、本実施形態のマスクブランク 1 0 2 から、位相シフトマスクを作製する工程は実施形態 1 と同様（位相シフト膜の組成が異なるが、フッ素系ガスによるドライエッチングを行うという点では同様）であり、当該位相シフトマスクを使用しての半導体デバイスの製造方法についても実施形態 1 と同様であるため、ここでの説明を省略する。

40

【実施例】

【 0 1 3 8 】

以下、実施例により、本発明の各実施形態について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 1 5 2 m m × 約 1 5 2 m m で、厚さが約 6 . 3 5 m の合成石英ガラスからなる透光性基板 1 を準備した。この透光性基板 1 は、端面及び主表面を所定の表面粗

50

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。

【0139】

次に、枚葉式RFスパッタ装置内に透光性基板1を設置し、モリブデン(Mo)とケイ素(Si)との混合ターゲット(Mo:Si=3at%:97at%)を用い、アルゴン(Ar)、窒素(N₂)およびヘリウム(He)との混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、透光性基板1上に、モリブデン、ケイ素および窒素からなる位相シフト膜2(MoSiN膜)を63nmの膜厚で形成した。

【0140】

次いで、この位相シフト膜2が形成された透光性基板1に対して、位相シフト膜2の膜応力を低減するため、および表層に酸化層を形成するための加熱処理を行った。具体的には、加熱炉(電気炉)を用いて、大気中で加熱温度を450、加熱時間を1時間として、加熱処理を行った。加熱処理後の位相シフト膜2をSTEMとEDXで分析したところ、位相シフト膜2の表面から約1.5nm程度の厚さで酸化層が形成されていることが確認された。この位相シフト膜2に対し、分光エリプソメーター(J.A.Woollam社製M-2000D)を用いて光学特性を測定したところ、波長193nmにおける屈折率nが2.56、消衰係数kが0.65であった。また、この位相シフト膜2に対し、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(193nm)における透過率と位相差を測定したところ、透過率が6.02%、位相差が177.7度であった。

【0141】

次に、枚葉式DCスパッタ装置内に透光性基板1を設置し、クロム(Cr)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)、窒素(N₂)、二酸化炭素(CO₂)、およびヘリウム(He)の混合ガス雰囲気中で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の表面に接して、クロム、酸素、炭素および窒素からなるエッチングストッパー膜3(CrOCN膜 Cr:48.9at%, O:26.4at%, C:10.6at%, N:14.1at%)を5nmの膜厚で形成した。なお、CrOCN膜の組成は、オージェ電子分光分析(AES)で得られた結果である。以下、他の膜に関しても同様である。

【0142】

次に、枚葉式DCスパッタ装置内に透光性基板1を設置し、モリブデン(Mo)とケイ素(Si)との混合ターゲット(Mo:Si=21at%:79at%)を用い、アルゴン(Ar)およびヘリウム(He)との混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、エッチングストッパー膜3の表面に接して、モリブデンおよびケイ素からなる遮光膜4の下層(MoSi膜 Mo:20.3at%, Si:79.7at%)を15nmの膜厚で形成した。次に、枚葉式DCスパッタ装置内に透光性基板1を設置し、モリブデン(Mo)とケイ素(Si)との混合ターゲット(Mo:Si=4at%:96at%)を用い、アルゴン(Ar)、酸素(O₂)、窒素(N₂)およびヘリウム(He)との混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、遮光膜4の下層の表面に接して、モリブデン、ケイ素、酸素および窒素からなる遮光膜4の上層(MoSiON膜 Mo:2.6at%, Si:57.1at%, O:15.9at%, N:24.4at%)を10nmの膜厚で形成した。遮光膜4の合計膜厚は25nmとした。

【0143】

この透光性基板1上に積層した位相シフト膜2、エッチングストッパー膜3および遮光膜4の積層膜に対し、分光エリプソメーター(J.A.Woollam社製M-2000D)を用いて波長193nmの光に対する光学濃度(OD)を測定したところ、3.03であることが確認できた。

【0144】

次に、枚葉式DCスパッタ装置内に透光性基板1を設置し、クロム(Cr)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)、窒素(N₂)、二酸化炭素(CO₂)、およびヘリウム(He)の混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、遮光膜4の表面に接して、クロム、酸素、炭素および窒素からなるハードマスク膜5(CrOCN

10

20

30

40

50

膜 Cr : 48 . 9 a t % , O : 26 . 4 a t % , C : 10 . 6 a t % , N : 14 . 1 a t %) を 15 n m の膜厚で形成した。さらに所定の洗浄処理を施し、実施例 1 のマスクブランク 10 を得た。

【 0 1 4 5 】

[位相シフトマスクの製造]

次に、実施例 1 のマスクブランク 10 を用い、以下の手順で実施例 1 の位相シフトマスク 20 を作製した。最初に、スピン塗布法によってハードマスク膜 5 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第 1 のレジスト膜を膜厚 80 n m で形成した。次に、第 1 のレジスト膜に対して、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 のレジスト膜 (第 1 のレジストパターン) 6 a を形成した (図 3 (a) 参照)。この第 1 のパターンは、転写パターン形成領域 (132 m m × 104 m m の内側領域) に位相シフト膜 2 に形成すべき D R A M h p 32 n m 世代の転写パターン (線幅 40 n m の S R A F を含んだ微細パターン) が配置され、転写パターン形成領域の外側領域であり、かつ遮光帯が形成される領域 (位相シフトマスクの完成時に遮光膜 4 が残される領域。) にアライメントマークのパターンが配置されたものであった。

【 0 1 4 6 】

次に、第 1 のレジストパターン 6 a をマスクとし、塩素と酸素の混合ガスを用いたドライエッチングをハードマスク膜 5 に対して行い、第 1 のパターンを有するハードマスク膜 (ハードマスク膜パターン) 5 a を形成した (図 3 (b) 参照)。その後、第 1 のレジストパターン 6 a を除去した。

【 0 1 4 7 】

次に、ハードマスク膜パターン 5 a をマスクとし、フッ素系ガス (C F ₄) を用いたドライエッチングを遮光膜 4 に対して行い、第 1 のパターンを有する遮光膜 (遮光膜パターン) 4 a を形成した (図 3 (c) 参照)。

【 0 1 4 8 】

次に、遮光膜パターン 4 a をマスクとし、塩素と酸素との混合ガスを用いたドライエッチングを行い、第 1 のパターンを有するエッチングストッパー膜 (エッチングストッパー膜パターン) 3 a を形成した (図 3 (d) 参照)。このとき、塩素と酸素との混合ガスによってハードマスク膜パターン 5 a も表面からエッチングされてしまったが、5 n m 程度の厚さで残すことができた。

【 0 1 4 9 】

次に、スピン塗布法によってハードマスク膜パターン 5 a 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第 2 のレジスト膜を膜厚 80 n m で形成した。次に、第 2 のレジスト膜に対して、第 2 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 2 のパターンを有する第 2 のレジスト膜 (第 2 のレジストパターン) 7 b を形成した。この第 2 のパターンは、転写パターン形成領域の外側領域に遮光帯のパターンが配置されたものであった。

【 0 1 5 0 】

次に、第 2 のレジストパターン 7 b をマスクとし、塩素と酸素との混合ガスを用いたドライエッチングを行い、第 2 のパターンおよびアライメントマークパターンを有するハードマスク膜 (ハードマスク膜パターン) 5 b を形成した (図 3 (e) 参照)。その後、第 2 のレジストパターン 7 b を除去した。

【 0 1 5 1 】

次に、エッチングストッパー膜パターン 3 a をマスクとし、フッ素系ガスを含有するエッチングガス (S F ₆ + H e) を用いたドライエッチングを行い、第 1 のパターンを有する位相シフト膜 (位相シフト膜パターン) 2 a を形成した。また、ハードマスク膜パターン 5 b をマスクとし、第 2 のパターンおよびアライメントマークパターンを有する遮光膜 (遮光膜パターン) 4 b も同時に形成した (図 3 (f) 参照)。

【 0 1 5 2 】

次に、遮光膜パターン 4 b をマスクとし、塩素と酸素との混合ガスを用いたドライエッチングを行い、第 2 のパターンおよびアライメントマークパターンを有するエッチングストッパー膜（エッチングストッパー膜パターン）3 b を形成した。また、このドライエッチングにより、ハードマスク膜パターン 5 b は同時に全て除去された。その後、所定の洗浄を施し、位相シフトマスク 2 0 が得られた（図 3（g）参照）。

【0153】

[A r F 耐光性の検証実験]

作製した実施例 1 の位相シフトマスク 2 0 に対し、A r F 耐光性の検証実験を行った。実施例 1 の位相シフトマスク 2 0 上の 2 箇所、具体的には、転写パターン形成領域内における位相シフト膜パターン 2 a のみが存在している箇所と、遮光帯が形成される領域における位相シフト膜パターン 2 a とエッチングストッパー膜パターン 3 b と遮光膜パターン 4 b が積層している箇所に対し、透光性基板 1 側から A r F エキシマレーザーの照射を行った。A r F エキシマレーザーの照射は、実際に露光装置で露光されるときに近い条件である間欠照射とした。

【0154】

具体的な A r F エキシマレーザーの照射条件は、発振周波数：500 [Hz]、1 パルス当たりのエネルギー密度：10 [mJ / (cm² · pulse)]、連続で発信するパルス数：10、この連続で 10 パルス発振するのに要する時間：20 [msec]、パルス幅：5 [nsec]、連続で発振した後の休止期間（インターバル期間）：500 [msec]とした。この照射条件で 15 時間の間欠照射を行った。この間欠照射によって薄膜に対して照射された積算露光量は、10 [kJ / cm²]となる。また、A r F エキシマレーザーの照射時、位相シフトマスクは相対湿度 35 % RH の大気中に置かれた。

【0155】

A r F エキシマレーザーを照射する前後で、照射する箇所の位相シフト膜パターン 3 a のパターン幅と、遮光膜パターン 4 b のパターン幅を測定し、A r F エキシマレーザーの照射前後での線幅の変化量を算出した。その結果、位相シフト膜パターン 3 a の線幅の変化量は 2.2 nm であり、A r F 耐光性が十分に高いことが確認できた。また、遮光膜パターン 4 a の線幅の変化量も 3.9 nm であり、A r F 耐光性が十分に高いことが確認できた。

【0156】

[パターン転写性能の評価]

A r F 耐光性の検証実験を行った後の実施例 1 の位相シフトマスク 2 0 に対し、A I M S 1 9 3 (C a r l Z e i s s 社製)を用いて、波長 193 nm の露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、パターンの短絡や断線はなく、設計仕様を十分に満たしていた。この結果から、この実施例 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、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したとしても、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンは高精度で形成できるといえる。また、アライメントマークのコントラストも、位相シフト膜パターン 2 a、エッチングストッパー膜パターン 3 b、および遮光膜パターン 4 b の間での位置ずれもなく、アライメントマーク検出器の検出光に対しても高いコントラストが得ることができていた。

【0157】

<実施例 2>

[マスクブランクの製造]

実施例 1 と同様の手順で透光性基板 1 を準備した。次に、枚葉式 DC スパッタ装置内に透光性基板 1 を設置し、モリブデン (Mo) とケイ素 (Si) との混合ターゲット (Mo : Si = 4 at % : 96 at %) を用い、アルゴン (Ar)、窒素 (N₂) およびヘリウム (He) との混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリング (RF スパッタリング) により、透光性基板 1 上に、モリブデン、ケイ素および窒素からなる位相シフト膜 2 (MoSiN 膜) を 67 nm の膜厚で形成した。

【 0 1 5 8 】

次いで、この位相シフト膜 2 が形成された透光性基板 1 に対して、位相シフト膜 2 の膜応力を低減するため、および表層に酸化層を形成するための加熱処理を行った。具体的には、加熱炉（電気炉）を用いて、大気中で加熱温度を 450、加熱時間を 1 時間として、加熱処理を行った。この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ところ、透過率は 6.2%、位相差が 179.5 度であった。

【 0 1 5 9 】

加熱処理後の位相シフト膜 2 に対し、X 線光電子分光法（XPS）による測定を行った。その結果、位相シフト膜 2 の表面から約 2 nm 程度の厚さで酸化層（表層）が形成されていることが確認された。また、加熱処理後の位相シフト膜 2 における表層以外の層は、MoSiN（Mo：Si：N = 1.8 at%：53.1 at%：45.1 at%）であることも確認された。

10

【 0 1 6 0 】

実施例 2 における位相シフト膜 2 に対する X 線光電子分光法では、膜表面からの各深さでのモンテージュスペクトルを導出した。そのモンテージュスペクトルの結果から、この実施例 2 における位相シフト膜 2 は、内部の結合状態が、Mo-N 結合よりも Mo-Si 結合の方が相対的に多く含まれていることが判明した。これらの結果から、この実施例 2 の位相シフト膜 2 は、不完全窒化膜であるといえる。

20

【 0 1 6 1 】

次に、実施例 1 と同様の手順により、位相シフト膜 2 の表面に接してエッチングストッパー膜 3、遮光膜 4、ハードマスク膜 5 を順に形成した。さらに所定の洗浄処理を施し、実施例 2 のマスクブランク 10 を得た。なお、ハードマスク膜 5 を形成する前の段階において、透光性基板 1 上に積層した位相シフト膜 2、エッチングストッパー膜 3 および遮光膜 4 の積層膜に対し、分光エリプソメーター（J. A. Woolam 社製 M-2000D）を用いて波長 193 nm の光に対する光学濃度（OD）を測定しており、3.01 であることが確認できている。

【 0 1 6 2 】

[位相シフトマスクの製造]

実施例 2 のマスクブランク 10 を用い、実施例 1 と同様の手順により、実施例 2 の位相シフトマスク 20 を作製した。

30

【 0 1 6 3 】

[ArF 耐光性の検証実験]

作製した実施例 2 の位相シフトマスク 20 に対し、実施例 1 と同様の手順により、ArF 耐光性の検証実験を行った。その結果、ArF エキシマレーザーを照射する前後において、位相シフト膜パターン 3a の線幅の変化量は 2.7 nm であり、ArF 耐光性が十分に高いことが確認できた。また、ArF エキシマレーザーを照射する前後において、遮光膜パターン 4a の線幅の変化量も 3.9 nm であり、ArF 耐光性が十分に高いことが確認できた。

【 0 1 6 4 】

[パターン転写性能の評価]

ArF 耐光性の検証実験を行った後の実施例 2 の位相シフトマスク 20 に対し、AIMS193（Carl Zeiss 社製）を用いて、波長 193 nm の露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、パターンの短絡や断線はなく、設計仕様を十分に満たしていた。この結果から、この実施例 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、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したとしても、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンは高精度で形成できるといえる。また、アライメントマークのコントラストも、位相シフト膜パターン 2a、エッチングストッパー膜パターン 3b、および遮光膜パターン 4b の間での位置ずれもなく、アライメン

40

50

トマーク検出器の検出光に対しても高いコントラストが得ることができていた。

【0165】

<実施例3>

[マスクブランクの製造]

実施例1と同様の手順で透光性基板1を準備した。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、アルゴン(Ar)および窒素(N₂)の混合ガス(流量比 Ar : N₂ = 2 : 3, 圧力 = 0.035 Pa)をスパッタリングガスとし、RF電源の電力を2.8 kWとし、反応性スパッタリング(RFスパッタリング)により、透光性基板1上に、ケイ素および窒素からなる低透過層221(Si : N = 59 at% : 41 at%)を12 nmの厚さで形成した。

10

【0166】

別の透光性基板の主表面に対して、同条件で低透過層221のみを形成し、分光エリプソメーター(J. A. Woolam社製 M-2000D)を用いてこの低透過層221の光学特性を測定したところ、波長193 nmにおける屈折率nが1.85、消衰係数kが1.70であった。なお、この低透過層221を成膜する際に用いた条件は、その使用した枚葉式RFスパッタ装置で事前に、スパッタリングガスにおけるArガスとN₂ガスとの混合ガス中のN₂ガスの流量比と、成膜速度との関係を検証し、メタルモードの領域で安定的に成膜できる流量比等の成膜条件を選定している。なお、低透過層221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、他の膜に関しても同様である。

20

【0167】

次に、枚葉式RFスパッタ装置内に、低透過層221が積層された透光性基板1を設置し、ケイ素(Si)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)および窒素(N₂)の混合ガス(流量比 Ar : N₂ = 1 : 3, 圧力 = 0.09 Pa)をスパッタリングガスとし、RF電源の電力を2.8 kWとし、反応性スパッタリング(RFスパッタリング)により、低透過層221上に、ケイ素および窒素からなる高透過層222(Si : N = 46 at% : 54 at%)を55 nmの厚さで形成した。別の透光性基板の主表面に対して、同条件で高透過層222のみを形成し、分光エリプソメーター(J. A. Woolam社製 M-2000D)を用いてこの高透過層222の光学特性を測定したところ、波長193 nmにおける屈折率nが2.52、消衰係数kが0.39であった。なお、この高透過層222を成膜する際に用いた条件は、その使用した枚葉式RFスパッタ装置で事前に、スパッタリングガスにおけるArガスとN₂ガスとの混合ガス中のN₂ガスの流量比と、成膜速度との関係を検証し、反応モード(ポイズンモード)の領域で安定的に成膜できる流量比等の成膜条件を選定している。

30

【0168】

次に、枚葉式RFスパッタ装置内に、低透過層221および高透過層222が積層された透光性基板1を設置し、ケイ素(Si)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)および窒素(N₂)の混合ガス(流量比 Ar : N₂ = 1 : 3, 圧力 = 0.09 Pa)をスパッタリングガスとし、RF電源の電力を2.8 kWとし、反応性スパッタリング(RFスパッタリング)により、高透過層222上に、最上層223を4 nmの厚さで形成した。さらに、この最上層223に対し、オゾンを用いた酸化処理を行い、最上層223の表層に酸化層を形成した。これにより、最上層223は、透光性基板1側から遠ざかるに従って酸素含有量が増加する傾向を有する組成傾斜膜となった。

40

【0169】

以上の手順により、透光性基板1上に、低透過層221、高透過層222および最上層223からなる位相シフト膜2を形成した。この位相シフト膜2に対し、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ところ、透過率は5.97%、位相差が177.7度であった。

【0170】

次に、実施例1と同様の手順により、位相シフト膜2の表面に接してエッチングストッ

50

パー膜 3、遮光膜 4、ハードマスク膜 5 を順に形成した。さらに所定の洗浄処理を施し、実施例 3 のマスクブランク 102 を得た。なお、ハードマスク膜 5 を形成する前の段階において、透光性基板 1 上に積層した位相シフト膜 2、エッチングストッパー膜 3 および遮光膜 4 の積層膜に対し、分光エリプソメーター (J. A. Woolam 社製 M-2000D) を用いて波長 193 nm の光に対する光学濃度 (OD) を測定しており、3.06 であることが確認できている。

【0171】

[位相シフトマスクの製造]

実施例 3 のマスクブランク 102 を用い、実施例 1 と同様の手順により、実施例 3 の位相シフトマスク 20 を作製した。

【0172】

[ArF 耐光性の検証実験]

作製した実施例 3 の位相シフトマスク 20 に対し、実施例 1 と同様の手順により、ArF 耐光性の検証実験を行った。その結果、ArF エキシマレーザーを照射する前後において、位相シフト膜パターン 3a の線幅の変化量は 1.0 nm であり、ArF 耐光性が十分に高いことが確認できた。また、ArF エキシマレーザーを照射する前後において、遮光膜パターン 4a の線幅の変化量も 3.9 nm であり、ArF 耐光性が十分に高いことが確認できた。

【0173】

[パターン転写性能の評価]

ArF 耐光性の検証実験を行った後の実施例 3 の位相シフトマスク 20 に対し、AIMS 193 (Carl Zeiss 社製) を用いて、波長 193 nm の露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、パターンの短絡や断線はなく、設計仕様を十分に満たしていた。この結果から、この実施例 3 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、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したとしても、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンは高精度で形成できるといえる。また、アライメントマークのコントラストも、位相シフト膜パターン 2a、エッチングストッパー膜パターン 3b、および遮光膜パターン 4b の間での位置ずれもなく、アライメントマーク検出器の検出光に対しても高いコントラストが得ることができていた。

【符号の説明】

【0174】

- 1・・・透光性基板
- 2, 22・・・位相シフト膜
- 2a・・・位相シフト膜パターン
- 3・・・エッチングストッパー膜
- 3a, 3b・・・エッチングストッパー膜パターン
- 4・・・遮光膜
- 4a, 4b・・・遮光膜パターン
- 5・・・ハードマスク膜
- 5a, 5b・・・ハードマスク膜パターン
- 6a・・・第 1 のレジストパターン
- 7b・・・第 2 のレジストパターン
- 10, 102・・・マスクブランク
- 20・・・位相シフトマスク
- 221・・・低透過層
- 222・・・高透過層
- 223・・・最上層 (表層)

【要約】

遮光膜に遷移金属シリサイド系材料を用いる場合において、遮光膜の薄膜化が図られ、

10

20

30

40

50

且つ、A r F 耐光性の問題もクリアすることが可能な位相シフトマスク及びこれを作製するためのマスクブランクの提供。

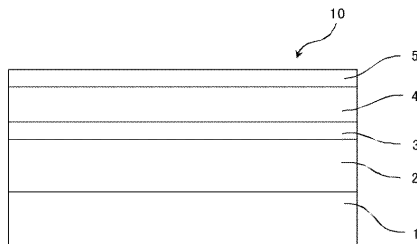
透光性基板 1 上に、位相シフト膜 2、遮光膜 4 を有するマスクブランク 10 であって、位相シフト膜 2 を A r F 耐光性を有する材料で形成し、遮光膜 4 の少なくとも 1 つの層を、遷移金属、ケイ素および窒素を含有し、かつ以下の式 (1) の条件を満たす材料によって形成する。

$$C_N = 9.0 \times 10^{-6} \times R_M^4 - 1.65 \times 10^{-4} \times R_M^3 - 7.718 \times 10^{-2} \times R_M^2 + 3.611 \times R_M - 21.084 \cdots \text{式 (1)}$$

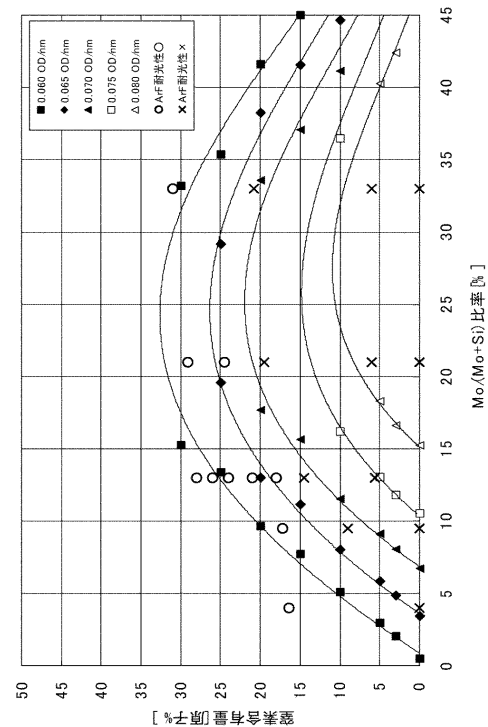
ただし、 R_M は、前記 1 つの層における遷移金属およびケイ素の合計含有量に対する遷移金属の含有量の比率であり、 C_N は、前記 1 つの層における窒素の含有量。

10

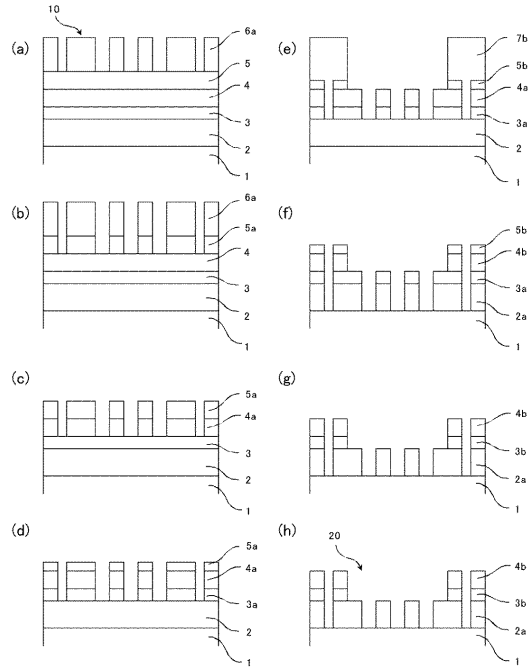
【図 1】



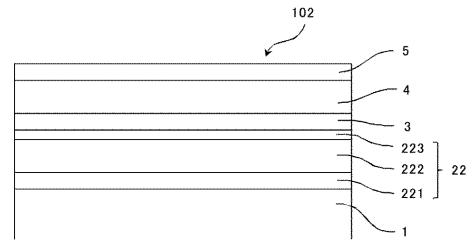
【図 2】



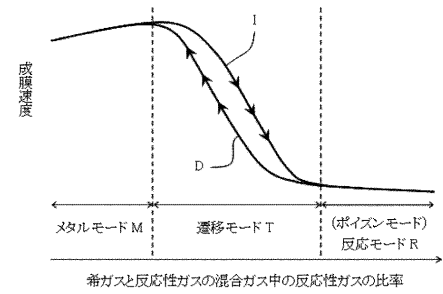
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 打田 崇
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内

審査官 新井 重雄

(56)参考文献 国際公開第2014/010408(WO, A1)
特開2013-109136(JP, A)
特開2012-053120(JP, A)
特開2011-102969(JP, A)
特開2007-241135(JP, A)
特開2004-133029(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 1/32
G03F 1/54