

明 細 書

発明の名称：

マスクブランク、転写用マスク、及び半導体デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、マスクブランク、転写用マスク、及びこの転写用マスクを用いる半導体デバイスの製造方法に関するものである。本発明は、特に、波長200nm以下の短波長光を露光光として用いる場合に好適なマスクブランク、転写用マスク、及び半導体デバイスの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 一般に、半導体デバイスの製造工程では、フォトリソグラフィー法を用いて微細パターンの形成が行われている。また、この微細パターンの形成には通常何枚もの転写用マスク（フォトマスク）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] この転写用マスクは同じ微細パターンを大量に転写するための原版となるため、転写用マスク上に形成されたパターンの寸法精度は、この転写用マスクを用いて作製される微細パターンの寸法精度に直接影響する。近年、半導体デバイスのパターンの微細化が著しく進んできており、それに応じて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、そのパターン精度もより高いものが要求されている。他方、転写用マスクの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波長の短波長化が進んでいる。具体的には、半導体デバイス製造の際の露光光源としては、近年ではKrFエキシマレーザー（波長248nm）から、ArFエキシマレーザー（波長193nm）へと短波長化が進んでいる。

[0004] また、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有するバイナリマスクのほかに、位相シフトマス

クが知られている。この位相シフトマスクには、様々なタイプが知られているが、その中の一つとして、ホール、ドット等の高解像パターンの転写に適した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、透明基板上に、所定の位相シフト量（通常約180度）を有し、かつ、所定の透過率（通常1～20%程度）を有する光半透過膜パターンが形成されたものであり、光半透過膜（位相シフト膜）が単層で形成されているものや多層で形成されているものがある。

[0005] ハーフトーン型位相シフトマスクの位相シフト膜には、例えばモリブデンシリサイド（MoSi）等の遷移金属シリサイド系の材料が広く用いられている。しかし、特許文献1にも開示されているとおり、MoSi系膜は、ArFエキシマレーザー（波長193nm）の露光光に対する耐性（いわゆるArF耐光性）が低いということが近年判明している。すなわち、MoSi等の遷移金属シリサイド系材料を用いた位相シフトマスクの場合、露光光源のArFエキシマレーザー照射により、透過率や位相差の変化が起こり、さらに線幅が変化する（太る）という現象が発生している。

また、特許文献2、特許文献3等には、位相シフト膜を形成する材料として、SiNxの位相シフト膜が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-217514号公報

特許文献2：特開平8-220731号公報

特許文献3：特開2014-137388号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記特許文献3では、MoSi系膜のArF耐光性が低いのは、膜中の遷移金属（Mo）がArFエキシマレーザーの照射によって光励起して不安定化することがその原因にあるとしている。この特許文献3では、位相シフト

膜を形成する材料に遷移金属を含有しない材料であるS i N xを適用している。

[0008] このように、位相シフト膜の材料として遷移金属を含有しないS i N x系材料を用いることで、A r F耐光性を改善することは確かに可能である。ところで、従来は、転写用マスクに生じたヘイズを除去するためのマスク洗浄回数がマスク寿命を決定していた。しかし、近年のヘイズ抑制のための改善によってマスク洗浄回数が低減し、また転写用マスクの製造コストの高騰化の影響もあって、転写用マスクの繰返し使用期間が延び、その分累積露光時間も大幅に延びた。このため、特にA r Fエキシマレーザーなどの短波長光に対する耐光性の問題がより重要な問題として顕在化してきた。このような背景から、位相シフトマスクを含む転写用マスクのさらなる長寿命化が望まれている。

[0009] 本発明は、上記従来の課題を解決するためになされたものであり、その目的は、第1に、波長200nm以下の露光光に対する耐光性を大幅に改善したマスクブランクを提供することである。

本発明の目的は、第2に、このマスクブランクを用いることにより、波長200nm以下の露光光に対する耐光性を大幅に改善し、長期間使用しても品質の安定した転写用マスクを提供することである。

本発明の目的は、第3に、この転写用マスクを用いて、半導体基板上のレジスト膜に高精度のパターン転写を行うことが可能な半導体デバイスの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、以上の課題を解決するため、透光性基板上に転写パターンを形成するための薄膜を備えたマスクブランクであって、この薄膜を形成する材料として、遷移金属を含まない、ケイ素及び窒素を含有する材料を検討するとともに、特にこの薄膜を構成するケイ素と窒素の結合状態に着目し、鋭意研究を続けた結果、本発明を完成したものである。

すなわち、上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

[0011] (構成1)

透光性基板上に、転写パターンを形成するための薄膜を備えたマスクブランクであって、前記薄膜は、ケイ素と窒素とからなる材料、または半金属元素および非金属元素から選ばれる1以上の元素とケイ素と窒素とからなる材料で形成され、前記薄膜に対して、二次イオン質量分析法による分析を行ってケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布を取得した時、前記薄膜の前記透光性基板との界面の近傍領域と前記薄膜の前記透光性基板とは反対側の表層領域を除いた内部領域における透光性基板側に向かう方向での深さ [nm] に対するケイ素の二次イオン強度 [Counts/sec] の傾きが、 $150 \text{ [(Counts/sec)/nm]}$ 未満であることを特徴とするマスクブランク。

[0012] (構成2)

前記表層領域は、前記薄膜における前記透光性基板とは反対側の表面から前記透光性基板側に向かって10nmの深さまでの範囲にわたる領域であることを特徴とする構成1に記載のマスクブランク。

(構成3)

前記近傍領域は、前記透光性基板との界面から前記表層領域側に向かって10nmの深さまでの範囲にわたる領域であることを特徴とする構成1又は2に記載のマスクブランク。

[0013] (構成4)

前記ケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布は、一次イオン種が Cs^+ 、一次加速電圧が2.0kV、一次イオンの照射領域を一辺が $120\mu\text{m}$ である四角形の内側領域とした測定条件で取得されるものであることを特徴とする構成1乃至3のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成5)

前記表層領域は、前記薄膜の表層領域を除いた領域よりも酸素含有量が多いことを特徴とする構成1乃至4のいずれかに記載のマスクブランク。

[0014] (構成6)

前記薄膜は、ケイ素、窒素および非金属元素からなる材料で形成されていることを特徴とする構成 1 乃至 5 のいずれかに記載のマスクブランク。

(構成 7)

前記薄膜における窒素含有量が 50 原子%以上であることを特徴とする構成 6 に記載のマスクブランク。

[0015] (構成 8)

前記薄膜は、ArFエキシマレーザー（波長 193 nm）の露光光を 1% 以上の透過率で透過させる機能と、前記薄膜を透過した前記露光光に対して前記薄膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した前記露光光との間で 150 度以上 190 度以下の位相差を生じさせる機能とを有する位相シフト膜であることを特徴とする構成 1 乃至 7 のいずれかに記載のマスクブランク。

[0016] (構成 9)

前記位相シフト膜上に、遮光膜を備えることを特徴とする構成 8 に記載のマスクブランク。

(構成 10)

前記遮光膜は、クロムを含有する材料からなることを特徴とする構成 9 に記載のマスクブランク。

[0017] (構成 11)

構成 1 乃至 8 のいずれかに記載のマスクブランクの前記薄膜に転写パターンが設けられていることを特徴とする転写用マスク。

(構成 12)

構成 9 又は 10 に記載のマスクブランクの前記位相シフト膜に転写パターンが設けられ、前記遮光膜に遮光帯を含むパターンが設けられていることを特徴とする転写用マスク。

[0018] (構成 13)

構成 11 又は 12 に記載の転写用マスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、波長200nm以下の露光光に対する耐光性を大幅に改善したマスクブランクを提供することができる。

また、このマスクブランクを用いることにより、波長200nm以下の露光光に対する耐光性を大幅に改善し、長期間使用しても品質の安定した転写用マスクを提供することができる。

さらに、この転写用マスクを用いて、半導体基板上のレジスト膜にパターン転写を行うことにより、パターン精度の優れたデバイスパターンが形成された高品質の半導体デバイスを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明に係るマスクブランクの一実施形態の断面概略図である。

[図2]本発明に係る転写用マスクの一実施形態の断面概略図である。

[図3]本発明に係るマスクブランクを用いた転写用マスクの製造工程を示す断面概略図である。

[図4]本発明の実施例1および実施例2のマスクブランクの薄膜（位相シフト膜）に対し、二次イオン質量分析法による分析を行って得られたケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布を示す図である。

[図5]本発明の実施例1のマスクブランクの薄膜（位相シフト膜）の内部領域における膜表面からの深さに対するケイ素の二次イオン強度の分布を示す図である。

[図6]本発明の実施例2のマスクブランクの薄膜（位相シフト膜）の内部領域における膜表面からの深さに対するケイ素の二次イオン強度の分布を示す図である。

[図7]比較例のマスクブランクの薄膜（位相シフト膜）の内部領域における膜表面からの深さに対するケイ素の二次イオン強度の分布を示す図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明を実施するための形態について図面を参照しながら詳述する。

本発明者らは、転写パターンを形成するための薄膜を形成する材料として、遷移金属を含まない、ケイ素及び窒素を含有する材料（以下、SiN系材料ということもある。）を検討するとともに、特にこの薄膜を構成するケイ素と窒素の結合状態を分析することにも着目して検討した。その結果、本発明者らは、上記課題を解決するためには、ケイ素と窒素とからなる材料、または半金属元素および非金属元素から選ばれる1以上の元素とケイ素と窒素とからなる材料で形成された薄膜に対して、二次イオン質量分析法による分析を行ってケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布を取得した時、この薄膜の透光性基板との界面の近傍領域とこの薄膜の透光性基板とは反対側の表層領域を除いた内部領域における透光性基板側に向かう方向での深さ [nm] に対するケイ素の二次イオン強度 [Counts/sec] の傾きが、 $150 \text{ [(Counts/sec)/nm]}$ 未満であることが良いとの結論に至り、本発明を完成するに至ったものである。

[0022] 以下、実施形態に基づいて本発明を詳細に説明する。

本発明に係るマスクブランクは、透光性基板上に、転写パターンを形成するためのSiN系材料からなる薄膜を備えたマスクブランクであって、位相シフトマスクブランク、バイナリマスクブランク、その他の各種マスクを作製するためのマスクブランクに適用されるものである。特に、本発明の効果、すなわちArFエキシマレーザー等の短波長の露光光に対する耐光性の大幅な改善効果が十分発揮される点で、位相シフトマスクブランクに好ましく適用される。そこで、以下では、本発明を位相シフトマスクブランクに適用した場合について説明するが、上記のとおり、本発明はこれに限定されるものではない。

[0023] 図1は、本発明に係るマスクブランクの一実施形態を示す断面概略図である。

図1に示されるとおり、本発明の一実施形態に係るマスクブランク10は、透光性基板1上に、転写パターンを形成するための薄膜である位相シフト膜2、遮光帯パターンなどを形成するための遮光膜3およびハードマスク膜

4がこの順に積層した構造を備える位相シフトマスクブランクである。

[0024] ここで、上記マスクブランク10における透光性基板1としては、半導体デバイス製造用の転写用マスクに用いられる基板であれば特に限定されない。透光性基板は、半導体デバイス製造の際の半導体基板上へのパターン露光転写に使用する露光波長に対して透明性を有するものであれば特に制限されず、合成石英基板や、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）が用いられる。これらの中でも合成石英基板は、微細パターン形成に有効なArFエキシマレーザー（波長193nm）又はそれよりも短波長の領域で透明性が高いので、特に好ましく用いられる。

[0025] 本発明において、上記位相シフト膜2は、遷移金属を含まない、ケイ素及び窒素を含有する材料で形成される。具体的には、位相シフト膜2は、例えば、ケイ素と窒素とからなる材料、または半金属元素および非金属元素から選ばれる1以上の元素とケイ素と窒素とからなる材料で形成されることが好ましい。

[0026] この位相シフト膜2は、ケイ素と窒素に加え、半金属元素を含有してもよい。この場合の半金属元素として、例えば、ホウ素、ゲルマニウム、アンチモン及びテルルから選ばれる1以上の元素を含有させると、スパッタリングターゲットとして用いるケイ素の導電性を高めることが期待できるため好ましい。

[0027] また、この位相シフト膜2は、ケイ素と窒素に加え、非金属元素を含有してもよい。この場合の非金属元素は、狭義の非金属元素（炭素、水素、酸素、リン、硫黄、セレンなど）、ハロゲン（フッ素など）、および希ガス（ヘリウム、アルゴン、クリプトン、キセノンなど）を含むものをいう。このような非金属元素を適宜選択して含有させることにより、位相シフト膜2の光学特性、膜応力、プラズマエッチングレート等を調節することが可能である。

[0028] 本発明においては、この位相シフト膜2における窒素含有量は、50原子

%以上であることが好ましい。窒素含有量が少ないS i N系材料の薄膜は例えばA r Fエキシマレーザーの露光光（以下、A r F露光光という場合がある。）に対する屈折率 n が小さく、その消衰係数 k が大きい。また、S i N系材料の薄膜は、窒素含有量が多くなるにつれてその屈折率 n が大きくなっていくとともに、その消衰係数 k が小さくなっていく傾向がある。窒素含有量が少ないS i N系材料で位相シフト膜2を形成しようとする、屈折率 n が小さい材料であるため、所定の位相差を確保するためには位相シフト膜2の膜厚を大幅に厚くする必要が生じる。さらに、窒素含有量が少ないS i N系材料は消衰係数 k が大きい、そのような大幅に厚い膜厚で位相シフト膜2を形成すると透過率が低すぎて位相シフト効果が生じにくくなる。

[0029] 窒素含有量が少ないS i N系材料に酸素を含有させることで同じ膜厚でも透過率を上げることができる。しかし、窒素含有量が少ないS i N系材料に酸素を含有させると、その材料の消衰係数 k は窒素を含有させる場合に比べて大きく下がるが、屈折率 n は窒素を含有させる場合に比べるとあまり上がらない。このため、S i N系材料に窒素を多く含有させた材料で所定の透過率と所定の位相差を有する位相シフト膜2を形成した方が、膜厚を薄くすることができる。特に、A r F露光光に対する透過率が例えば10%以上の位相シフト膜2をS i N系材料で形成する場合、窒素含有量を50原子%以上にする、より薄い膜厚で所定の透過率と位相差を確保することができる。

[0030] また、窒素含有量が少ないS i N系材料は、他の元素と未結合のケイ素の存在比率が比較的高くなるため、波長200nm以下の露光光に対する耐光性が比較的低い。位相シフト膜2の窒素含有量を50原子%以上にする、他の元素と結合しているケイ素の存在比率が高くなり、波長200nm以下の露光光に対する耐光性をより高くすることができる。一方、位相シフト膜2における窒素含有量は、57原子%以下であることが好ましい。

[0031] また、特にハーフトーン型位相シフトマスクを作製するためのマスクブランクにおいては、上記位相シフト膜2は、位相シフト効果を有効に機能させ

且つ適切な位相シフト効果を得るためには、例えばA r Fエキシマレーザー（波長193nm）の露光光を1%以上の透過率で透過させる機能と、位相シフト膜2を透過した上記露光光に対して位相シフト膜2の厚さと同じ距離だけ空气中を通過した上記露光光との間で150度以上190度以下の位相差を生じさせる機能とを有することが求められる。上記の透過率は、2%以上であると好ましく、10%以上であるとより好ましく、15%以上であるとさらに好ましい。他方、この透過率は30%以下になるように調整されていることが好ましく、20%以下であるとより好ましい。また、近年の露光装置における露光光の照射方式が、位相シフト膜2の膜面の垂直方向に対して所定角度で傾斜した方向から露光光を入射させるタイプのものが増えてきているため、上記の位相差の範囲であることが好ましい。

[0032] 上記位相シフト膜2は、膜厚が90nm以下であることが好ましい。位相シフト膜2の膜厚が90nmよりも厚いと電磁界（EMF：Electromagnetic Field）効果に起因するバイアス（パターン線幅等の補正量。以下、これをEMFバイアスという。）が大きくなる。また、EB（Electron Beam）欠陥修正に要する時間が長くなる。一方、位相シフト膜2の膜厚は40nm以上であることが好ましい。膜厚が40nm未満であると、位相シフト膜として求められる所定の露光光透過率と位相差が得られない恐れがある。

[0033] 本発明に係るマスクブランクにおいては、転写パターンを形成するためのSiN系材料からなる薄膜（本実施形態では、上記位相シフト膜2）に対して、二次イオン質量分析法による分析を行ってケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布を取得した時、上記薄膜の前記透光性基板との界面の近傍領域と上記薄膜の前記透光性基板とは反対側の表層領域を除いた内部領域における透光性基板側に向かう方向での深さ[nm]に対するケイ素の二次イオン強度[Counts/sec]の傾きが、150[(Counts/sec)/nm]未満であることが重要である。

[0034] 本発明者らは、上記位相シフト膜2のようなSiN系材料からなる薄膜に対して、二次イオン質量分析法（SIMS：Secondary Ion Mass Spectrometry）

による分析を行ってケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布を取得した時、ケイ素の二次イオン強度は、薄膜の表層領域でピークを迎えた後、内部領域で一度落ち込み、さらにそこから透光性基板側（以下、基板側と略称する場合がある。）に向かって徐々に増加する傾向を有していることを突き止めた。また、本発明者らは、その内部領域においてケイ素の二次イオン強度が増加していく度合い（増加の傾き）は、上記薄膜を形成するS i N系材料のS i とNの結合状態の強弱によって明確に相違することも見出した。S i N系材料におけるS i とNの結合状態の強弱は、上記薄膜のA r F 露光光に対する耐光性と密接に関連する。

[0035] このように、上記位相シフト膜2のようなS i N系材料からなる薄膜に対して、二次イオン質量分析法による分析を行ってケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布を取得した時、ケイ素の二次イオン強度は、薄膜の内部領域では基板側に向かって徐々に増加する傾向を有しており、且つ、その内部領域においてケイ素の二次イオン強度が増加していく度合い（増加の傾き）は、上記薄膜を形成するS i N系材料のS i とNの結合状態の強弱によって明確に相違する。その理由についても検討したところ、以下のような理由によるものと推察される。

[0036] 二次イオン質量分析法では、測定対象物の表面に対し、加速電圧を掛けてセシウムイオン等の一次イオンを衝突させ、その一次イオンが衝突することによって測定対象物の表面から飛び出してくる二次イオンの数を測定する。導電性に乏しいS i N系材料膜に対して一次イオンの荷電粒子を照射し続けることでチャージアップが発生し、そのとき生じる電界によってS i 原子が基板側に移動する。このため、S i N系材料膜の表面側から基板側に向かってケイ素の二次イオン強度が上昇するものと推測される。そして、薄膜の内部領域におけるS i とNの結合状態が強い膜の場合は、結合エネルギーの高いS i₃N₄結合の存在比率が多く、未結合のS i 原子の存在比率が少ないと考えられる。これに起因して、一次イオンの照射によってS i N系材料膜の表層に生じるチャージアップによる電界の影響をS i 原子が受けたときに、

S i 原子が基板側に移動しにくい傾向があると推測される。その結果、薄膜の内部領域においてケイ素の二次イオン強度が増加していく度合い（増加の傾き）は、相対的に小さくなる傾向があるものと考えられる。他方、薄膜の内部領域における S i と N の結合状態が弱い膜の場合は、結合エネルギーの高い S i₃N₄ 結合の存在比率が少なく、未結合の S i 原子の存在比率が多いと考えられるため、一次イオンの照射によって S i N 系材料膜の表層に生じるチャージアップによる電界の影響を S i 原子が受けたときに、S i 原子が基板側に移動しやすい傾向があると推測される。その結果、薄膜の内部領域においてケイ素の二次イオン強度が増加していく度合い（増加の傾き）は、相対的に大きくなる傾向があるものと考えられる。

[0037] 本発明者らは、以上の結果を踏まえ、さらに鋭意検討を進めた結果、上記位相シフト膜 2 のような S i N 系材料からなる薄膜に対して、二次イオン質量分析法による分析を行ってケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布を取得した時、上記薄膜の基板近傍領域と表層領域を除いた内部領域における基板側に向かう方向での深さ [nm] に対するケイ素の二次イオン強度 [Counts/sec] の傾きが、 $150 [(Counts/sec)/nm]$ 未満であることが、本発明の効果を十分発揮させる点で重要であることを見出した。このような薄膜は、その内部領域における S i と N の結合状態が強い、つまり、結合エネルギーの高い S i₃N₄ 結合の存在比率が多く、未結合の S i 原子の存在比率が少ないと考えられるため、A r F 露光光に対する耐光性が、例えば従来の M o S i 系薄膜と比べても大幅に向上する。一方、上記薄膜の基板近傍領域と表層領域を除いた内部領域における基板側に向かう方向での深さ [nm] に対するケイ素の二次イオン強度 [Counts/sec] の傾きが、 $150 [(Counts/sec)/nm]$ 以上である場合、そのような薄膜は、その内部領域における S i と N の結合状態が弱く、結合エネルギーの高い S i₃N₄ 結合の存在比率が少なく、未結合の S i 原子の存在比率が多いと考えられるため、A r F 露光光に対する耐光性の改善効果は小さい。

[0038] 上記位相シフト膜2のようなS i N系材料からなる薄膜の内部領域におけるS i とNの結合状態は、この薄膜の成膜条件（スパッタリングの方式、成膜室の構造、スパッタガスを構成するガスと混合比率、成膜室内の圧力、ターゲットに印加する電圧等）や、成膜後のアニール条件などによって変化する。

[0039] なお、本実施形態においては、上記の表層領域は、上記位相シフト膜2における透光性基板1とは反対側の表面から透光性基板側1に向かって10nmの深さまでの範囲にわたる領域とすることができる。また、上記の基板近傍領域は、上記位相シフト膜2における透光性基板1との界面から表層領域側に向かって10nmの深さまでの範囲にわたる領域とすることができる。図1では、位相シフト膜2を、基板近傍領域21、内部領域22、表層領域23として示している。本発明では、このような薄膜の表層領域と基板近傍領域を除いた内部領域において、基板側方向での深さに対するケイ素の二次イオン強度の傾きを評価している。その理由は、上記の表層領域では、ケイ素の二次イオン強度は薄膜の表面酸化等の影響を受けていることが多く、また上記の基板近傍領域では、ケイ素の二次イオン強度は透光性基板の影響を受けていることが多いためである。これらの影響を排除することによって、薄膜の内部領域における基板側方向での深さに対するケイ素の二次イオン強度が増加していく度合い（増加の傾き）を精度良く評価することができる。

[0040] また、パターン形成用の薄膜（上記位相シフト膜2）に対し、上記の二次イオン質量分析法による分析を行って取得するケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布は、一次イオン種がCs⁺、一次加速電圧が2.0kV、一次イオンの照射領域を一辺が120μmである四角形の内側領域とした測定条件で取得されるものであることが好ましい。このような測定条件で取得したケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布から、薄膜の内部領域における基板側方向での深さに対するケイ素の二次イオン強度の傾きを評価することにより、その薄膜がArF露光光に対する耐光性に優れた薄膜であるかどうかを精度良く判別することができる。なお、表面酸化等によって表層領域は、内

部領域よりも酸素含有量が多くなっている。SiとOの結合状態は、SiとNの結合状態よりも強い。このため、表層領域は、内部領域よりもArF耐光性が高くなる。

[0041] パターン形成用の薄膜（上記位相シフト膜2）に対するケイ素の二次イオン強度の測定は、深さ方向で2 nm以下の測定間隔で行うことが好ましく、1 nm以下の測定間隔で行うとより好ましい。また、上記薄膜の基板近傍領域と表層領域を除いた内部領域における基板側に向かう方向での深さ [nm] に対するケイ素の二次イオン強度 [Counts/sec] の傾きは、内部領域内において所定の測定間隔で測定された全ての測定点での測定値に対し、最小二乗法（一次関数をモデルとする。）を適用して算出することが好ましい。

[0042] パターン形成用の薄膜（上記位相シフト膜2）の内部領域は、酸素の含有量が少ない方が薄膜の全体膜厚を薄くすることができる。内部領域は、酸素の含有量が10原子%以下であることが好ましく、5原子%以下であることがより好ましく、1原子%以下であることがさらに好ましく、薄膜をX線光電子分光分析などで分析したときに検出下限値以下となることがより一層好ましい。一方、パターン形成用の薄膜（上記位相シフト膜2）の内部領域は、ケイ素の含有量が40原子%以上であることが好ましく、43原子%以上であることがより好ましい。また、内部領域は、ケイ素の含有量が70原子%以下であることが好ましく、60原子%以下であることがより好ましく、50原子%以下であることがさらに好ましい。

[0043] パターン形成用の薄膜（位相シフト膜2）の内部領域は、窒素を除く非金属元素と半金属元素との合計含有量が10原子%未満であることが好ましく、5原子%以下であるとより好ましく、1原子%以下であることがさらに好ましく、薄膜をX線光電子分光分析などで分析したときに検出下限値以下となることがより一層好ましい。また、パターン形成用の薄膜（上記位相シフト膜2）の内部領域は、その内部領域を構成する各元素の含有量の膜厚方向での差が、いずれも10原子%未満であることが好ましく、8原子%以下で

あるとより好ましく、5原子%以下であるとさらに好ましい。さらに、パターン形成用の薄膜の内部領域と基板近傍領域を包含する領域（すなわち、薄膜の表層領域を除いた領域）は、その領域を構成する各元素の含有量の膜厚方向での差が、いずれも10原子%未満であることが好ましく、8原子%以下であるとより好ましく、5原子%以下であるとさらに好ましい。

[0044] 一方、上記薄膜の上に上層膜を設けてもよい。この場合、上記薄膜と上層膜との積層体でパターン形成用の薄膜を構成する。他方、上記薄膜の下に下層膜を設けてもよい。この場合、上記薄膜と下層膜との積層体でパターン形成用の薄膜を構成する。さらに、下層膜、上記薄膜および上層膜の積層体でパターン形成用の薄膜を構成しても良い。下層膜および上層膜は、ケイ素と酸素とからなる材料、または半金属元素および非金属元素から選ばれる1以上の元素とケイ素と酸素とからなる材料で形成されることが好ましい。この場合、下層膜および上層膜は、酸素の含有量が40原子%以上であることが好ましく、50原子%以上であるとより好ましく、60原子%以上であるとさらに好ましい。

[0045] 下層膜および上層膜は、ケイ素と窒素と酸素とからなる材料、または半金属元素および非金属元素から選ばれる1以上の元素とケイ素と窒素と酸素とからなる材料で形成されることが好ましい。下層膜および上層膜は、窒素および酸素の合計含有量が40原子%以上であることが好ましく、50原子%以上であるとより好ましく、55原子%以上であるとさらに好ましい。これらの材料からなる下層膜および上層膜は、内部にSiとOの結合状態を多く含む。このため、下層膜および上層膜は、上記薄膜よりもARF耐光性が高くなる。

[0046] 次に、上記遮光膜3について説明する。

本実施形態では、上記遮光膜3は、遮光帯等の遮光パターンを形成する目的、およびアライメントマーク等の各種マークを形成する目的に設けられている。遮光膜3は、上記ハードマスク膜4のパターンを出来るだけ忠実に位相シフト膜2に転写する機能も兼ね備えている。上記遮光膜3は、SiN系

材料で形成されている上記位相シフト膜2とのエッチング選択性を確保するため、クロムを含有する材料で形成される。

上記クロムを含有する材料としては、例えばクロム（Cr）単体、あるいはクロムに酸素、窒素、炭素などの元素を添加したクロム化合物（例えばCrN、CrC、CrO、CrON、CrCN、CrOC、CrOCNなど）が挙げられる。

[0047] 上記遮光膜3を形成する方法については特に制約される必要はないが、なかでもスパッタリング成膜法が好ましく挙げられる。スパッタリング成膜法によると、均一で膜厚の一定な膜を形成することが出来るので好適である。

[0048] 上記遮光膜3は、単層構造でも、積層構造でもよい。例えば、遮光層と表面反射防止層の2層構造や、さらに裏面反射防止層を加えた3層構造とすることができる。

[0049] 上記遮光膜3は、所定の遮光性を確保することが求められ、本実施形態においては、上記位相シフト膜2と遮光膜3の積層膜において、例えば微細パターン形成に有効なArFエキシマレーザー（波長193nm）の露光光に対する光学濃度（OD）が2.8以上であることが求められ、3.0以上であるとより好ましい。

[0050] また、上記遮光膜3の膜厚は特に制約される必要はないが、微細パターンを精度良く形成できるためには、80nm以下であることが好ましく、70nm以下であるとより好ましい。他方、遮光膜3は、上記のとおり所定の遮光性（光学濃度）を確保することが求められることから、上記遮光膜3の膜厚は、30nm以上であることが好ましく、40nm以上であることがより好ましい。

[0051] また、上記ハードマスク膜4は、直下の遮光膜3とエッチング選択性の高い素材であることが必要である。本実施形態では、ハードマスク膜4の素材に例えばケイ素を含有する材料を選択することにより、クロムを含有する材料からなる遮光膜3との高いエッチング選択性を確保することができる。そのため、マスクブランク10の表面に形成するレジストパターンの薄膜化の

みならずハードマスク膜4の膜厚も薄くすることが可能である。そのため、マスクブランク10の表面に形成された微細な転写パターンを有するレジストパターンをハードマスク膜4へ精度良く転写することができる。

- [0052] 上記ハードマスク膜4を形成するケイ素を含有する材料としては、ケイ素に、酸素、窒素、炭素、ホウ素および水素から選ばれる1以上の元素を含有する材料が挙げられる。また、このほかのハードマスク膜4に好適なケイ素を含有する材料としては、ケイ素および遷移金属に、酸素、窒素、炭素、ホウ素および水素から選ばれる1以上の元素を含有する材料が挙げられる。この場合の遷移金属としては、例えば、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、チタン(Ti)、タンタル(Ta)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、ニオブ(Nb)、バナジウム(V)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、ルテニウム(Ru)、スズ(Sn)、クロム(Cr)などが挙げられる。
- [0053] なお、ケイ素と酸素を含有する材料で形成されたハードマスク膜4は、有機系材料のレジスト膜との密着性が低い傾向があるため、ハードマスク膜4の表面をHMDS(Hexamethyl disilazane)処理を施し、表面の密着性を向上させることが好ましい。
- [0054] 上記ハードマスク膜4を形成する方法についても特に制約される必要はないが、なかでもスパッタリング成膜法が好ましく挙げられる。スパッタリング成膜法によると、均一で膜厚の一定な膜を形成することが出来るので好適である。
- [0055] 上記ハードマスク膜4の膜厚は特に制約される必要はないが、このハードマスク膜4は、直下の遮光膜3をパターンニングするときのエッチングマスクとして機能するものであるため、少なくとも直下の遮光膜3のエッチングが完了する前に消失しない程度の膜厚が必要である。一方、ハードマスク膜4の膜厚が厚いと、直上のレジストパターンを薄膜化することが困難である。このような観点から、上記ハードマスク膜4の膜厚は、例えば2nm以上15nm以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは3nm以上10nm

m以下である。

なお、上記ハードマスク膜4を省くことも可能であるが、レジストパターンの薄膜化を実現するためには、本実施形態のように、上記ハードマスク膜4を設ける構成とすることが望ましい。

[0056] 一方、上記遮光膜3は、ケイ素を含有する材料、遷移金属とケイ素を含有する材料、またはタンタルを含有する材料のいずれかで形成してもよい。この場合、位相シフト膜2と遮光膜3との間でエッチング選択性を確保することが難しくなるため、位相シフト膜2と遮光膜3との間にエッチングストッパー膜を設けることが好ましい。この場合の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することが好ましいが、酸素含有量が50原子%以上のケイ素を含有する材料で形成してもよい。このような位相シフト膜2と遮光膜3との間にエッチングストッパー膜を備える構造のマスクブランクも本発明のマスクブランクに含まれる。

[0057] 上記マスクブランク10は、透光性基板1と位相シフト膜2の間に他の膜が設けられていない構成について説明したが、本発明のマスクブランクはそれに限られない。たとえば、上記の透光性基板1と位相シフト膜2の間にエッチングストッパー膜を備える構造のマスクブランクも本発明のマスクブランクに含まれる。この場合のエッチングストッパー膜は、クロムを含有する材料、アルミニウムと酸素を含有する材料、またはアルミニウムと酸素とケイ素を含有する材料などで形成することが好ましい。

また、上記のマスクブランク10の表面にレジスト膜を有する形態のものも本発明のマスクブランクに含まれる。

[0058] 以上説明した構成を有する本発明の実施形態のマスクブランク10は、転写パターンを形成するためのSiN系材料からなる薄膜（本実施形態では、上記位相シフト膜2）に対して、二次イオン質量分析法による分析を行ってケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布を取得した時、上記薄膜の基板近傍領域と表層領域を除いた内部領域における透光性基板側に向かう方向での深さ[nm]に対するケイ素の二次イオン強度[Counts/sec]の

傾きが、 $150 \text{ [(Counts/sec)/nm]}$ 未満である。このような薄膜は、その内部領域におけるSiとNの結合状態が強いため、ArFエキシマレーザー等の波長 200 nm 以下の露光光に対する耐光性が、例えば従来のMoSi系薄膜と比べても大幅に向上する。よって、本発明のマスクブランクを用いることにより、ArFエキシマレーザー等の波長 200 nm 以下の露光光に対する耐光性を大幅に改善でき、長期間使用しても品質の安定した転写用マスクを得ることができる。

[0059] 本発明は、上記の本発明に係るマスクブランクから作製される転写用マスクも提供する。

図2は、本発明に係る転写用マスクの一実施形態の断面概略図であり、図3は、本発明に係るマスクブランクを用いた転写用マスクの製造工程を示す断面概略図である。

図2に示す一実施形態の転写用マスク20（位相シフトマスク）では、上記マスクブランク10の位相シフト膜2に位相シフト膜パターン2a（転写パターン）が形成され、上記マスクブランク10の遮光膜3に遮光膜パターン3b（遮光帯を含むパターン）が形成されている。

[0060] 次に、図3を参照して、本発明に係るマスクブランクを用いた転写用マスクの製造方法を説明する。

マスクブランク10の表面に、スピン塗布法により、電子線描画用のレジスト膜を所定の膜厚で形成し、このレジスト膜に対して、所定のパターンを電子線描画し、描画後、現像することにより、所定のレジストパターン5aを形成する（図3（a）参照）。このレジストパターン5aは最終的な転写パターンとなる位相シフト膜2に形成されるべき所望のデバイスパターンを有する。

[0061] 次に、マスクブランク10のハードマスク膜4上に形成された上記レジストパターン5aをマスクとして、フッ素系ガスを用いたドライエッチングにより、ハードマスク膜4に、ハードマスク膜のパターン4aを形成する（図3（b）参照）。本実施形態では、上記ハードマスク膜4はケイ素を含有す

る材料で形成されている。

[0062] 次に、残存する上記レジストパターン5 aを除去した後、上記ハードマスク膜4に形成されたパターン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により、遮光膜3に、位相シフト膜2に形成されるパターンに対応する遮光膜のパターン3 aを形成する（図3（c）参照）。本実施形態では、上記遮光膜3はクロムを含有する材料で形成されている。

[0063] 次に、上記遮光膜3に形成されたパターン3 aをマスクとして、フッ素系ガスを用いたドライエッチングにより、SiN系材料で形成された位相シフト膜2に、位相シフト膜パターン（転写パターン）2 aを形成する（図3（d）参照）。なお、この位相シフト膜2のドライエッチング工程において、表面に露出しているハードマスク膜パターン4 aは除去される。

[0064] 次に、上記図3（d）の状態の基板上の全面に、スピン塗布法により、前記と同様のレジスト膜を形成し、このレジスト膜に対して、所定のパターン（たとえば遮光帯パターンに対応するパターン）を電子線描画し、描画後、現像することにより、所定のレジストパターン6 aを形成する（図3（e）参照）

[0065] 続いて、このレジストパターン6 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により、露出している遮光膜パターン3 aのエッチングを行うことにより、たとえば転写パターン形成領域内の遮光膜パターン3 aを除去し、転写パターン形成領域の周辺部には遮光帯パターン3 bを形成する。最後に、残存するレジストパターン6 aを除去することにより、透光性基板1上に転写パターンとなる位相シフト膜の微細パターン2 aを備えた転写用マスク（位相シフトマスク）20が出来上がる（図3（f）参照）。

[0066] 以上のようにして、本発明のマスクブランクを用いることにより、ArFエキシマレーザーなどの波長200nm以下の露光光に対する耐光性を大幅に改善でき、長期間使用しても品質の安定した転写用マスクを得ることがで

きる。

[0067] また、このような本発明のマスクブランクを使用して製造され、長期間使用しても品質の安定した転写用マスク20を用いて、リソグラフィー法により当該転写用マスクの転写パターンを半導体基板上のレジスト膜に露光転写する工程を備える半導体デバイスの製造方法によれば、パターン精度の優れたデバイスパターンが形成された高品質の半導体デバイスを製造することができる。

実施例

[0068] 以下、実施例により、本発明の実施形態をさらに具体的に説明する。

(実施例1)

本実施例1は、波長193nmのArFエキシマレーザーを露光光として用いる転写用マスク（位相シフトマスク）の製造に使用するマスクブランク及び転写用マスクの製造に関する。

本実施例1に使用するマスクブランク10は、図1に示すような、透光性基板1上に、位相シフト膜2、遮光膜3およびハードマスク膜4をこの順に積層した構造のものである。このマスクブランク10は、以下のようにして作製した。

[0069] 合成石英ガラスからなる透光性基板1（大きさ約152mm×152mm×厚み約6.35mm）を準備した。この透光性基板1は、主表面及び端面が所定の表面粗さ（例えば主表面は二乗平均平方根粗さRqで0.2nm以下）に研磨されている。

[0070] 次に、枚葉式RFスパッタ装置内に透光性基板1を設置し、ケイ素（Si）ターゲットを用い、クリプトン（Kr）、ヘリウム（He）及び窒素（N₂）の混合ガス（流量比 Kr : He : N₂ = 3 : 16 : 4、圧力 = 0.24 Pa）をスパッタリングガスとし、RF電源の電力を1.5kW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、ケイ素及び窒素からなる位相シフト膜2（Si : N = 46.9原子% : 53.1原子%）を62nmの厚さで形成した。ここで、位相シフト膜2の組成は、別

の透光性基板上に上記と同じ条件で形成した位相シフト膜に対して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。

- [0071] 次に、この位相シフト膜2が形成された透光性基板1を電気炉内に設置し、大気中において加熱温度550℃、処理時間（1時間）の条件で加熱処理を行った。電気炉は、特開2002-162726号公報の図5に開示されている縦型炉と同様の構造のものを使用した。電気炉での加熱処理は、炉内にケミカルフィルタを通した大気を導入した状態で行った。電気炉での加熱処理後、電気炉に冷媒を注入して、上記透光性基板に対し所定温度（250℃前後）までの強制冷却を行った。この強制冷却は、炉内に冷媒の窒素ガスを導入した状態（実質的に窒素ガス雰囲気）で行った。この強制冷却後、電気炉から上記透光性基板を取り出して、大気中で常温（25℃以下）に低下するまで自然冷却を行った。
- [0072] 上記の加熱処理及び冷却後の上記位相シフト膜2に対し、位相シフト量測定装置（レーザーテック社製 MPM-193）で、ArFエキシマレーザー光（波長193nm）に対する透過率と位相差を測定したところ、透過率は18.6%、位相差は177.1度であった。
- [0073] 次に、上記の加熱処理及び冷却後の上記位相シフト膜2に対し、二次イオン質量分析法によるケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布の分析を行った。この分析は、分析装置に四重極型二次イオン質量分析装置（アルバック・ファイ社製 PHI ADEPT1010）を使用し、一次イオン種がCs⁺、一次加速電圧が2.0kV、一次イオンの照射領域を一辺が120μmである四角形の内側領域とした測定条件で行った。なお、本実施例1の位相シフト膜2に対するケイ素の二次イオン強度の測定は、深さ方向で平均0.54nmの測定間隔で行った。その分析の結果得られた、本実施例1の上記位相シフト膜2におけるケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布を図4に示した。なお、図4中の太線が実施例1の結果を示している。
- [0074] 図4の結果から、実施例1の位相シフト膜2においては、ケイ素の二次イオン強度は、位相シフト膜2の表面から10nmの深さまでの領域（表層領

域)でピークを迎えた後、一度落ち込み、続く内部領域ではそこから透光性基板側に向かって徐々に増加する傾向を有しており、さらに透光性基板との界面から表層領域側に向かって10nmの範囲にわたる領域(基板近傍領域)では大きく低下することがわかる。

[0075] この図4に示す実施例1の位相シフト膜2におけるケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布の結果から、位相シフト膜2の表層領域と基板近傍領域を除いた内部領域における複数箇所において膜表面からの深さに対するケイ素の二次イオン強度の分布をプロットした結果を示したものが図5である。

図5に示す結果から、最小二乗法(一次関数をモデルとする。)を適用して、上記位相シフト膜2の内部領域における透光性基板側に向かう方向での深さ[nm]に対するケイ素の二次イオン強度[Counts/sec]の増加する度合い(増加の傾き)を求めたところ、105.3[(Counts/sec)/nm]であった。

[0076] 次に、別の透光性基板1上にこの実施例1の位相シフト膜2を形成し、上記と同様にして加熱処理、強制冷却及び自然冷却を行った。この加熱処理及び冷却後の位相シフト膜2は、ArFエキシマレーザー光(波長193nm)に対する透過率は18.6%、位相差は177.1度であった。

次いで、枚葉式DCスパッタ装置内に、この位相シフト膜2が形成された透光性基板1を設置し、上記位相シフト膜2上に、単層構造のクロム系材料の遮光膜3を形成した。クロムからなるターゲットを用い、アルゴン(Ar)、二酸化炭素(CO₂)及びヘリウム(He)の混合ガス(流量比 Ar : CO₂ : He = 18 : 33 : 28、圧力=0.15Pa)をスパッタリングガスとし、DC電源の電力を1.8kWとし、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)を行うことにより、上記位相シフト膜2上に、クロム、酸素及び炭素を含有するCrOC膜からなる遮光膜3を56nmの厚さで形成した。

上記位相シフト膜2と上記遮光膜3の積層膜の光学濃度は、ArFエキシマレーザーの波長(193nm)において3.0以上であった。

[0077] さらに、枚葉式 R F スパッタ装置内に、上記位相シフト膜 2 及び遮光膜 3 が積層された透光性基板 1 を設置し、二酸化ケイ素 (SiO_2) ターゲットを用い、アルゴンガス (圧力 = 0. 03 Pa) をスパッタリングガスとし、R F 電源の電力を 1. 5 kW とし、反応性スパッタリング (R F スパッタリング) により、上記遮光膜 3 上に、ケイ素及び酸素からなるハードマスク膜 4 を 5 nm の厚さで形成した。

[0078] 以上のようにして、透光性基板 1 上に、位相シフト膜 2、遮光膜 3 およびハードマスク膜 4 をこの順に積層した本実施例 1 のマスクブランク 10 を製造した。

[0079] 次に、このマスクブランク 10 を用いて、前述の図 3 に示される製造工程に従って、転写用マスク (位相シフトマスク) を製造した。なお、以下の符号は図 3 中の符号と対応している。

まず、上記マスクブランク 10 の上面に、HMDS 処理を施した後、スピンド塗布法によって、電子線描画用の化学増幅型レジスト (富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製 PRL009) を塗布し、所定のベーク処理を行って、膜厚 80 nm のレジスト膜を形成した。電子線描画機を用いて、上記レジスト膜に対して所定のデバイスパターン (位相シフト膜 2 に形成すべき転写パターンに対応するパターン) を描画した後、レジスト膜を現像してレジストパターン 5 a を形成した (図 3 (a) 参照)。

[0080] 次に、上記レジストパターン 5 a をマスクとして、ハードマスク膜 4 のドライエッチングを行い、ハードマスク膜 4 にパターン 4 a を形成した (図 3 (b) 参照)。ドライエッチングガスとしてはフッ素系ガス (CF_4) を用いた。

[0081] 次に、残存するレジストパターン 5 a を除去した後、上記ハードマスク膜のパターン 4 a をマスクとして、単層構造のクロム系材料からなる遮光膜 3 のドライエッチングを行い、遮光膜 3 にパターン 3 a を形成した (図 3 (c) 参照)。ドライエッチングガスとしては塩素ガス (Cl_2) と酸素ガス (O_2) との混合ガス ($\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 15 : 1$ (流量比)) を用いた。

[0082] 次に、上記遮光膜 3 に形成されたパターン 3 a をマスクとして、上記位相シフト膜 2 のドライエッチングを行い、位相シフト膜 2 に位相シフト膜パターン（転写パターン） 2 a を形成した（図 3（d）参照）。ドライエッチングガスとしてはフッ素系ガス（ SF_6 と He の混合ガス）を用いた。なお、この位相シフト膜 2 のドライエッチング工程において、表面に露出しているハードマスク膜パターン 4 a は除去された。

[0083] 次に、上記図 3（d）の状態の基板上の全面に、スピン塗布法により、前記と同様のレジスト膜を形成し、このレジスト膜に対して、所定のパターン（遮光帯パターンに対応するパターン）を電子線描画し、描画後、現像することにより、所定のレジストパターン 6 a を形成した（図 3（e）参照）

[0084] 続いて、このレジストパターン 6 a をマスクとして、塩素ガスと酸素ガスの混合ガス（ $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ （流量比））を用いたドライエッチングにより、露出している遮光膜パターン 3 a のエッチングを行うことにより、たとえば転写パターン形成領域内の遮光膜パターン 3 a を除去し、転写パターン形成領域の周辺部には遮光帯パターン 3 b を形成した。

[0085] 最後に、残存するレジストパターン 6 a を除去することにより、透光性基板 1 上に転写パターンとなる位相シフト膜の微細パターン 2 a を備えた転写用マスク（位相シフトマスク） 2 0 を作製した（図 3（f）参照）。

なお、上記位相シフト膜パターン 2 a の露光光透過率および位相差はマスクブランク製造時と変化はなかった。

得られた上記転写用マスク 2 0 に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行った結果、設計値から許容範囲内で微細パターンが形成されていることが確認できた。

[0086] また、得られた上記転写用マスク 2 0 における遮光帯パターン 3 b が積層していない位相シフト膜パターン 2 a の領域に対して、 ArF エキシマレーザー光を積算照射量が $40 \text{ kJ} / \text{cm}^2$ となるように間欠照射を行った。この積算照射量 $40 \text{ kJ} / \text{cm}^2$ というのは、転写用マスクを 10 万回程度使用したことに相当する。

- [0087] 上記照射後の位相シフト膜パターン2aの透過率及び位相差を測定したところ、ArFエキシマレーザー光（波長193nm）において、透過率は20.1%、位相差は174.6度となっていた。従って、照射前後の変化量は、透過率が+1.5%、位相差が-2.5度であり、変化量は非常に小さく抑えられており、この程度の変化量はマスク性能にはまったく影響はない。また、照射前後の位相シフト膜パターン2aの線幅の変化（CD変化量）に関しても2nm以下に抑えられていた。
- [0088] 以上のことから、本実施例1のマスクブランクは、SiN系材料からなる薄膜（位相シフト膜）に対して、二次イオン質量分析法による分析を行ってケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布を取得した時、上記薄膜の基板近傍領域と表層領域を除いた内部領域における透光性基板側に向かう方向での深さ[nm]に対するケイ素の二次イオン強度[Counts/sec]の傾きが、150[(Counts/sec)/nm]未満であることにより、ArFエキシマレーザー等の200nm以下の短波長の露光光による累積照射に対する薄膜（位相シフト膜）の耐光性が大幅に向上し、極めて高い耐光性を備えていることがわかる。また、本実施例1のマスクブランクを用いることにより、ArFエキシマレーザー等の波長200nm以下の露光光に対する耐光性を大幅に改善でき、長期間使用しても品質の安定した転写用マスク（位相シフトマスク）を得ることができる。
- [0089] さらに、このArFエキシマレーザー光の累積照射を行った転写用マスク20に対し、AIMS193（Carl Zeiss社製）を用いて、波長193nmの露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける露光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で得られた露光転写像を検証したところ、設計仕様を十分に満たしていた。以上のことから、本実施例1のマスクブランクから製造された転写用マスク20は、露光装置にセットしてArFエキシマレーザーの露光光による露光転写を累積照射量が例えば40kJ/cm²となるまで行っても、半導体デバイス上のレジスト膜に対して高精度で露光転写を行うことができるといえる。

[0090] (実施例2)

本実施例2に使用するマスクブランク10は、以下のようにして作製した。

実施例1で使用したのと同じ合成石英ガラスからなる透光性基板1（大きさ約152mm×152mm×厚み約6.35mm）を準備した。

[0091] 次に、枚葉式RFスパッタ装置内に透光性基板1を設置し、ケイ素（Si）ターゲットを用い、クリプトン（Kr）、ヘリウム（He）及び窒素（N₂）の混合ガス（流量比 Kr：He：N₂=3：16：4、圧力=0.24Pa）をスパッタリングガスとし、RF電源の電力を1.5kW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、ケイ素及び窒素からなる位相シフト膜2（Si：N=46.9原子%：53.1原子%）を62nmの厚さで形成した。ここで、位相シフト膜2の組成は、別の透光性基板上に上記と同じ条件で形成した位相シフト膜に対して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。

[0092] 次に、この位相シフト膜2が形成された透光性基板1をホットプレートに設置し、大気中で、加熱温度を280℃とし、処理時間を5分間とする条件で第1加熱処理を行った。第1加熱処理後、上記基板を今度は電気炉内に設置し、大気中において加熱温度550℃、処理時間（1時間）の条件で第2加熱処理を行った。電気炉は、実施例1と同様の構造のものを使用した。電気炉での加熱処理は、炉内にケミカルフィルタを通した大気を導入した状態で行った。電気炉での加熱処理後、電気炉に冷媒を注入して、上記基板に対し所定温度（250℃前後）までの強制冷却を行った。この強制冷却は、炉内に冷媒の窒素ガスを導入した状態（実質的に窒素ガス雰囲気）で行った。この強制冷却後、電気炉から上記基板を取り出して、大気中で常温（25℃以下）に低下するまで自然冷却を行った。

[0093] 上記の第1、第2加熱処理及び冷却後の上記位相シフト膜2に対し、位相シフト量測定装置（レーザーテック社製 MPM-193）で、ArFエキシマレーザー光（波長193nm）に対する透過率と位相差を測定したとこ

ろ、透過率は18.6%、位相差は177.1度であった。

[0094] 次に、上記の第1、第2加熱処理及び冷却後の上記位相シフト膜2に対し、実施例1と同様にして二次イオン質量分析法によるケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布の分析を行った。なお、測定条件は実施例1と同じである。また、この実施例2の位相シフト膜2に対するケイ素の二次イオン強度の測定は、深さ方向で平均0.54nmの測定間隔で行った。その分析の結果得られた、本実施例2の位相シフト膜2におけるケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布を図4に示した。なお、図4中の細線が実施例2の結果を示している。

[0095] 図4の結果から、実施例2の位相シフト膜2においては、ケイ素の二次イオン強度は、位相シフト膜2の表面から10nmの深さまでの領域（表層領域）でピークを迎えた後、一度落ち込み、続く内部領域ではそこから透光性基板側に向かって徐々に増加する傾向を有しており、さらに透光性基板との界面から表層領域側に向かって10nmの範囲にわたる領域（基板近傍領域）では大きく低下することがわかる。これは実施例1とほぼ同じ傾向であるが、内部領域で透光性基板側に向かって二次イオン強度の増加する度合い（傾き）は、実施例2の方が実施例1よりもやや大きい。

[0096] この図4に示す実施例2の位相シフト膜2におけるケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布の結果から、位相シフト膜2の表層領域と基板近傍領域を除いた内部領域における複数箇所において膜表面からの深さに対するケイ素の二次イオン強度の分布をプロットした結果を示したものが図6である。

図6に示す結果から、最小二乗法（一次関数をモデルとする。）を適用して、上記位相シフト膜2の内部領域における透光性基板側に向かう方向での深さ[nm]に対するケイ素の二次イオン強度[Counts/sec]の増加する度合い（増加の傾き）を求めたところ、145.7[(Counts/sec)/nm]であった。

[0097] 次に、別の透光性基板1上にこの実施例2の位相シフト膜2を形成し、上記と同様にして第1、第2加熱処理、強制冷却及び自然冷却を行った。この

加熱処理及び冷却後の位相シフト膜2は、ArFエキシマレーザー光（波長193nm）に対する透過率は18.6%、位相差は177.1度であり、上記と同じであった。

[0098] 次いで、枚葉式DCスパッタ装置内に、この位相シフト膜2が形成された透光性基板1を設置し、上記位相シフト膜2上に、実施例1と同様の単層構造のクロム系材料の遮光膜3を形成した。すなわち、CrOC膜からなる単層構造の遮光膜3を膜厚56nmで形成した。

上記位相シフト膜2と上記遮光膜3の積層膜の光学濃度は、ArFエキシマレーザーの波長（193nm）において3.0以上であった。

[0099] さらに、枚葉式RFスパッタ装置内に、上記位相シフト膜2及び遮光膜3が積層された透光性基板1を設置し、上記遮光膜3上に、実施例1と同様のケイ素及び酸素からなるハードマスク膜4を5nmの厚さで形成した。

[0100] 以上のようにして、透光性基板1上に、位相シフト膜2、遮光膜3およびハードマスク膜4をこの順に積層した本実施例2のマスクブランク10を製造した。

[0101] 次に、このマスクブランク10を用いて、前述の図3に示される製造工程に従って、前述の実施例1と同様にして、透光性基板1上に転写パターンとなる位相シフト膜の微細パターン2aを備えた転写用マスク（位相シフトマスク）20を作製した。

なお、上記位相シフト膜パターン2aの露光光透過率および位相差はマスクブランク製造時と変化はなかった。

得られた上記転写用マスク20に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行った結果、設計値から許容範囲内で微細パターンが形成されていることが確認できた。

[0102] また、得られた上記転写用マスク20における遮光帯パターン3bが積層していない位相シフト膜パターン2aの領域に対して、ArFエキシマレーザー光を積算照射量が40kJ/cm²となるように間欠照射を行った。

[0103] 上記照射後の位相シフト膜パターン2aの透過率及び位相差を測定したと

ころ、A r Fエキシマレーザー光（波長193 nm）において、透過率は20.8%、位相差は173.4度となっていた。従って、照射前後の変化量は、透過率が+2.2%、位相差が-3.7度であり、変化量は非常に小さく抑えられており、この程度の変化量はマスク性能にはまったく影響はない。また、照射前後の位相シフト膜パターン2aの線幅の変化（CD変化量）に関しても3 nm以下に抑えられていた。

[0104] 以上のことから、本実施例2のマスクブランクは、S i N系材料からなる薄膜（位相シフト膜）に対して、二次イオン質量分析法による分析を行ってケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布を取得した時、上記薄膜の基板近傍領域と表層領域を除いた内部領域における透光性基板側に向かう方向での深さ[nm]に対するケイ素の二次イオン強度[Counts/sec]の傾きが、150[(Counts/sec)/nm]未満であることにより、A r Fエキシマレーザー等の200 nm以下の短波長の露光光による累積照射に対する薄膜（位相シフト膜）の耐光性が大幅に向上し、極めて高い耐光性を備えていることがわかる。また、本実施例2のマスクブランクを用いることにより、A r Fエキシマレーザー等の波長200 nm以下の露光光に対する耐光性を大幅に改善でき、長期間使用しても品質の安定した転写用マスク（位相シフトマスク）を得ることができる。

[0105] さらに、このA r Fエキシマレーザー光の累積照射を行った転写用マスク20に対し、A I M S 193（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露光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で得られた露光転写像を検証したところ、設計仕様を十分に満たしていた。以上のことから、本実施例2のマスクブランクから製造された転写用マスク20は、露光装置にセットしてA r Fエキシマレーザーの露光光による露光転写を累積照射量が例えば40 kJ/cm²となるまで行っても、半導体デバイス上のレジスト膜に対して高精度で露光転写を行うことができるといえる。

[0106] （比較例）

比較例に使用するマスクブランク 10 は、以下のようにして作製した。

実施例 1 で使用したのと同じ合成石英ガラスからなる透光性基板 1（大きさ約 152 mm×152 mm×厚み約 6.35 mm）を準備した。

[0107] 次に、枚葉式 RF スパッタ装置内に透光性基板 1 を設置し、ケイ素（Si）ターゲットを用い、クリプトン（Kr）、ヘリウム（He）及び窒素（N₂）の混合ガス（流量比 Kr : He : N₂ = 3 : 16 : 4、圧力 = 0.24 Pa）をスパッタリングガスとし、RF 電源の電力を 1.5 kW とし、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、ケイ素及び窒素からなる位相シフト膜 2（Si : N = 46.9 原子% : 53.1 原子%）を 62 nm の厚さで形成した。ここで、位相シフト膜 2 の組成は、別の透光性基板上に上記と同じ条件で形成した位相シフト膜に対して 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。

[0108] 次に、この位相シフト膜 2 が形成された透光性基板 1 をホットプレートに設置し、大気中で、加熱温度を 280℃ とし、処理時間を 30 分とする条件で加熱処理を行った。加熱処理後、大気中で常温（25℃ 以下）に低下するまで自然冷却を行った。

[0109] 上記の加熱処理及び冷却後の上記位相シフト膜 2 に対し、位相シフト量測定装置（レーザーテック社製 MPM-193）で、ArF エキシマレーザー光（波長 193 nm）に対する透過率と位相差を測定したところ、透過率は 16.9%、位相差は 176.1 度であった。

[0110] 次に、上記の加熱処理及び冷却後の上記位相シフト膜 2 に対し、実施例 1 と同様にして二次イオン質量分析法によるケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布の分析を行った。なお、測定条件は実施例 1 と同じである。また、この実施例 2 の位相シフト膜 2 に対するケイ素の二次イオン強度の測定は、深さ方向で平均 0.54 nm の測定間隔で行った。その分析の結果得られた、本比較例の上記位相シフト膜 2 におけるケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布は、位相シフト膜 2 の表面から 10 nm の深さまでの領域（表層領域）でピークを迎えた後、一度落ち込み、続く内部領域ではそこから透光性

基板側に向かって徐々に増加する傾向を有しており、さらに透光性基板との界面から表層領域側に向かって10nmの範囲にわたる領域（基板近傍領域）では大きく低下していた。これは前述の実施例1および実施例2とほぼ同じ傾向であるが、内部領域で透光性基板側に向かって二次イオン強度の増加する度合い（傾き）は、比較例の方が実施例1、実施例2よりもやや大きい。

[0111] この比較例の位相シフト膜2におけるケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布の結果から、位相シフト膜2の表層領域と基板近傍領域を除いた内部領域における複数箇所において膜表面からの深さに対するケイ素の二次イオン強度の分布をプロットした（図7）。さらに、その結果から、最小二乗法（一次関数をモデルとする。）を適用して、上記位相シフト膜2の内部領域における透光性基板側に向かう方向での深さ[nm]に対するケイ素の二次イオン強度[Counts/sec]の増加する度合い（増加の傾き）を求めたところ、167.3[(Counts/sec)/nm]であり、上記傾きが150[(Counts/sec)/nm]未満という本発明の条件を満たしていなかった。

[0112] 次に、別の透光性基板1上にこの比較例の位相シフト膜2を形成し、上記と同様にして加熱処理及び冷却を行った。この加熱処理及び冷却後の位相シフト膜2は、ArFエキシマレーザー光（波長193nm）に対する透過率は16.9%、位相差は176.1度であり、上記と同じであった。

[0113] 次に、枚葉式DCスパッタ装置内に、この位相シフト膜2が形成された透光性基板1を設置し、上記位相シフト膜2上に、実施例1と同様の単層構造のクロム系材料の遮光膜3を形成した。すなわち、CrOC膜からなる単層構造の遮光膜3を膜厚56nmで形成した。

上記位相シフト膜2と上記遮光膜3の積層膜の光学濃度は、ArFエキシマレーザーの波長（193nm）において3.0以上であった。

[0114] さらに、枚葉式RFスパッタ装置内に、上記位相シフト膜2及び遮光膜3が積層された透光性基板1を設置し、上記遮光膜3上に、実施例1と同様の

ケイ素及び酸素からなるハードマスク膜4を5 nmの厚さで形成した。

[0115] 以上のようにして、透光性基板1上に、位相シフト膜2、遮光膜3およびハードマスク膜4をこの順に積層した本比較例のマスクブランク10を製造した。

[0116] 次に、このマスクブランク10を用いて、前述の図3に示される製造工程に従って、前述の実施例1と同様にして、透光性基板1上に転写パターンとなる位相シフト膜の微細パターン2aを備えた本比較例の転写用マスク（位相シフトマスク）20を作製した。

なお、上記位相シフト膜パターン2aの露光光透過率および位相差はマスクブランク製造時と変化はなかった。

得られた本比較例の転写用マスク20に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行った結果、設計値から許容範囲内で微細パターンが形成されていることが確認できた。

[0117] また、得られた本比較例の転写用マスク20における遮光帯パターン3bが積層していない位相シフト膜パターン2aの領域に対して、ArFエキシマレーザー光を積算照射量が 40 kJ/cm^2 となるように間欠照射を行った。

[0118] 上記照射後の位相シフト膜パターン2aの透過率及び位相差を測定したところ、ArFエキシマレーザー光（波長193 nm）において、透過率は20.3%、位相差は169.8度となっていた。従って、照射前後の変化量は、透過率が+3.4%、位相差が-6.3度であり、変化量は大きく、この程度の変化量が発生するとマスク性能に大きく影響する。また、照射前後の位相シフト膜パターン2aの線幅の変化（CD変化量）に関しても5 nmであることが認められた。

[0119] 以上のことから、本比較例のマスクブランク及び転写用マスクは、SiN系材料からなる薄膜（位相シフト膜）に対して、二次イオン質量分析法による分析を行ってケイ素の二次イオン強度の深さ方向の分布を取得した時、上記薄膜の基板近傍領域と表層領域を除いた内部領域における透光性基板側に

向かう方向での深さ [nm] に対するケイ素の二次イオン強度 [Counts/sec] の傾きが、150 [(Counts/sec)/nm] 以上であり、この場合はArFエキシマレーザー等の200nm以下の短波長の露光による累積照射に対する耐光性の改善効果は認められないことがわかる。

[0120] 以上、本発明の実施形態及び実施例について説明したが、これらは例示に過ぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。

符号の説明

- [0121] 1 透光性基板
2 位相シフト膜
3 遮光膜
4 ハードマスク膜
5a、6a レジストパターン
10 マスクブランク
20 転写用マスク（位相シフトマスク）