

(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
2017年3月23日(23.03.2017)



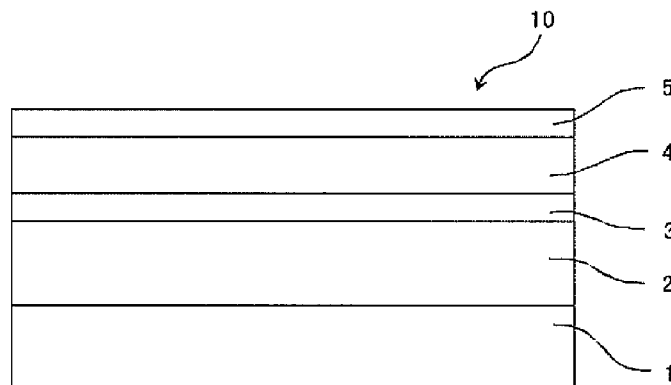
(10) 国際公開番号

WO 2017/047490 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/32 (2012.01) *G03F 1/58* (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/076402
- (22) 国際出願日: 2016年9月8日(08.09.2016)
- (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 2015-185779 2015年9月18日(18.09.2015) JP
- (71) 出願人: H O Y A 株式会社(HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松本 淳志(MATSUMOTO, Atsushi); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP). 宍戸 博明(SHISHIDO, Hiroaki); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP). 打田 崇(UCHIDA, Takashi); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 池田 憲保, 外(IKEDA, Noriyasu et al.); 〒1000011 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 日比谷ダイビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(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、位相シフトマスクおよび半導体デバイスの製造方法



(57) Abstract: A mask blank 10 according to the present invention comprises: a light-blocking film 4 which has a single layer structure or a multilayer structure composed of a plurality of layers, and wherein at least one layer of the light-blocking film 4 is formed of a material that contains a transition metal and silicon but does not contain nitrogen and oxygen, or a material that contains a transition metal, silicon and nitrogen and satisfies the condition of formula (1); and a phase shift film 2 which is composed of a surface layer and a layer other than the surface layer, and wherein the layer other than the surface layer is formed of a material that contains a transition metal, silicon, nitrogen and oxygen, with the oxygen content being 3 at% or more, and satisfies the condition of formula (A). $C_N \leq 9.0 \times 10^{-6} \times R_M^4 - 1.65 \times 10^{-4} \times R_M^3 - 7.718 \times 10^{-2} \times R_M^2 + 3.611 \times R_M - 21.084$ formula (1) $0.04 \times A_S - 0.06 \times A_M > 1$ formula (A)

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/047490 A1



本発明によるマスクブランク 10 は、遮光膜 4 が、単層構造または複数層の積層構造を有し、前記遮光膜 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、位相シフト膜 2 が、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、窒素および酸素を含有し、酸素の含有量が 3 原子%以上であり、かつ以下の式 (A) の条件を満たす材料で形成されている。

$$C_N \leq 9.0 \times 10^{-6} \times R_M^4 - 1.65 \times 10^{-4} \times R_M^3 - 7.718 \times 10^{-2} \times R_M^2 + 3.611 \times R_M - 21.084 \quad \text{式 (1)}$$
$$0.04 \times A_S - 0.06 \times A_M > 1 \quad \text{式 (A)}$$

明 細 書

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

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KrFエキシマレーザー（波長248nm）から、ArFエキシマレーザー（波長193nm）へと短波長化が進んでいる。

[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、MoSi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には、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（以下、単にArF耐光性ともいう。）を向上させることが開示されている。また、特許文献3には、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（遷移金属シリサイド系材料膜ともいう。）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には、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、A r F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、M o S i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A r F耐光性を向上させているが、この方法では、M o S i系膜の内部構造までは変わらない。つまり、M o S i系膜の内部構造については、A r F耐光性が従来と同等であるといえる。このため、M o S i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、M o S i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、M o S i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] これらの問題点に対し、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A r F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、A r F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2参照）。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、A r F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には、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A r F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には、A r F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。しかし、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、これまで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A r F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。

[0013] 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、位相シフト膜に形成すべき転写パターンを遮光膜に形成する必要がある。これは、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。

[0014] 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CD（Critical Dimension）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。

[0015] 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するには不利である。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。

[0016] 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ることができる。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。

[0017] 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。

[0018] 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、レジスト膜の厚さは厚くなる方向に向かうことになる。

[0019] 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。

[0020] 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、薄膜化を実現するためには、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。遷移金属シリサイド系材料においては、単位膜厚当たりの光学濃度（OD）を高めるためには、遷移金属とケイ素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た。

[0021] 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とケイ素を少なくとも含有する材料である遷移金属シリサイド系材料（以下、単に遷移金属シリサイド系材料ともいう。）を用いる場合においても、遮光膜の薄膜化を図ることができ、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

[0022] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

[0023] （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、

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、窒素および酸素を含有し、酸素の含有量が3原子%以上であり、かつ以下の式（A）の条件を満たす材料で形成されていることを特徴とするマスクブランク。

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

$$0.04 \times A_S - 0.06 \times A_M > 1 \dots \text{式（A）}$$

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%〕であり、 A_M は、前記表層以外の層における遷移金属の含有量〔原子%〕であり、 A_S は、前記表層以外の層におけるケイ素の含有量〔原子%〕である。

[0024]（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、

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、窒素および酸素を含有し、酸素の含有量が3原子%以上であり、かつ以下の式（B）の条件を満たす材料で形成されていることを特徴とするマスクブランク。

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

$$0.04 \times A_S - 0.06 \times A_M - 0.03 \times A_N > -0.1 \dots \text{式（B）}$$

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％〕であり、 A_M は、前記表層以外の層における遷移金属の含有量〔原子％〕であり、 A_S は、前記表層以外の層におけるケイ素の含有量〔原子％〕であり、 A_N は、前記表層以外の層における窒素の含有量〔原子％〕である。

[0025] (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、

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、窒素および酸素を含有し、酸素の含有量が３原子％以上であり、かつ以下の式（Ｃ）の条件を満たす材料で形成されていることを特徴とするマスクブランク。

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

$$0.04 \times A_S - 0.06 \times A_M - 0.03 \times A_N + 0.02 \times A_O > 0 \dots \text{式（Ｃ）}$$

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％〕であり、 A_M は、前記表層以外の層における遷移金属の含有量〔原子％〕であり、 A_S は、前記表層以外の層におけるケイ素の含有量〔原子％〕であり、 A_N は、前記表層以外の層における窒素の含有量〔原子％〕であり、 A_O は、前記表層以外の層における酸素の含有量〔原子％〕である。

[0026] (構成4)

前記位相シフト膜の表層は、前記表層以外の層よりも酸素含有量が多い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。

[0027] (構成5)

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いることを特徴とする構成1から4のいずれかに記載のマスクブランク。

[0028] (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)

透光性基板上に、位相シフト膜パターン、エッチングストッパー膜パターンおよび遮光膜パターンが順に積層した構造を有する位相シフトマスクであって、

前記遮光膜パターンは、単層構造または複数層の積層構造を有し、

前記遮光膜パターンの少なくとも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、

前記位相シフト膜パターンは、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、窒素および酸素を含有し、酸素の含有量が3原子%以上であり、かつ以下の式(A)の条件を満たす材料で形成されていることを特徴とする位相シフトマスク。

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

$$0.04 \times A_S - 0.06 \times A_M > 1 \cdots \text{式 (A)}$$

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%〕であり、 A_M は、前記表層以外の層における遷移金属の含有量〔原子%〕であり、 A_S は、前記表層以外の層におけるケイ素の含有量〔原子%〕である。

[0031] (構成9)

透光性基板上に、位相シフト膜パターン、エッチングストッパー膜パターンおよび遮光膜パターンが順に積層した構造を有する位相シフトマスクであって、

前記遮光膜パターンは、単層構造または複数層の積層構造を有し、

前記遮光膜パターンの少なくとも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、

前記位相シフト膜パターンは、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、窒素および酸素を含有し、酸素の含有量が3原子%以上であり、かつ以下の式(B)の条件を満たす材料で形成されていることを特徴とする位相シフトマスク。

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

$$0.04 \times A_S - 0.06 \times A_M - 0.03 \times A_N > -0.1 \cdots \text{式 (B)}$$

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%〕であり、 A_M は、前記表層以外の層における遷移金属の含有量〔原子%〕であり、 A_S は、前記表層以外の層におけるケイ素の含有量〔原子%〕であり、 A_N は、前記表層以外の層における窒素の含有量〔原子%〕である。

[0032] (構成 1 0)

透光性基板上に、位相シフト膜パターン、エッチングストッパー膜パターンおよび遮光膜パターンが順に積層した構造を有する位相シフトマスクであって、

前記遮光膜パターンは、単層構造または複数層の積層構造を有し、

前記遮光膜パターンの少なくとも 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、

前記位相シフト膜パターンは、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、窒素および酸素を含有し、酸素の含有量が 3 原子%以上であり、かつ以下の式 (C) の条件を満たす材料で形成されていることを特徴とする位相シフトマスク。

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

$$0.04 \times A_S - 0.06 \times A_M - 0.03 \times A_N + 0.02 \times A_O > 0 \dots \text{式 (C)}$$

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%] であり、 A_M は、前記表層以外の層における遷移金属の含有量 [原子%] であり、 A_S は、前記表層以外の層におけるケイ素の含有量 [原子%] であり、 A_N は、前記表層以外の層における窒素の含有量 [原子%] であり、 A_O は、前記表層以外の層における酸素の含有量 [原子%] である。

[0033] (構成 1 1)

前記位相シフト膜パターンの表層は、前記表層以外の層よりも酸素含有量が多いことを特徴とする構成 8 から 10 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0034] (構成 1 2)

前記エッチングストッパー膜パターンは、クロム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 8 から 1 1 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0035] (構成 1 3)

前記位相シフト膜パターン、エッチングストッパー膜パターンおよび前記遮光膜パターン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 8 から 1 2 のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0036] (構成 1 4)

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、構成 8 から 1 3 のいずれか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

[0037] 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、遮光膜の薄膜化を図ることができ、且つ、A r F 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（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）パターンの線幅が変化する現象が発生することが抑止される。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]本発明の第 1 の実施形態に係るマスクブランクの層構成を示す断面図である。

[図2]単位膜厚当たりの光学濃度が所定値（0. 0 0 5 刻みで、0. 0 6 0 [OD/nm]、～0. 0 8 0 [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

である。

[図3]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。

発明を実施するための形態

[0039] 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。

[0040] 透光性基板上に、透光性基板側から位相シフト膜パターンと遮光膜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A r F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、A r F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。

[0041] 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（位相シフト膜パターンが設けられていない側の主表面）から入射する。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（位相シフト膜パターン）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（遮光膜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。

[0042] 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膜パターンが受けるA r F 露光光の照射量に比べ、遮光膜パターンが受ける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、位相シフト膜パターンが受けるA r F 露光光の積算照射量に比べ、遮光膜パターンが受けるA r F 露光光の積算照射量は大幅に少なくなる。

[0043] このため、透光性基板上に、位相シフト膜パターンと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膜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膜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、遮光膜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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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（具体的には、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（具体的には、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（具体的には、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。

[0047] <第 1 の実施形態>

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、各層ごとに説明する。

[0048] <<透光性基板>>

透光性基板 1 としては、A r F 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、A r F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。

[0049] <<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をパターニングすることにより、位相シフト膜2が残る部分と残らない部分とを形成し、位相シフト膜2が無い部分を透過した光（A r Fエキシマレーザー露光光）に対して、位相シフト膜2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90nm以下であることが好ましい。

[0050] ウェハ上のレジスト膜に対する露光・現像プロセスにNTD（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相対的に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。これは、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。

[0051] この第1の実施形態の位相シフト膜2は、表層と表層以外の層とからなる。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、窒素および酸素を含有し、酸素の含有量が3原子%以上であり、かつ以下の式(A)の条件を満たす材料で形成される。

$$0.04 \times A_s - 0.06 \times A_M > 1 \cdots \text{式 (A)}$$

ただし、 A_M は、前記表層以外の層における遷移金属の含有量[原子%]であり、 A_s は、前記表層以外の層におけるケイ素の含有量[原子%]である。

[0052] 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。このため、上記の式(A)に示す関係のように、薄膜中におけるケイ素の含有量と遷移金属の含有量との間において、遷移金属の含有量を相対的に少なくすることによって、薄膜のArF露光光の照射に対する耐性を高めることができる。

[0053] 位相シフト膜2における表層以外の層は、遷移金属、ケイ素および窒素および酸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）、アルゴン（Ar）、クリプトン（Kr）およびキセノン（Xe）等の貴ガスが含まれてもよい。

[0054] 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2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2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2を形成する材料として望ましい。

[0055] 位相シフト膜2は、エッチングストッパー膜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。

[0056] <<エッチングストッパー膜>>

エッチングストッパー膜3は、遮光膜4に転写パターンを形成するためのドライエッチングの際、遮光膜4及び位相シフト膜2との間でエッチングの進行を停止できるように、遮光膜4及び位相シフト膜2に対してエッチング

選択性を有する、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、前記の元素であるクロム（Cr）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）等の貴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。

[0057] 一方、後述の遮光膜4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微細パターンを形成するときに十分なエッチング選択性が得られるのであれば、エッチングストッパー膜3を、ケイ素および酸素を含有する材料で形成してもよい。この場合のエッチングストッパー膜3を形成する好ましい材料としては、ケイ素および酸素からなる材料や、ケイ素、窒素および酸素からなる材料などが挙げられる。

[0058] 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。

[0059] <<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2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。

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

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。

[0060] 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)等の貴ガスが含まれてもよい。

[0061] 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。

[0062] 一方、遮光膜4には、A r F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、A r F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4を透光性基板1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のが好ましい。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。

[0063] 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4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。

[0064] 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。上層中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。

[0065] 図2は、単位膜厚（1 nm）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、 $\text{Mo} / (\text{Mo} + \text{Si})$ 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。

[0066] また、図2では、 $\text{Mo} / (\text{Mo} + \text{Si})$ 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光に対する耐光性を検証した結果についても○×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。

[0067] 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)]、連続で発振するパルス数：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、 $10 \text{ [kJ/cm}^2\text{]}$ となる。また、ArFエキシマレーザーの照射時、試験用マスクは相対湿度35%RHの大気中に置かれていた。

[0068] 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、ArF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 [nm] 以上であった試験用マスクの薄膜はArF耐光性がないものとし、図2中のその薄膜の $\text{Mo}/(\text{Mo} + \text{Si})$ 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。同様に、線幅の変化量が 10 [nm] 未満であった試験用マスクの薄膜は、ArF耐光性があるものとし、図2中のその薄膜の $\text{Mo}/(\text{Mo} + \text{Si})$ 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。

[0069] 図2における○×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、ArF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、ArF耐光性の有無は、 $\text{Mo}/(\text{Mo} + \text{Si})$ 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ArF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Mのシリサイド系材料（MSi）についても同様の傾向を有することもわかっている。すなわち、図2中の横軸を $\text{M}/(\text{M} + \text{Si})$ 比率としてもほぼ同様の結果となる。

[0070] 図2のグラフにおいて、単位膜厚当たりの光学濃度が 0.070 [OD/nm] 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前述した式（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により、遮光膜4の薄膜化を図ることができる。図2におけるArF耐光性の○×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ArF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、「ArF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。

[0071] 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0.075〔OD/nm〕となるプロット（図2中の「□」のプロット）に基づく近似曲線上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。

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

[0072] 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0.080〔OD/nm〕となるプロット（図2中の「△」のプロット）に基づく近似曲線上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。

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

[0073] 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「 $M / (M + Si)$ 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。

[0074] 遮光膜4は、全体の厚さが50nm以下であることが好ましく、45nm以下であるとより好ましい。また、遮光膜4は、全体の厚さが20nm以上であることが好ましく、25nm以上であるとより好ましい。また、遮光膜4が、透光性基板1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む構成とする場合、上層の厚さは、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、上層の厚さは、10nm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。

[0075] <<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、前記の元素であるクロム(Cr)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)等の貴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。

[0076] 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。

[0077] 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。エッチングストッパー膜3の材料として、前述したハードマスク膜5と同様のクロムを含有する材料が挙げられる。後述の第1の実施形態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。

[0078] また、エッチングストッパー膜3を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。これは、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、 $D_h - 2 \cdot D_s \cdot (V_h/V_s) \geq 2$ [nm]の関係も同時に満たすと好ましい。なお、この場合のエッチングストッパー膜3のパターンニングは、エッチングストッパー膜3のジャストエッチング後、ジャストエッチングに要した時間と同じ時間だけオーバーエッチングを行ってエッチングストッパー膜3のパターン側壁形状の垂直性をより高めている。

[0079] 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、エッチングストッパ

一膜3を形成する材料を、ハードマスク膜5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速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。

[0080] クロム系材料膜においてインジウム（I n）やスズ（S n）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（I n）やスズ（S n）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。

[0081] 以上、第1の実施形態のマスクブランク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：193nm）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。

[0082] 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。

[0083] 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20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20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。

[0084] 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。

[0085] 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4a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。

[0086] 次いで、遮光膜パターン4aをマスクとして、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスを用いたドライエッチングを行うことにより、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。

[0087] 次に、ハードマスク膜パターン 5 a 上に第 2 のレジスト膜を形成し、この第 2 のレジスト膜に対して、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）。

[0088] 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 を同一工程にて形成する（図 3（f）参照）。

[0089] 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 2 0 が得られる（図 3（h）参照）。

[0090] なお、位相シフトマスク 2 0 には、転写パターンが形成されるエリアの外周の領域に、位相シフトマスク 2 0 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、レジストパターン6aの厚さも厚くする必要があるため、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4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。

[0091] なお、図3に示す製造工程では、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4aとエッチングマスク膜パターン3aを形成するプロセスまで第1のレジストパターン6aを残存させる。第1のレジストパターン6aは、少なくともエッチングマスク膜パターン3a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パターン5a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3a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、ハードマスク膜パターン5aは、第1のレジストパターン6a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くなる。

[0092] <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20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20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。

[0093] 露光装置は、ArF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20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、ArF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20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20はArF耐光性が考慮されたものであり、位相シフトマスク20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）パターンの線幅の変化量が許容範囲内に抑制されるものである。

[0094] <第2の実施形態>

次に、本発明に係る第2の実施形態のマスクブランク10について説明をする。第2の実施形態のマスクブランク10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2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。従って、以下では第2の実施形態のマスクブランク10の、主に位相シフト膜2について説明を行う。

[0095] <<位相シフト膜>>

この第2の実施形態の位相シフト膜2は、表層と表層以外の層とからなる。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、窒素および酸素を含有し、酸素の含有量が3原子%以上であり、かつ以下の式(B)の条件を満たす材料で形成される。

$$0.04 \times A_S - 0.06 \times A_M - 0.03 \times A_N > -0.1 \cdots \text{式(B)}$$

ただし、 A_M は、前記表層以外の層における遷移金属の含有量[原子%]であり、 A_S は、前記表層以外の層におけるケイ素の含有量[原子%]であり、 A_N は、前記表層以外の層における窒素の含有量[原子%]である。

[0096] 遷移金属(M)、ケイ素(Si)、窒素(N)および酸素(O)を含有する薄膜(位相シフト膜2)は、内部で種々の結合状態をとり得る。それらの中で、M-N結合は比較的不安定な結合状態である。M-N結合を取っている遷移金属Mは、ArF露光光の照射を受けることによって、遷移金属Mは励起して窒素との結合を断ち切り、オゾンと結合して遷移金属の酸化物となる。上記のとおり、遷移金属の酸化物は、薄膜表層の変質層の形成を促進してしまう。この点を考慮すると、位相シフト膜2中におけるケイ素の含有量、遷移金属の含有量、および窒素の含有量は、式(B)に示すような関係を満たすことが好ましい。位相シフト膜2が上記の式(B)に示す関係を満たすことによって、薄膜のArF露光光の照射に対する耐性を高めることができる。

[0097] なお、位相シフト膜2に関するその他の事項については、第1の実施形態における位相シフト膜2の場合と同様である。また、本実施形態のマスクブランク10から、位相シフトマスク20を作製する工程や、当該位相シフトマスク20を使用しての半導体デバイスの製造方法についても第1の実施形態と同様であるため、ここでの説明を省略する。

[0098] <第3の実施形態>

次に、本発明に係る第3の実施形態のマスクブランク10について説明をする。第3の実施形態のマスクブランク10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 2 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 2 について説明を行う。

[0099] <<位相シフト膜>>

この第 3 の実施形態の位相シフト膜 2 は、表層と表層以外の層とからなる。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、窒素および酸素を含有し、酸素の含有量が 3 原子%以上であり、かつ以下の式 (C) の条件を満たす材料で形成される。

$$0.04 \times A_s - 0.06 \times A_M - 0.03 \times A_N + 0.02 \times A_O > 0 \cdots$$

・式 (C)

ただし、 A_M は、前記表層以外の層における遷移金属の含有量 [原子%] であり、 A_s は、前記表層以外の層におけるケイ素の含有量 [原子%] であり、 A_N は、前記表層以外の層における窒素の含有量 [原子%] であり、 A_O は、前記表層以外の層における酸素の含有量 [原子%] である。

[0100] 遷移金属 (M)、ケイ素 (Si)、窒素 (N) および酸素 (O) を含有する薄膜 (位相シフト膜 2) は、内部で種々の結合状態をとり得る。それらの中で、M-N 結合は比較的不安定な結合状態である。M-N 結合を取っている遷移金属 M は、ArF 露光光の照射を受けることによって、遷移金属 M は励起して窒素との結合を断ち切り、オゾンと結合して遷移金属の酸化物となる。上記のとおり、遷移金属の酸化物は、薄膜の表層に変質層が形成されるのを促進してしまう。また、遷移金属の酸化物が薄膜の表層に変質層が形成されるのを促進することから、薄膜中の酸素の含有量も ArF 露光光の耐光性に影響する。この点を考慮すると、位相シフト膜 2 中におけるケイ素の含有量、遷移金属の含有量、窒素の含有量および酸素の含有量は、式 (C) に示すような関係を満たすことが好ましい。位相シフト膜 2 が上記の式 (C) に示す関係を満たすことによって、薄膜の ArF 露光光の照射に対する耐性

を高めることができる。

- [0101] なお、位相シフト膜2に関するその他の事項については、第1の実施形態における位相シフト膜2の場合と同様である。また、本実施形態のマスクブランク10から、位相シフトマスク20を作製する工程や、当該位相シフトマスク20を使用しての半導体デバイスの製造方法についても第1の実施形態と同様であるため、ここでの説明を省略する。

実施例

- [0102] 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152mm×約152mmで、厚さが約6.35mmの合成石英ガラスからなる透光性基板1を準備した。この透光性基板1は、端面及び主表面を所定の表面粗さに研磨され、その後、所定の洗浄処理および乾燥処理を施されたものであった。

- [0103] 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、透光性基板1上に、モリブデン、ケイ素、酸素および窒素からなる位相シフト膜2（MoSiON膜 Mo：8.1原子％，Si：41.2原子％，O：16.8原子％，N：33.9原子％）を73nmの膜厚で形成した。

- [0104] この位相シフト膜2の組成を上記の式（A）の左辺に代入して計算してみたところ、1.16であり、1よりも大きいという結果となった。このことから、この位相シフト膜2が式（A）の条件を満たしていることが確認できた。同様に、位相シフト膜2の組成を式（B）の左辺に代入して計算してみたところ、0.15であり、-0.1よりも大きいという結果となった。このことから、この位相シフト膜2が式（B）の条件も満たしていることが確

認できた。同様に、位相シフト膜2の組成を式(C)の左辺に代入して計算してみたところ、0.48であり、0よりも大きいという結果となった。このことから、この位相シフト膜2が式(C)の条件も満たしていることが確認できた。

[0105] 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、フラッシュランプ照射によるアニール処理を行った。具体的には、チャンバー内を酸素(O_2)及び窒素(N_2)の混合ガス雰囲気(ガス流量比 $O_2 : N_2 = 30 : 70$)として、エネルギー密度 $10 J/cm^2$ のフラッシュランプ光を $MoSiON$ 膜に照射した。このとき、フラッシュランプ光の照射時間を $5 ms$ 、基板加熱温度を $300^\circ C$ とした。フラッシュランプ照射後の位相シフト膜2をSTEM (Scanning Transmission Electron Microscope) とEDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) で分析したところ、位相シフト膜2の表面から約 $2 nm$ 程度の厚さで酸化層が形成されていることが確認された。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 ($193 nm$) における透過率と位相差を測定したところ、透過率が 6.1% 、位相差が 176.8 度であった。

[0106] 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(N_2)、二酸化炭素(CO_2)、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 : 48.9 原子%, O : 26.4 原子%, C : 10.6 原子%, N : 14.1 原子%)を $5 nm$ 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、他の膜についても同様である。

[0107] 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 = 21 原子% : 79 原子%)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：20.3原子％，Si：79.7原子％）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＝4原子％：96原子％）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：2.6原子％，Si：57.1原子％，O：15.9原子％，N：24.4原子％）を10nmの膜厚で形成した。遮光膜4の合計膜厚は25nmとした。

[0108] 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、3.0以上であることが確認できた。

[0109] 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膜 Cr：48.9原子％，O：26.4原子％，C：10.6原子％，N：14.1原子％）を15nm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。

[0110] [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80nm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）6a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（132mm×104mmの内側領域）に位相シフト膜2に形成すべきDRAM 132nm世代の転写パターン（線幅40nmのSRAF（Sub Resolution Assist Features）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。

[0111] 次に、第1のレジストパターン6a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）5aを形成した（図3（b）参照）。その後、第1のレジストパターン6aを除去した。

[0112] 次に、ハードマスク膜パターン5aをマスクとし、フッ素系ガス（ CF_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）4aを形成した（図3（c）参照）。

[0113] 次に、遮光膜パターン4a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）3aを形成した（図3（d）参照）。なお、このドライエッチングでは、エッチング時間をエッチングストッパー膜3のジャストエッチング時間の2倍の時間とした（100%オーバーエッチング）。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5aも表面からエッチングされてしまったが、5nm程度の厚さで残すことができた。

[0114] 次に、スピン塗布法によってハードマスク膜パターン5a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80nm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）7b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。

[0115] 次に、第2のレジストパターン7b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）5bを形成した（図3（e）参照）。その後、第2のレジストパターン7bを除去した。

[0116] 次に、エッチングストッパー膜パターン3aをマスクとし、フッ素系ガスを含むエッチングガス（ $\text{SF}_6 + \text{He}$ ）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）2aを形成した。また、ハードマスク膜パターン5b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）4bも同時に形成した（図3（f）参照）。

[0117] 次に、遮光膜パターン4b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）3b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5b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20が得られた（図3（g）参照）。

[0118] [ArF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20に対し、ArF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20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2a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2aとエッチングストッパー膜パターン3bと遮光膜パターン4bが積層している箇所に対し、透光性基板1側からArF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。

[0119] 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)]、連続で発振するパルス数：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20は相対湿度35%RHの大気中に置かれた。

[0120] 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2aのパターン幅と、遮光膜パターン4b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2aの線幅の変化量は2.8nm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4bの線幅の変化量も3.9nmであり、A r F耐光性が十分に高いことが確認できた。

[0121] [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20に対し、A I M S (Aerial Image Metrology System) 193 (C a r l Z e i s s社製)を用いて、波長193nmの露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、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20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

一膜パターン 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。

[0122] <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を用い、アルゴン (Ar)、酸素 (O_2)、窒素 (N_2)、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、酸素および窒素からなる位相シフト膜 2 (MoSiON 膜 Mo : 3.2 原子%, Si : 49.1 原子%, O : 8.9 原子%, N : 38.8 原子%) を 71 nm の膜厚で形成した。

[0123] この位相シフト膜 2 の組成を上記の式 (A) の左辺に代入して計算してみたところ、1.77 であり、1 よりも大きいという結果となった。このことから、この位相シフト膜 2 が式 (A) の条件を満たしていることが確認できた。同様に、位相シフト膜 2 の組成を式 (B) の左辺に代入して計算してみたところ、0.61 であり、-0.1 よりも大きいという結果となった。このことから、この位相シフト膜 2 が式 (B) の条件も満たしていることが確認できた。同様に、位相シフト膜 2 の組成を式 (C) の左辺に代入して計算してみたところ、0.79 であり、0 よりも大きいという結果となった。このことから、この位相シフト膜 2 が式 (C) の条件も満たしていることが確認できた。

[0124] 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、フラッシュランプ照射によるアニール処理を行った。具体的には、チャンバー内を酸素 (O_2) 及び窒素 (N_2) の混合ガス雰囲気 (ガス流量比 $O_2 : N_2 = 30 : 70$) として、エネルギー密度 10 J/cm^2 のフラッシュランプ光を MoSiON 膜に照射した。このとき、フラッシュランプ光の照射時間を 5 m

s e c、基板加熱温度を300℃とした。フラッシュランプ照射後の位相シフト膜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2nm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、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6.2%、位相差が177.3度であった。

[0125] 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. Woollam社製 M-2000D)を用いて波長193nmの光に対する光学濃度(OD)を測定しており、3.0以上であることが確認できている。

[0126] [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。

[0127] [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2aの線幅の変化量は2.7nm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4bの線幅の変化量も3.9nmであり、ArF耐光性が十分に高いことが確認できた。

[0128] [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20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。

[0129] <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、透光性基板1上に、モリブデン、ケイ素、酸素および窒素からなる位相シフト膜2(MoSiON膜 Mo:6.8原子%, Si:45.9原子%, O:3.6原子%, N:43.7原子%)を70nmの膜厚で形成した。

[0130] この位相シフト膜2の組成を上記の式(A)の左辺に代入して計算してみたところ、1.43であり、1よりも大きいという結果となった。このことから、この位相シフト膜2が式(A)の条件を満たしていることが確認できた。同様に、位相シフト膜2の組成を式(B)の左辺に代入して計算してみたところ、0.12であり、-0.1よりも大きいという結果となった。このことから、この位相シフト膜2が式(B)の条件も満たしていることが確認できた。同様に、位相シフト膜2の組成を式(C)の左辺に代入して計算してみたところ、0.19であり、0よりも大きいという結果となった。こ

のことから、この位相シフト膜2が式(C)の条件も満たしていることが確認できた。

[0131] 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、フラッシュランプ照射によるアニール処理を行った。具体的には、チャンバー内を酸素(O_2)及び窒素(N_2)の混合ガス雰囲気(ガス流量比 $O_2 : N_2 = 30 : 70$)として、エネルギー密度 $10 J/cm^2$ のフラッシュランプ光を $MoSiON$ 膜に照射した。このとき、フラッシュランプ光の照射時間を $5 msec$ 、基板加熱温度を $300^\circ C$ とした。フラッシュランプ照射後の位相シフト膜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 $2 nm$ 程度の厚さで酸化層が形成されていることが確認された。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($193 nm$)における透過率と位相差を測定したところ、透過率が 6.1% 、位相差が 177.7 度であった。

[0132] 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3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. Woollam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、 3.0 以上であることが確認できている。

[0133] [位相シフトマスクの製造]

実施例3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3の位相シフトマスク20を作製した。

[0134] [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2aの線幅の変化量は

2. 4 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、A r F 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 4 b 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。

[0135] [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 3 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 1 9 3 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 2 0 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。

符号の説明

- [0136] 1 . . . 透光性基板
2 . . . 位相シフト膜
2 a . . . 位相シフト膜パターン
3 . . . エッチングストッパー膜
3 a, 3 b . . . エッチングストッパー膜パターン
4 . . . 遮光膜
4 a, 4 b . . . 遮光膜パターン
5 . . . ハードマスク膜
5 a, 5 b . . . ハードマスク膜パターン
6 a . . . 第 1 のレジストパターン

7 b . . . 第2のレジストパターン

1 0 . . . マスクブランク

2 0 . . . 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、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、

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、窒素および酸素を含有し、酸素の含有量が3原子%以上であり、かつ以下の式(A)の条件を満たす材料で形成されていることを特徴とするマスクブランク。

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

$$0.04 \times A_S - 0.06 \times A_M > 1 \dots \text{式(A)}$$

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%]であり、 A_M は、前記表層以外の層における遷移金属の含有量[原子%]であり、 A_S は、前記表層以外の層におけるケイ素の含有量[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構造を有するマスクブランクであって、

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

れかによって形成され、

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、窒素および酸素を含有し、酸素の含有量が3原子%以上であり、かつ以下の式（B）の条件を満たす材料で形成されていることを特徴とするマスクブランク。

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

$$0.04 \times A_S - 0.06 \times A_M - 0.03 \times A_N > -0.1 \dots \text{式（B）}$$

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%〕であり、 A_M は、前記表層以外の層における遷移金属の含有量〔原子%〕であり、 A_S は、前記表層以外の層におけるケイ素の含有量〔原子%〕であり、 A_N は、前記表層以外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、

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、窒素および酸素を含有し、酸素の含有量が3原子%以上であり、かつ以下の式（C）の条件を満たす材料で形成されていることを特徴とするマスクブランク。

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

$$0.04 \times A_S - 0.06 \times A_M - 0.03 \times A_N + 0.02 \times A_O > 0 \dots \text{式 (C)}$$

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%〕であり、 A_M は、前記表層以外の層における遷移金属の含有量〔原子%〕であり、 A_S は、前記表層以外の層におけるケイ素の含有量〔原子%〕であり、 A_N は、前記表層以外の層における窒素の含有量〔原子%〕であり、 A_O は、前記表層以外の層における酸素の含有量〔原子%〕である。

[請求項4] 前記位相シフト膜の表層は、前記表層以外の層よりも酸素含有量が多い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いることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のマスクブランク。

[請求項6] 前記位相シフト膜、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] 透光性基板上に、位相シフト膜パターン、エッチングストッパー膜パターンおよび遮光膜パターンが順に積層した構造を有する位相シフ

トマスクであって、

前記遮光膜パターンは、単層構造または複数層の積層構造を有し、

前記遮光膜パターンの少なくとも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、

前記位相シフト膜パターンは、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、窒素および酸素を含有し、酸素の含有量が3原子%以上であり、かつ以下の式(A)の条件を満たす材料で形成されていることを特徴とする位相シフトマスク。

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

$$0.04 \times A_S - 0.06 \times A_M > 1 \dots \text{式(A)}$$

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%]であり、 A_M は、前記表層以外の層における遷移金属の含有量[原子%]であり、 A_S は、前記表層以外の層におけるケイ素の含有量[原子%]である。

[請求項9]

透光性基板上に、位相シフト膜パターン、エッチングストッパー膜パターンおよび遮光膜パターンが順に積層した構造を有する位相シフトマスクであって、

前記遮光膜パターンは、単層構造または複数層の積層構造を有し、

前記遮光膜パターンの少なくとも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、

前記位相シフト膜パターンは、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、窒素および酸素を含有し、
酸素の含有量が3原子%以上であり、かつ以下の式（B）の条件を満たす材料で形成されていることを特徴とする位相シフトマスク。

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

$$0.04 \times A_S - 0.06 \times A_M - 0.03 \times A_N > -0.1 \dots \text{式（B）}$$

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%〕であり、 A_M は、前記表層以外の層における遷移金属の含有量〔原子%〕であり、 A_S は、前記表層以外の層におけるケイ素の含有量〔原子%〕であり、 A_N は、前記表層以外の層における窒素の含有量〔原子%〕である。

[請求項10]

透光性基板上に、位相シフト膜パターン、エッチングストッパー膜パターンおよび遮光膜パターンが順に積層した構造を有する位相シフトマスクであって、

前記遮光膜パターンは、単層構造または複数層の積層構造を有し、
前記遮光膜パターンの少なくとも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、

前記位相シフト膜パターンは、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、窒素および酸素を含有し、
酸素の含有量が3原子%以上であり、かつ以下の式（C）の条件を満たす材料で形成されていることを特徴とする位相シフトマスク。

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

$$0.04 \times A_S - 0.06 \times A_M - 0.03 \times A_N + 0.02 \times A_O > 0 \dots \text{式 (C)}$$

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%〕であり、 A_M は、前記表層以外の層における遷移金属の含有量〔原子%〕であり、 A_S は、前記表層以外の層におけるケイ素の含有量〔原子%〕であり、 A_N は、前記表層以外の層における窒素の含有量〔原子%〕であり、 A_O は、前記表層以外の層における酸素の含有量〔原子%〕である。

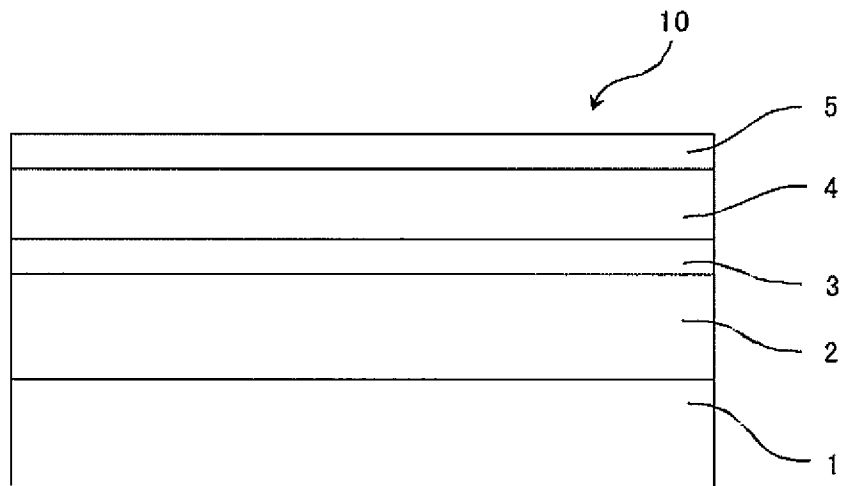
[請求項11] 前記位相シフト膜パターンの表層は、前記表層以外の層よりも酸素含有量が多いことを特徴とする請求項8から10のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[請求項12] 前記エッチングストッパー膜パターンは、クロム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8から11のいずれかに記載の位相シフトマスク。

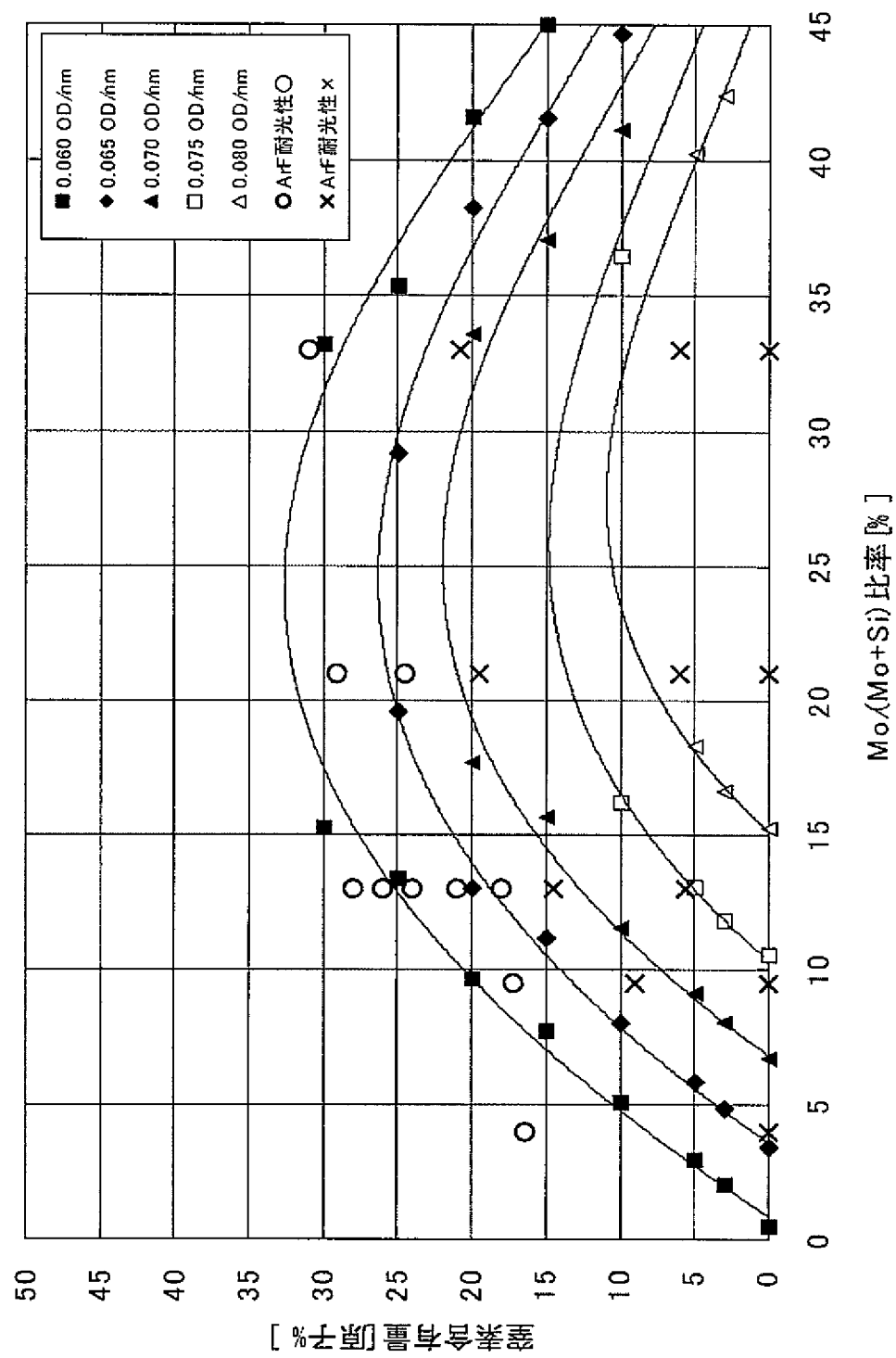
[請求項13] 前記位相シフト膜パターン、エッチングストッパー膜パターンおよび前記遮光膜パターンの積層構造におけるArFエキシマレーザー光に対する光学濃度が2.7以上であることを特徴とする請求項8から12のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[請求項14] 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、請求項8から13のいずれか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。

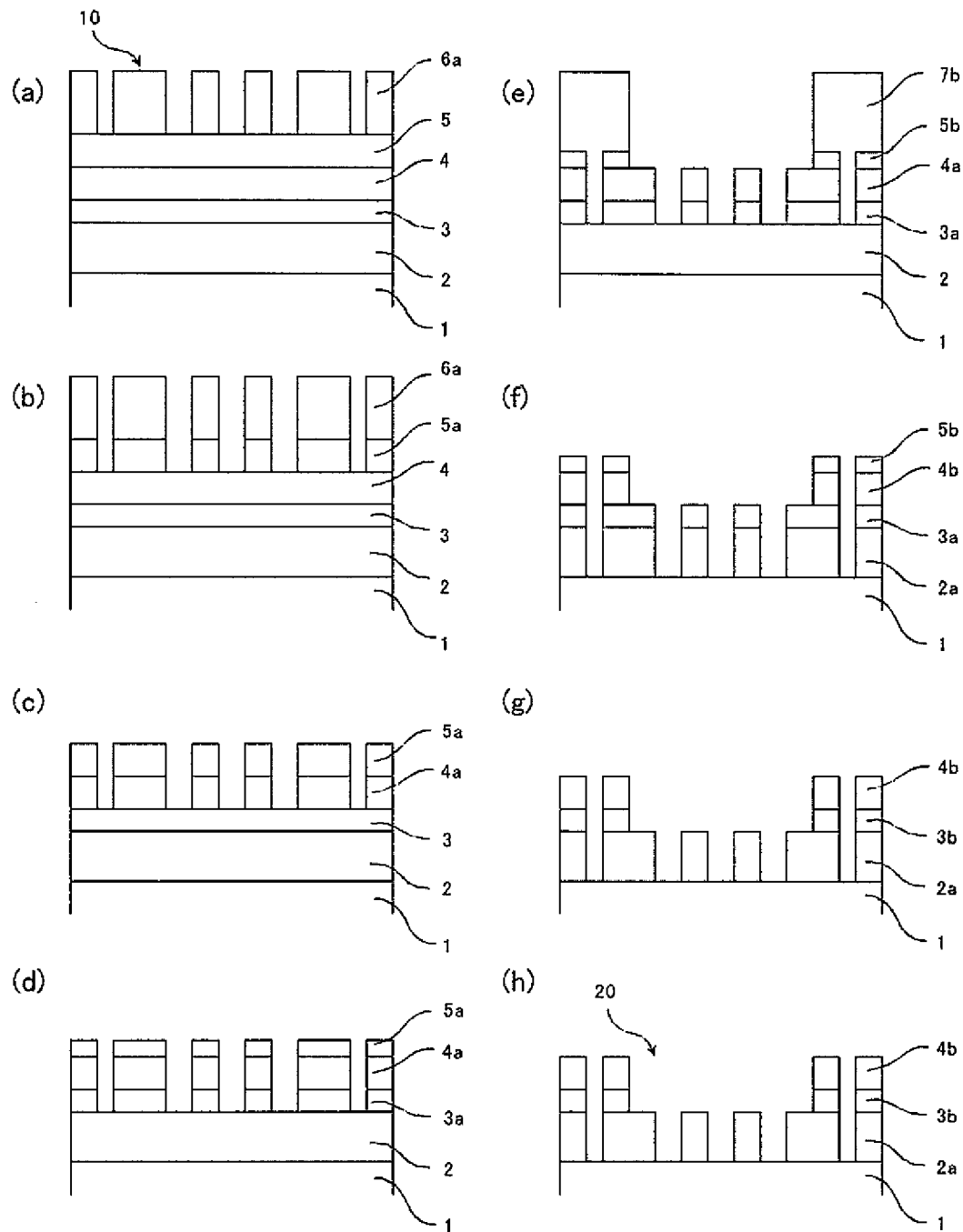
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/076402

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F1/32(2012.01)i, G03F1/58(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)

G03F1/00-1/86

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	WO 2009/123172 A1 (Hoya Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), paragraphs [0054] to [0055] & JP 2013-231998 A & US 2011/0305978 A1 paragraphs [0107] to [0109] & KR 10-2010-0134074 A & TW 201001060 A	1-14
Y	WO 2014/112457 A1 (Hoya Corp.), 24 July 2014 (24.07.2014), paragraph [0076] & JP 2014-137388 A & US 2015/0338731 A1 paragraph [0096] & CN 104903792 A & KR 10-2015-0107787 A & TW 201435477 A	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 November 2016 (09.11.16)

Date of mailing of the international search report
22 November 2016 (22.11.16)

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/JP2016/076402

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-241065 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), paragraphs [0111] to [0113] & US 2007/0212618 A1 paragraphs [0139] to [0141] & EP 1832925 A2 & KR 10-2007-0092683 A & CN 101261440 A & TW 00I442170 B	6, 13
Y	JP 2012-113297 A (Hoya Corp.), 14 June 2012 (14.06.2012), paragraphs [0050] to [0054] & US 2012/0115075 A1 paragraphs [0084] to [0088] & KR 10-2012-0069547 A & TW 201237547 A	1-14
P, A	WO 2015/141078 A1 (Hoya Corp.), 24 September 2015 (24.09.2015), paragraph [0024] & JP 2016-21075 A & TW 201537281 A & KR 10-2016-0096727 A	1-14

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

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. G03F1/00-1/86

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
Y	WO 2009/123172 A1 (HOYA株式会社) 2009.10.08, [0054]-[0055]段落 & JP 2013-231998 A & US 2011/0305978 A1, [0107]-[0109]段落 & KR 10-2010-0134074 A & TW 201001060 A	1-14
Y	WO 2014/112457 A1 (HOYA株式会社) 2014.07.24, [0076]段落 & JP 2014-137388 A & US 2015/0338731 A1, [0096]段落 & CN 104903792 A & KR 10-2015-0107787 A & TW 201435477 A	1-14

☒ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

09.11.2016

国際調査報告の発送日

22.11.2016

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）

松岡 智也

2 G

3 1 0 7

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
Y	JP 2007-241065 A (信越化学工業株式会社) 2007. 09. 20, [O 1 1 1] -[O 1 1 3]段落 & US 2007/0212618 A1, [0139]-[0141]段落 & EP 1832925 A2 & KR 10-2007-0092683 A & CN 101261440 A & TW 00I442170 B	6, 13
Y	JP 2012-113297 A (HOYA株式会社) 2012. 06. 14, [O 0 5 0]-[O 0 5 4]段落 & US 2012/0115075 A1, [0084]-[0088]段落 & KR 10-2012-0069547 A & TW 201237547 A	1-14
P, A	WO 2015/141078 A1 (HOYA株式会社) 2015. 09. 24, [O 0 2 4]段 落 & JP 2016-21075 A & TW 201537281 A & KR 10-2016-0096727 A	1-14