明　細　書

発明の名称 ：

マスクブランク、転写用マスクおよびこれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、マスクブランク、転写用マスクおよびこれらの製造方法等に関する。

背景技術

[0002] 従来、ＭｏＳｉＮやＭｏＳｉＯＮ等からなるハーフトーン位相シフト膜（以下、位相シフト膜という。）を備えたマスクブランクは広く知られている。このマスクブランクの製造においては、枚葉式スパッタ装置によって、透光性基板の主表面に位相シフト膜を成膜するのが一般的である。通常の枚葉式スパッタ装置は、成膜室内の下方に透光性基板を載置する回転ステージが設けられており、回転ステージの直上にターゲットが配置されている。しかし、ハーフトーン位相シフト膜の成膜に通常の枚葉式スパッタ装置を用いた場合、透光性基板の主表面形状が矩形であることに起因し、主表面の外周側の膜厚が中心側の膜厚よりも相対的に薄くなりやすいという問題があった。位相シフト膜は、露光光を所定の透過率で透過する機能と、透過する露光光に対して、その位相シフト膜の膜厚と同じ距離だけ空気中を通過する露光光との間で所定の位相差を生じさせる機能が同時に求められる。成膜された位相シフト膜の面内での膜厚分布に偏りがあると、面内での透過率分布のばらつきが生じたり、面内での位相差分布にばらつきが生じたりする恐れがある。また、ＭｏＳｉＮやＭｏＳｉＯＮのように、ターゲット材にケイ素を含有する材料が使用され、透光性基板上に酸素や窒素を含有する材料の位相シフト膜をＤＣスパッタ法で成膜する場合、ケイ素の窒化物やケイ素の酸化物は導電性が低いことから、ターゲット表面でチャージアップによるパーティクルが発生しやすい。このパーティクルは、ターゲット表面の直下にある透光性基板上に落下し、位相シフト膜に入ることで欠陥になってしまう恐れがあ

る。つまり、欠陥発生率が上昇してしまうという問題もある。

[0003] このような矩形状のマスクブランクをスパッタ法で成膜する場合に生じる特有の問題を解決するため、特開２００２－０９０９７８号公報（特許文献１）に開示されているような、枚葉式スパッタ装置が使用されている。このスパッタ装置は、透光性基板を載置する回転ステージに対して、ターゲットを斜め上方に配置し、透光性基板とターゲットとの間で水平距離と垂直距離の両方を取っている（図２参照）。このような構成のスパッタ装置（いわゆる斜入射スパッタ方式のスパッタ装置）を用いて透光性基板上に位相シフト膜を成膜することで、基板の中心側の膜厚が相対的に厚くなることを抑制でき、かつターゲット表面でのチャージアップに起因する欠陥を低減することができていた。

[0004] 一方、ＭｏＳｉＮやＭｏＳｉＯＮのような金属とケイ素を含有する材料からなる薄膜は、この薄膜を有するマスクブランクから転写用マスクを作製したときに、その転写用マスクはマスクに照射される露光光に対する耐光性があまり高くないという問題があった。また、マスクブランクから転写用マスクを作製するプロセスで使用される薬液や、出来上がった転写用マスクに対して行われる洗浄の際に用いられる洗浄液に対する耐性もあまり高くない。さらに、この材料の薄膜は、比較的大きな圧縮応力を有する傾向もある。これらの問題を解決するために、例えば、特開２００２－１６２７２６号公報（特許文献２）に開示されているように、金属とケイ素と窒素を含有する光半透過膜を成膜したガラス基板に対し、加熱処理を行っている。

[0005] 一方、金属とケイ素と窒素を含有する光半透過膜を備えるマスクブランクに対して、空気中または酸素を含有する気体中で加熱処理を行うことで、耐光性を向上させることができる。このマスクブランクに対して加熱処理を行う場合、加熱処理後のマスクブランクを自然冷却すると、光半透過膜の光学特性の面内ばらつきが大きくなるという問題があった。この問題を解決するために、例えば、特開２００６－３２３２３６号公報（特許文献３）に開示されているように、加熱処理を行った直後のマスクブランクに対して、冷却

手段を用いて強制的に冷却する処理を行っている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００２－０９０９７８号公報

特許文献2：特開２００２－１６２７２６号公報

特許文献3：特開２００６－３２３２３６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 遷移金属とケイ素と窒素とを含有する材料からなる薄膜（光半透過膜等）は、空気中または酸素を含有する気体中で加熱処理を行うと、薄膜の表面から酸素を取り込み、膜中の他の領域よりも酸素濃度が高い層（酸化層）が形成される。この薄膜に対して、加熱処理を行う場合、そしてさらに強制冷却処理も行う場合、１枚のマスクブランクに対してそれぞれ処理を行う、いわゆる枚葉式処理の方が、薄膜の酸化層の面内における膜厚分布の均一性を高くすることができ、その結果、処理後の薄膜における光学特性の面内ばらつきをより小さくすることができる。しかし、スループットを考慮すると、複数枚のマスクブランクを一度に処理する、いわゆるバッチ式処理の方が望ましい。複数枚のマスクブランクに対し、バッチ式で加熱処理を行う場合、加熱装置としては、例えば、特許文献２の図５に開示されているような縦型炉が用いられる。

[0008] この縦型炉は、石英チューブの内部に、石英ボードが設けられている。この石英ボードに複数のマスクブランクを載置することによって、石英チューブの内部において、複数のマスクブランクは互いに所定の間隔をおいて縦積みに配置される。このようなマスクブランクの配置状態で、石英チューブの外周に配置されたヒーターによって、加熱処理が行われる。このとき、マスクブランクに対して、ヒーターは端面側（外周側）の位置にあるため、ヒーターからの熱はマスクブランクの外周側から加わる。また、加熱処理終了後

、自然冷却でマスクブランクを冷却する場合、石英チューブからの余熱がマスクブランクの外周側に多く付与されるため、冷めにくくなる。また、自然冷却の場合、薄膜の表面温度がゆっくり低下しながら薄膜の表面から酸素が取り込まれていく。このため、薄膜の表面における酸素の取り込み量が面内で大きくばらつき、薄膜の酸化層の面内における膜厚分布のばらつきが生じやすくなる。これらのことから、複数のマスクブランクに対し、縦型炉を用いて加熱処理し、その後、自然冷却する方法を適用した場合、薄膜の光学特性のばらつきを抑制することが困難であった。

[0009] このため、本発明者らは、マスクブランクの加熱処理に縦型炉を用いる場合において、加熱処理に引き続いて強制冷却処理を行えるような縦型炉を鋭意検討した。その結果、図３に示すような縦型炉１００の構成を見出した。図３の縦型炉１００は、特許文献２に開示されている縦型炉とは、２層構造の石英チューブ１０における外管１０Ａの内壁と内管１０Ｂの外壁に挟まれる空間に冷媒を導入することで、内管１０Ｂを強制的に冷却できる機能（冷却器）を有する点が大きく異なる。この機能によって、内管１０Ｂの内部空間である加熱冷却室１７内（炉内）の気体やマスクブランク５を強制的に冷却することができる。外管１０Ａの上部と下部には、冷媒を空間内に流入および流出させるための冷媒流入管１１，冷媒流出管１２を備えている。また、縦型炉１００は、マスクブランク５に対して加熱処理する際に晒す気体（空気、酸素を含有する気体等）を加熱冷却室１７内に流入および流出させるための、気体流入管１３および気体流出管１４を備えている。外管１０Ａの外周には、マスクブランク５を加熱処理する際に使用するヒーター（加熱器）１５が設けられている。そして、炉内には、複数のマスクブランク５を載置するための石英ボード１６が設置されている。

[0010] このような縦型炉１００を使用することによって、複数のマスクブランク５をバッチ式で、加熱処理および強制冷却処理を行うことが実現できる。しかし、このようなバッチ式の加熱処理および強制冷却処理を行った場合であっても、処理後のマスクブランク５における薄膜の光学特性の面内ばらつき

を抑制することが難しいことが判明した。この縦型炉１００は、強制冷却処理を行う際、冷媒によって、石英チューブ１０の内管１０Ｂが冷やされ、さらに内管１０Ｂの内壁を介して加熱冷却室１７の気体が冷却されるようになっている。複数のマスクブランク５は、水平方向に配置されているため、最初にマスクブランク（薄膜）５の端面側（外周側）が強制冷却される。そして、薄膜４は端面側から中央側に向かって順に強制冷却されていく。薄膜４は表面温度が所定以上の状態では酸素を多く取り込むが、薄膜４の表面温度が急速に低下すると酸素を取り込む量が大幅に低下する。

[0011] 図４に、縦型炉１００を用いて、加熱処理および強制冷却処理を行った後のマスクブランク５の断面を示す。このマスクブランク５は、透光性基板１上に、遷移金属とケイ素と窒素を含有する材料からなる薄膜４を形成する工程において、図２に示すような斜入射スパッタ方式のスパッタ装置を用い、主表面内における膜厚均一性が高い薄膜となるような条件で薄膜４を形成したものである。すなわち、薄膜４の中央部（中央側の領域）の膜厚H_{c4}と外周部（外周側の領域）の膜厚H_{o4}はほぼ同じとなっている。このマスクブランク５は、前記のとおり、薄膜４の成膜後、縦型炉１００で加熱処理および強制冷却処理を行っている。それらの処理後のマスクブランク５は、薄膜４の外周部では酸化層４２の厚さが相対的に薄くなり、薄膜の中央部では、酸化層４２の厚さが相対的に厚くなっている（酸化層４２を除く薄膜４の領域４１は、外周部で厚さが相対的に厚く、中央部で厚さが相対的に薄くなっている。）。すなわち、中央部の酸化層４２の膜厚H_{c42}が外周部の酸化層４２の膜厚H_{o42}よりも厚い（酸化層４２を除く薄膜４の領域４１は、中央部の膜厚H_{c41}が外周部の膜厚H_{o41}よりも薄い。）。ここで、図４では、透光性基板１の中心を基準とした一辺が所定長さの四角形を規定し、その四角形の内側の領域を中央部とし、その四角形の外側の領域を外周部としている。例えば、従来広く用いられているマスクブランクのサイズである、透光性基板の一辺が約１５２ｍｍの方形状の場合、前記の四角形の一辺の長さは、例えば１３２ｍｍとするとよい。なお、この四角形の一辺の長さはこれに限定され

るものではない。また、中央部と外周部の境界線の形状は、四角形に限定されるものではない。

[0012] 従来、マスクブランク５における透光性基板１上に設けられる薄膜４は、主表面上で膜厚ができる限り均一になることが望ましいとされてきた。また、薄膜４の膜組成についても、主表面内で出来る限り均一になることが望ましいとされてきた。そして、均一な膜厚の分布および均一な膜組成の分布により近づくように、薄膜４を成膜する成膜装置の条件を設定し、薄膜形成工程を実行していた。このため、加熱処理および強制冷却処理前の薄膜４は、主表面内での透過率分布の均一性が高くなっている。加熱処理と強制冷却処理を行った後に薄膜４の表層に形成される酸化層４２は、その酸化層４２を除く領域４１の薄膜の材料に比べて、透過率が大幅に高い材料である。前記のマスクブランク５は、酸化層４２の膜厚分布の均一性が低いため、薄膜４全体での透過率の面内分布の均一性も低くなってしまっている（面内ばらつきが大きくなってしまっている）。薄膜４が、所定の透過率を有するだけでなく、透過する露光光に対して所定量の位相シフトを生じさせる機能をも有する位相シフト膜である場合、主表面内での位相シフト量の分布についても、特に高い均一性が求められる。このため、薄膜４が位相シフト膜の場合は、特に問題となる。さらに、この薄膜４を有するマスクブランク５から作製される転写用マスクはマスクに照射される露光光が波長の短いＡｒＦエキシマレーザーである場合には、顕著に影響が表れるため問題となる。

課題を解決するための手段

[0013] 前記の技術的課題を解決するため、本発明者らは鋭意研究を行った。まず、複数枚のマスクブランクの薄膜に対して、縦型炉１００を用いてバッチ式で加熱処理および強制冷却処理を行う場合、薄膜の表層に形成される酸化層の膜厚分布を均一にすることは困難であることが判明した。そこで、本発明者らは、酸化層の膜厚分布が主表面の中央部で厚く、外周部で薄いことを前提条件とし、酸化層が形成された後の薄膜の透過率分布が均一になるように、薄膜形成工程の段階で調整することを試みた。まず、薄膜の膜組成を中央

部で透過率が低く、外周部で透過率が高くなるような成膜条件を本発明者らは鋭意研究した。しかしながら、薄膜を形成する工程で既にそのような透過率分布になるように制御することが、困難であることが判明した。次に、薄膜を形成するときの膜厚分布で、酸化層が形成された後における薄膜の透過率分布の均一性を高くすることを本発明者らは鋭意研究した。その結果、薄膜を形成する工程で、中央部を厚く、外周部を薄く形成しておけば、後工程においてバッチ式で加熱処理および強制冷却処理を行っても、最終的に酸化層が形成された後の薄膜における透過率分布の面内均一性を高くすることが可能であることが判明した。

[0014] 本発明は、以上の本発明者らの鋭意研究の結果としてなされたものであり、以下の構成を有する。

（構成１）

透光性基板の主表面上に、転写パターン形成用の薄膜を備えたマスクブランクであって、

前記薄膜は、遷移金属とケイ素を含有し、さらに酸素または窒素のうち少なくともいずれかを含有する材料からなり、

前記薄膜は、その表層に前記表層を除く領域の薄膜よりも酸素含有量が多い酸化層を有し、

前記薄膜は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されており、

前記酸化層は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されていることを特徴とするマスクブランク。

[0015] （構成２）

前記薄膜は、露光光に対して１％以上の透過率を有する半透過膜であることを特徴とする構成１記載のマスクブランク。

（構成３）

前記薄膜は、露光光に対して１％以上の透過率を有し、かつ、前記薄膜を透過した露光光と前記薄膜の膜厚と同じ距離だけ空気中を通過した露光光と

の間に位相差を生じさせるハーフトーン位相シフト膜であることを特徴とする構成１記載のマスクブランク。

[0016] （構成４）

前記薄膜は、前記透過率の面内分布が０．６％の範囲内であることを特徴とする構成２または３に記載のマスクブランク。

（構成５）

前記薄膜は、前記位相差の面内分布が４度の範囲内であることを特徴とする構成３に記載のマスクブランク。

[0017] （構成６）

透光性基板の主表面上に、転写パターン形成用の薄膜を備えたマスクブランクの製造方法であって、

前記透光性基板の主表面上に、遷移金属とケイ素を含有するターゲットを用い、酸素または窒素のうち少なくともいずれかを含有するスパッタリングガス中でスパッタリング法により前記薄膜を形成する薄膜形成工程と、

前記薄膜形成工程で形成した前記薄膜に対し、酸素を含有する気体中で加熱処理および強制冷却処理を行う加熱冷却処理工程とを有し、

前記薄膜形成工程は、前記薄膜を主表面側おける外周部の厚さよりも中央部の厚さを厚くなるように形成する工程であり、

前記加熱冷却処理工程は、前記薄膜の表層にその表層を除く領域の薄膜よりも酸素含有量が多い酸化層を形成する工程であり、かつ前記酸化層を主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚くなるように形成する工程であることを特徴とするマスクブランクの製造方法。

[0018] （構成７）

前記加熱冷却処理工程は、加熱冷却室内に、前記薄膜が形成された複数枚の前記透光性基板を、主表面を上下方向とし、かつ基板同士で間隔をおいて縦積みに配置し、加熱冷却室外であり、かつ透光性基板の端面側に配置された加熱器と冷却器によって、加熱処理と強制冷却処理を行う工程であることを特徴とする構成６記載のマスクブランクの製造方法。

（構成８）

前記加熱冷却処理工程は、加熱器による加熱処理を行った後であり、かつ加熱冷却室内の温度が３００℃以上のときに、冷却器による強制冷却処理を行う工程であることを特徴とする構成７記載のマスクブランクの製造方法。

[0019] （構成９）

前記薄膜形成工程は、前記透光性基板を主表面の中心を通る回転軸で回転させ、スパッタリングターゲットのスパッタ面を、前記透光性基板の主表面と対向し、かつ前記主表面に対して角度を有する位置であり、前記透光性基板の回転軸と、前記スパッタ面の中心を通り前記透光性基板の回転軸に対して平行な直線とがずれた位置に配置し、スパッタリング法によって前記薄膜を形成することを特徴とする構成６から８のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。

（構成１０）

前記薄膜は、露光光に対して１％以上の透過率を有する半透過膜であることを特徴とする構成６から９のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。

[0020] （構成１１）

前記薄膜は、露光光に対して１％以上の透過率を有し、かつ、前記薄膜を透過した露光光と前記薄膜の膜厚と同じ距離だけ空気中を通過した露光光との間に位相差を生じさせるハーフトーン位相シフト膜であることを特徴とする構成６から９のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。

（構成１２）

前記薄膜は、前記透過率の面内分布が０．６％の範囲内であることを特徴とする構成１０または１１に記載のマスクブランクの製造方法。

[0021] （構成１３）

前記薄膜は、前記位相差の面内分布が４度の範囲内であることを特徴とする構成１１記載のマスクブランクの製造方法。

（構成１４）

構成１から５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形成されていることを特徴とする転写用マスク。

[0022] （構成１５）

構成６から１３のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法で製造されたマスクブランクの前記薄膜に転写パターンを形成するパターン形成工程を有することを特徴とする転写用マスクの製造方法。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、表層に酸化層を有する薄膜を備えるマスクブランクにおいて、前記酸化層の膜厚が外周部よりも中央部が厚く形成される場合でも、薄膜全体における透過率等の光学特性の主表面側での均一性を所定の許容範囲内とすることができる。また、薄膜を備えるマスクブランクに対して加熱処理および強制冷却処理を行った結果、薄膜の表層に酸化層が形成されても、その表層を含む薄膜全体における透過率等の光学特性の主表面内での均一性を所定の許容範囲内とすることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の実施の形態におけるマスクブランクの模式的断面図である。

[図2]薄膜形成工程で用いられるスパッタリング装置の模式図である。

[図3]加熱処理および強制冷却処理に用いられる縦型炉の模式図である。

[図4]従来の膜厚分布の薄膜に対して加熱処理及び強制冷却処理を行った後のマスクブランクの模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のマスクブランクは、構成１にあるように、透光性基板の主表面上に、転写パターン形成用の薄膜を備えたマスクブランクであって、

前記薄膜は、遷移金属とケイ素を含有し、さらに酸素または窒素のうち少なくともいずれかを含有する材料からなり、

前記薄膜は、その表層に前記表層を除く領域の薄膜よりも酸素含有量が多い酸化層を有し、

前記薄膜は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されており、

前記酸化層は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されていることを特徴とする。

[0026] また、本発明のマスクブランクの製造方法は、構成６にあるように、透光性基板の主表面上に、転写パターン形成用の薄膜を備えたマスクブランクの製造方法であって、

前記透光性基板の主表面上に、遷移金属とケイ素を含有するターゲットを用い、酸素または窒素のうち少なくともいずれかを含有するスパッタリングガス中でスパッタリング法により前記薄膜を形成する薄膜形成工程と、

薄膜形成工程で形成した前記薄膜に対し、酸素を含有する気体中で加熱処理および強制冷却処理を行う加熱冷却処理工程とを有し、

前記薄膜形成工程は、前記薄膜を主表面側おける外周部の厚さよりも中央部の厚さを厚くなるように形成する工程であり、

前記加熱冷却処理工程は、前記薄膜の表層にその表層を除く領域の薄膜よりも酸素含有量が多い酸化層を形成する工程であり、かつ前記酸化層を主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚くなるように形成する工程であることを特徴とする。

[0027] 本発明において、前記薄膜は、その表層に前記表層を除く領域の薄膜よりも酸素含有量が多い酸化層を有する。図１に示すように、このマスクブランク３は、透光性基板１の主表面上に転写パターン形成用の薄膜２を備えた構成であり、薄膜２は、その表層に前記表層を除く領域の薄膜２１よりも酸素含有量が多い酸化層２２を有する。また、前記薄膜２は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されている。図１に示すように、薄膜２は、主表面側における外周部の厚さH_{o2}よりも中央部の厚さH_{c2}が厚く形成されている。詳しくは、薄膜２は、薄膜２の外周部から中央部に向かって膜厚が増加している。

[0028] ここで、図１においても、透光性基板１の中心を基準とした一辺が所定長

さの四角形を規定し、その四角形の内側の領域を中央部とし、その四角形の外側の領域を外周部としている。例えば、従来広く用いられているマスクブランクのサイズである、透光性基板の一辺が約１５２ｍｍの方形状の場合、前記の四角形の一辺の長さは、例えば１３２ｍｍや１４２ｍｍとするとよい。なお、この四角形の一辺の長さはこれに限定されるものではない。また、中央部と外周部の境界線の形状は、四角形に限定されるものではない。特に、薄膜２の中央部の厚さH_{c2}は、薄膜２の中央部の中心で測定された膜厚であると好ましい。また、薄膜２の外周部の厚さH_{o2}は、薄膜２の外周部における内周部との境界線近傍で測定された膜厚であると好ましい。さらには、境界線が一辺が１３２ｍｍの四角形状の場合、薄膜２の外周部の厚さH_{o2}は、その四角形の角部近傍における薄膜２の外周部で測定された膜厚であるとより好ましい。

[0029] 前記酸化層２２は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されている。図１に示すように、酸化層２２は、主表面側における外周部の厚さH_{o22}よりも中央部の厚さH_{c22}が厚く形成されている。詳しくは、酸化層２２は、薄膜２の外周部から中央部に向かって膜厚が増加している。酸化層２２の中央部の厚さH_{c22}は、薄膜２の主表面側の中心で測定された膜厚であると好ましい。また、酸化層２２の外周部の厚さH_{o22}は、酸化層２２の外周部における内周部との境界線近傍で測定された膜厚であると好ましい。さらには、境界線が一辺が１３２ｍｍの四角形状の場合、酸化層２２の外周部の厚さH_{o22}は、その四角形の角部近傍における薄膜２の外周部で測定された膜厚であるとより好ましい。

[0030] 前記薄膜２の主表面側における外周部および中央部の各膜厚と、前記酸化層２２の主表面側における外周部および中央部の各膜厚は、マスクブランク３から転写用マスクを作製した後における、転写パターンが形成された薄膜（薄膜パターン）に求められる光学特性（露光光に対する透過率、露光光に与えるべき位相シフト量等）によって決定される。前記薄膜２が、求められる光学特性を満たすことを前提条件として、その薄膜２に形成される酸化層

２２の膜厚の面内分布（前記酸化層２２の主表面側における外周部の膜厚H_{o22}と、および中央部の膜厚H_{c22}の差）と、その薄膜２に酸化層２２が形成されることによって変わる光学特性の変化量から、透光性基板１に薄膜２を形成するときの膜厚分布（前記薄膜の主表面側における外周部の膜厚H_{o2}と、および中央部の膜厚H_{c2}）を決定する。

[0031] 本発明における転写パターン形成用の薄膜２は、遷移金属Ｍとケイ素（Ｓｉ）を含有し、さらに酸素（Ｏ）または窒素（Ｎ）のうち少なくともいずれかを含有する材料で形成されている。一般に、これらの材料からなる薄膜２の表層に形成される酸化層２２は、ケイ素と酸素の含有量が多い層になる傾向が大きい。このような酸化層２２は、酸化層２２以外の薄膜の部分２１に比べて、透過率が高く（材料の消衰係数ｋが小さく）、透過する露光光に対して生じさせる位相シフト量が小さくなる（材料の屈折率ｎが小さくなる）。しかし、酸化層２２は、透過する露光光を多少減衰させ、透過する露光光の位相を多少シフトさせる。薄膜２全体での主表面側における透過率分布と位相シフト量の分布の均一性を高くするには、酸化層２２による影響を無視するわけにはいかない。このため、透光性基板１上に、最初に形成する薄膜２の膜厚分布は、後工程でその薄膜２の表層に形成される酸化層２２の膜厚分布とその酸化層２２が透過率や位相シフト量に与える影響を考慮して、決定する必要がある。よって、単純に、酸化層が形成された後、酸化層を除く薄膜の領域における外周部の膜厚（H_{o21}）と中央部の膜厚（H_{c21}）が同一になるように、薄膜の膜厚分布を選定すればよいというわけではない。なお、酸化層２２を除く薄膜２の領域２１における中央部の膜厚H_{c21}が、当該領域２１における外周部の膜厚H_{o21}よりも薄くなる構成であると好ましい。

[0032] 前記酸化層２２は、自然酸化や転写用マスクの形での使用（露光光の長時間照射）で形成されたものは含まれない。薄膜２の自然酸化や転写用マスクの形で使用していく中で薄膜パターンに形成されてしまう酸化層（以下、自然酸化等による酸化層という）は、表層の酸化が均等に進行する傾向が強い。このため、形成される表層の膜厚の均一性が比較的高く、構成１や構成６

に係る発明のような膜厚分布の酸化層２２にはなり難い。よって、自然酸化等による酸化層だけを問題とする場合においては、薄膜を形成する工程において、主表面内で膜厚分布を変える必要性は低い。自然酸化等による酸化層だけを問題とする場合において、本発明のような薄膜の構成にすると、逆に光学特性の面内ばらつきが大きくなる恐れがある。

[0033] 薄膜２において、中央部の厚さH_{c2}と外周部の厚さH_{o2}の比率は、前記薄膜２の組成や、前記薄膜２の透過率、前記薄膜２の膜厚等との関係で一概に言えないが、例えば、H_{o2}/H_{c2}＝０．９４～０．９９の範囲が好ましく、０．９５～０．９８の範囲であるとより好ましい。この場合において、酸化層２２の中央部の厚さH_{c22}と外周部の厚さH_{o22}の比率は、例えば、H_{o22}/H_{c22}＝０．１７～０．８８の範囲が好ましく、０．２５～０．７５の範囲であるとより好ましい。また、酸化層２２の膜厚は、最も厚い部分（中央部）でも４ｎｍ以下であることが好ましく、３ｎｍ以下であるとより好ましい。

[0034] 前記転写パターン形成用の薄膜２は、遷移金属Ｍとケイ素（Ｓｉ）を含有し、さらに酸素（Ｏ）または窒素（Ｎ）のうち少なくともいずれかを含有する材料からなる。遷移金属Ｍとしては、モリブデン（Ｍｏ）、タンタル（Ｔａ）、タングステン（Ｗ）、チタン（Ｔｉ）、クロム（Ｃｒ）、ハフニウム（Ｈｆ）、ニッケル（Ｎｉ）、バナジウム（Ｖ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、ロジウム（Ｒｈ）、ニオブ（Ｎｂ）、パラジウム（Ｐｂ）等の何れか一つまたは合金、などが挙げられる。前記転写パターン形成用の薄膜２は、上記の成分に加え、炭素、水素、不活性ガス（ヘリウム，アルゴン，キセノン等）等を含有する材料からなる場合が含まれる。

[0035] 前記転写パターン形成用の薄膜２としては、さらに具体的には、遷移金属シリサイド、遷移金属シリサイド窒化物、遷移金属シリサイド窒化酸化物、遷移金属シリサイド酸化物、などが挙げられる。また、前記薄膜２は、単層構造、多層構造を含む。前記薄膜２は、反射防止層を含む態様であってもよい。前記薄膜２は、組成傾斜膜を含む。

[0036] 前記薄膜２は、半透過膜を含む。半透過膜は、単層構造、低透過率層と高透過率層とからなる２層構造、多層構造を含む。

また、半透過膜は、高透過率タイプを含む。高透過率タイプは、例えば、通常の透過率１～１０％未満に対し、相対的に高い透過率１０～３０％を有するものをいう。

前記薄膜２は、位相シフトマスクやエンハンサーマスクにおける半透過膜又は、バイナリマスクにおける遮光膜、とすることができる。バイナリマスクの遮光膜においても、ＥＭＦバイアスの観点で位相差の低減が要求されており、例えば、位相差の面内分布が厳密に問われる場合においては、本願発明の適用効果がある。

[0037] 本発明において、前記遷移金属は、モリブデンであることが好ましい。前述したように、ＭｏＳｉＮやＭｏＳｉＯＮ等の材料からなる薄膜２は、比較的大きな圧縮応力を有する傾向があり、圧縮応力を低減させるためには加熱処理が有効であり、本願課題が特に顕著になるからである。前記転写パターン形成用の薄膜２としては、例えば、モリブデンシリサイド（ＭｏＳｉ）、モリブデンシリサイド窒化物（ＭｏＳｉＮ）、モリブデンシリサイド窒化酸化物（ＭｏＳｉＮＯ）、モリブデンシリサイド酸化物（ＭｏＳｉＯ）、モリブデンシリサイド窒化炭化物（ＭｏＳｉＣＮ）、モリブデンシリサイド酸化炭化物（ＭｏＳｉＯＣ）、モリブデンシリサイド酸化窒化炭化物（ＭｏＳｉＯＣＮ）などが挙げられる。

[0038] 前記酸化層２２は、構成６にも記載されているように、薄膜２に対して、酸素を含有する気体中で加熱処理と強制冷却処理を行う加熱冷却処理工程の過程で形成されることが好ましい。加熱処理で加熱した薄膜２を強制冷却で急冷することにより、薄膜表層における酸素取り込み量の面内ばらつき度合いを制御しやすくなるためである。

[0039] 本発明において、前記酸化層２２は、構成６に示すような加熱冷却処理工程によって形成されることが好ましい。この加熱冷却処理は、薄膜２を有するマスクブランク３に対し、酸素を含有する気体中で加熱処理を行い、かつ

自然冷却される前に強制的に冷却する強制冷却処理を行うものである。加熱冷却処理工程によって形成される酸化層２２は、加熱処理時の加熱温度がより高い方が高い酸化度の被膜となり、マスクブランク製造時の洗浄処理で使用される洗浄液に対する耐性、このマスクブランクから転写用マスクを作製するプロセスで使用される洗浄液に対する耐性、転写用マスクを洗浄するときの洗浄液に対する耐性がそれぞれ高くなる。遷移金属とケイ素を含有する材料からなる薄膜２の表層に各種洗浄耐性の高い酸化層２２を形成するには、少なくとも３００℃以上の加熱温度で加熱処理することが必要とされる。また、薄膜２への加熱処理は４００℃以上の加熱温度が好ましく、より好ましくは４５０℃以上である。一方、薄膜２への加熱処理の加熱温度は、透光性基板１への影響を考慮すると、９００℃以下であることが望ましい。

[0040] このような加熱冷却処理工程を複数枚のマスクブランク３に対して同時に行うことを実現するには、前記の構成７に示したように、加熱冷却室内に、薄膜２が形成された複数枚の透光性基板１を、主表面を上下方向とし、かつ基板同士で間隔をおいて縦積みに配置し、加熱冷却室外であり、透光性基板１の端面側（外周側）に加熱器と冷却器を配置し、加熱処理と強制冷却処理を行う工程とすることが好ましい。この工程を実現する加熱冷却装置としては、例えば、図３に示す縦型炉１００が挙げられる。この縦型炉１００は、石英チューブ１０の内管１０Ｂより内側の空間を加熱冷却室１７としている。その加熱冷却室１７内には、石英ボード１６（石英でできた棚）が配置されている。この石英ボード１６は、薄膜２が形成された透光性基板１（マスクブランク３）を、対向する主表面同士で互いに間隔をおいて配置することができるように、基板支持部１６Ａが設けられている。また、加熱冷却室１７には、気体流入管１３と気体流出管１４が接続されている。加熱冷却処理工程中、酸素を含有する気体（空気等）を気体流入管１３から流入させ、かつ気体流出管１４から流出させ、加熱処理室１７内の気体が常に入れ替わるようになっている。

[0041] 石英チューブ１０は、外管１０Ａと内管１０Ｂの２重管構造となっている

。外管１０Ａには、冷媒流入管１１，冷媒流出管１２が接続されている。この冷媒流入管１１，冷媒流出管１２で、外管１０Ａの内壁と内管１０Ｂの外壁に挟まれ空間に冷媒を流入・流出させることで、内管１０Ｂの内部空間である加熱冷却室１７を強制冷却させることができる。すなわち、石英チューブ１０と冷媒流入管１１，冷媒流出管１２と図示しない冷媒供給源によって、冷却器が構成されている。石英ボード１６に配置されたマスクブランク３と冷媒との位置関係により、強制冷却処理はマスクブランク３の外周側から行われることになる。外管１０Ａの外周に加熱器として、ヒーター１５が設けられている。石英ボード１６に配置されたマスクブランク３とヒーター１５との位置関係により、加熱処理もマスクブランク３の外周側から行われることになる。

[0042] 加熱冷却処理における強制冷却処理は、加熱処理しているマスクブランク３の薄膜２が自然冷却で酸化層２２の形成に大きなばらつきが発生する温度に降下する前には少なくとも行われることが望まれる。前記の構成８に示したように、加熱冷却処理工程を、加熱器による加熱処理を行った後であり、かつ加熱冷却室１７内の温度が３００℃以上のときに、冷却器による強制冷却処理を行う工程とすることが望ましい。ここでいう加熱処理を行った後とは、加熱処理の熱源である加熱器を停止した直後に限らず、加熱器を停止する直前に、冷却器による強制冷却を開始する工程も含まれる。前記薄膜２に対する加熱処理および強制冷却処理は、薄膜２の外周部から中央部に向かって加熱および冷却が進行するような加熱器および冷却器の配置が望ましい。このような加熱器および冷却器の配置とすることにより、加熱処理において、自然酸化に比べて酸素を膜中に取り込む速度が大幅に上昇する温度（約３００℃）に達してから、強制冷却処理において、酸素を膜中に取り込む速度が大幅に低下する温度に薄膜２の表面温度が低下するまでの時間が、薄膜２の外周部に比べて中央部の方が長くすることができる。これにより、薄膜２の表層に形成される酸化層２２の膜厚が、主表面側において、中央部が外周部に比べて厚くすることができる。

[0043] 加熱処理中と、少なくとも酸素を膜中に取り込む速度が大幅に低下する温度に薄膜２の表面温度が低下するまでの間の強制冷却処理中は、マスクブランク３の薄膜２の周囲には酸素を含有する気体が存在している必要がある。酸素を含有する気体としては、空気でもよいが、ケミカルフィルタを通したドライエアが好ましい。

[0044] 前記薄膜形成工程は、構成６に示すような透光性基板１の主表面上に、遷移金属とケイ素を含有するターゲットを用い、酸素または窒素のうち少なくともいずれかを含有するスパッタリングガス中でスパッタリング法によって薄膜２を形成する工程であることが好ましい。加熱冷却処理工程前の薄膜２の主表面側における膜組成の均一性が高いことが望まれるため、枚葉式スパッタ装置で薄膜２を形成することが好ましい。本発明における薄膜２は、主表面側における膜厚分布を制御することは必要であるが、膜厚分布が均一にすることはなく、逆に外周部の膜厚を相対的に薄くする。このため、透光性基板１の薄膜２を形成する側の主表面の直上に対向してターゲット面を配置した構成の枚葉式スパッタ装置を用いることも可能である。

[0045] 一方、形成された薄膜２の欠陥品質（パーティクルに起因する欠陥の低減）をより高めることを考慮すると、前記薄膜形成工程は、構成９のような、前記透光性基板１を主表面の中心を通る回転軸で回転させ、スパッタリングターゲットのスパッタ面を、前記透光性基板１の主表面と対向し、かつ前記主表面に対して角度を有する位置であり、前記透光性基板１の回転軸と、前記スパッタ面の中心を通り前記透光性基板１の回転軸に対して平行な直線とがずれた位置に配置し、スパッタリング法によって前記薄膜２を形成することが好ましい。より具体的には、前記の特開２００２－０９０９７８号公報に開示されており、また図２にも示している斜入射スパッタ法式のスパッタ装置を適用することが好ましい。なお、この場合、形成された薄膜２が本発明の膜厚分布になるように、ターゲット－基板間垂直距離（Ｔ／Ｓ）やオフセット距離を調整することが必要である。前記薄膜形成工程は、透光性基板１を回転させながら行うことが好ましい。透光性基板１を回転させない場合

に比べ、薄膜２の膜厚等を均一に成膜するためである。薄膜２を形成する方法としては、ＤＣスパッタ法、ＲＦスパッタ法、イオンビームスパッタ法が適用可能である。特に、前記薄膜形成工程は、ＤＣスパッタ法が好ましい。成膜速度が大きく、量産性に優れるためである。

[0046] 本発明において、前記薄膜２としては、構成２や構成１０のような、露光光に対して１％以上の透過率を有する半透過膜が挙げられる。このような半透過膜としては、例えば、エンハンサーマスク作製用の位相差ゼロの半透過膜や、半透過膜のみでは位相シフト効果を生じさせるだけの位相差は得られないが、透光部の基板表面から所定深さだけ掘り込むことで位相シフト効果を生じさせる位相差が得られる位相シフトマスクを作製するための半透過膜が挙げられる。なお、薄膜２がこの半透過膜であるにおいて、薄膜２の露光光に対する透過率は３０％以下であると好ましい。

[0047] 本発明において、前記薄膜２としては、構成３および構成１１のような、露光光に対して１％以上の透過率を有し、かつ、前記薄膜２を透過した露光光と前記薄膜２の膜厚と同じ距離だけ空気中を通過した露光光との間に位相シフト効果を生じさせる所定の位相差が得られるハーフトーン位相シフト膜が挙げられる。なお、薄膜２がハーフトーン位相シフト膜の場合において、薄膜２の露光光に対する透過率は３０％以下であると好ましい。また、薄膜２がハーフトーン位相シフト膜の場合において、露光光がその薄膜２を透過することで生じる位相差は、１６０度～２００度の範囲であると好ましく、１７０度～１９０度の範囲であるとより好ましい。

[0048] 本発明において、前記薄膜２がバイナリマスクの遮光膜の場合、その膜厚は、６５ｎｍ以下であることが好ましく、５５ｎｍ以下であることがさらに好ましい。また、前記薄膜２がハーフトーン位相シフトマスクのハーフトーン位相シフト膜の場合、その膜厚は、７５ｎｍ以下であることが好ましく、７０ｎｍ以下であることがさらに好ましい。また、前記薄膜２がエンハンサーマスクの半透過膜の場合、その膜厚は、４０ｎｍ以下であることが好ましく、３０ｎｍ以下であることがさらに好ましい。

[0049] 本発明において、前記薄膜２は、構成４、および構成１２に示すような、前記透過率の面内分布が０．６％の範囲内であることが好ましい。例えば、透過率の目標値に対して面内各所の透過率が、＋０．６％の範囲内である場合、－０．６％の範囲内である場合、透過率の目標値に対して面内各所の透過率の最大値および最小値が±０．３％の範囲内にある場合、であれば、前記透過率の面内分布は０．６％の範囲内となる。前記薄膜２は、透過率の目標値に対して面内各所の透過率（透過率の最大値および最小値）が±０．３％の範囲内にあることが、さらに好ましい。

[0050] 本発明において、前記薄膜２は、構成５および構成１３に示すような、前記位相差の面内分布が４度の範囲内であることが好ましい。例えば、位相差の目標値に対して面内各所の位相差が、＋４度の範囲内である場合、－４度の範囲内である場合、位相差の目標値に対して面内各所の位相差の最大値および最小値が±２度の範囲内にある場合、であれば、前記位相差の面内分布は４度の範囲内となる。前記薄膜２は、位相差の目標値に対して面内各所の位相差（位相差の最大値および最小値）が±２度の範囲内にあることが、さらに好ましい。

[0051] 本発明の転写用マスクは、構成１４に示すように、構成１から５のいずれかに記載のマスクブランク３の前記薄膜２に転写パターンが形成されていることを特徴とする。

[0052] 本発明の転写用マスクの製造方法は、構成１５に示すように、構成６から１３のいずれかに記載のマスクブランク製造方法で製造されたマスクブランク３の前記薄膜２に転写パターンを形成するパターン形成工程を有することを特徴とする。

[0053] 本発明において、マスクブランク３から転写用マスクを作製する際に、マスクブランク３の薄膜２上に形成されるレジストは、化学増幅型レジストであることが好ましい。高精度の加工に適するためである。また、レジストは電子線描画用のレジストであることが好ましい。高精度の加工に適するためである。

本発明は、電子線描画によりレジストパターンを形成する電子線描画用のマスクブランクに適用する。

[0054] 本発明において、透光性基板１は、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ない。本発明では、透光性基板１として、石英基板、その他各種のガラス基板（例えば、CaF_2基板、ソーダライムガラス、無アルカリガラス基板、アルミノシリケートガラス等）を用いることができるが、この中でも石英基板は、ＡｒＦエキシマレーザーの波長領域で透明性が高いので、本発明には特に好適である。

[0055] 本発明において、転写用マスクには、位相シフトマスク、位相シフト効果を使用しないバイナリマスク、が含まれる。転写用マスクには、レチクルが含まれる。位相シフトマスクには、ハーフトーン型（トライトーン型）等の位相シフトマスク、エンハンサーマスクが含まれる。

[0056] 本発明においては、前記半透過膜及びそのパターンの他に、他の薄膜及びそのパターンを形成できる。例えば、前記半透過膜の上又は下に遮光膜を有する形態の場合には、前記半透過膜の材料が遷移金属シリサイドを含むので、遮光膜の材料は、前記半透過膜に対してエッチング選択性を有する（エッチング耐性を有する）クロムや、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で構成することができる。これにより、光半透過膜パターンの上又は下に遮光膜パターンを形成できる。このクロムを含有する材料としては、クロム単体（Ｃｒ）の他、クロム（Ｃｒ）に窒素（Ｎ）、酸素（Ｏ）、炭素（Ｃ）、水素（Ｈ）、ヘリウム（Ｈｅ）などの元素を一以上含有する材料が含まれる。例えば、Ｃｒ、ＣｒＮ、ＣｒＯ、ＣｒＮＯ、ＣｒＮＣ、ＣｒＣＯＮなどや、これらに加え水素（Ｈ）、ヘリウム（Ｈｅ）をそれぞれ含有する材料が含まれる。

[0057] 本発明において、遷移金属とケイ素を含む薄膜２のドライエッチングには、例えば、SF_6、CF_4、C_2F_6、CHF_3等の弗素系ガス、これらとＨｅ、H_2、N_2、Ａｒ、C_2H_4、O_2等の混合ガスを用いることができる。また、クロム系薄膜のドライエッチングには、塩素系ガスと酸素ガスとを含む混合ガ

スからなるドライエッチングガスを用いることができる。ドライエッチングに用いる塩素系ガスとしては、例えば、Cl_2、$SiCl_4$、HCl、CCl_4、$CHCl_3$等が挙げられる。

[0058] 一方、本発明のマスクブランク３では、透光性基板１上に設けられる転写パターン形成用の薄膜２は、遷移金属とケイ素を含有し、さらに酸素または窒素のうち少なくともいずれかを含有する材料で形成される。しかし、ケイ素と窒素からなる材料、またはケイ素と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を、本発明のパターン形成用の薄膜２を形成する材料に用いた場合においても、本発明のパターン形成用の薄膜２の構成を適用することができ、同様の効果を得ることができる。

[0059] 具体的な構成としては、透光性基板１の主表面上に、転写パターン形成用の薄膜２を備えたマスクブランク３であって、前記薄膜２は、ケイ素と窒素からなる材料、またはケイ素と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からなり、前記薄膜２は、その表層に前記表層を除く領域２１の薄膜よりも酸素含有量が多い酸化層２２を有し、前記薄膜２は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されており、前記酸化層２２は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されているマスクブランク３である。

[0060] ケイ素と窒素からなる材料等を適用した転写パターン形成用の薄膜の場合でも、屈折率と消衰係数が高い元素である遷移金属を含有している本発明の転写パターン形成用の薄膜２ほどではないが、加熱冷却処理によって薄膜の表層に形成される酸化層の膜厚分布が均一でないことで、薄膜全体での透過率分布や位相シフト量の分布の均一性が低下することが生じる。よって、ケイ素と窒素からなる材料等を適用した転写パターン形成用の薄膜の場合でも、薄膜２と酸化層２２の各厚さを本発明に規定する構成とすることで、薄膜全体での透過率分布や位相シフト量の分布の均一性を高めることができる。

[0061] 同様に、本発明のマスクブランクの製造方法においても、薄膜形成工程を、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スパッタリング法によって、薄膜２を形成する工程に代えた場合においても、本発明のマスクブランクの製造方法で得られる効果と同様の効果を得ることができる。

[0062] 具体的な構成としては、透光性基板１の主表面上に、転写パターン形成用の薄膜２を備えたマスクブランク３の製造方法であって、前記透光性基板１の主表面上に、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スパッタリング法により前記薄膜２を形成する薄膜形成工程と、前記薄膜形成工程で形成した前記薄膜２に対し、酸素を含有する気体中で加熱処理および強制冷却処理を行う加熱冷却処理工程とを有し、前記薄膜形成工程は、前記薄膜２を主表面側おける外周部の厚さよりも中央部の厚さを厚くなるように形成する工程であり、前記加熱冷却処理工程は、前記薄膜２の表層にその表層を除く領域２１の薄膜２よりも酸素含有量が多い酸化層２２を形成する工程であり、かつ前記酸化層２２を主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚くなるように形成する工程であるマスクブランクの製造方法である。

[0063] 前記薄膜２に含有する半金属元素は、特に限定されない。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ようにすると、スパッタリングターゲットとして用いるケイ素にこれらの半金属元素を含有させることができ、ターゲットの導電性を高めることが期待できるため、好ましい。このマスクブランクの製造方法における薄膜形成工程では、いずれのスパッタリング法も適用できる。ターゲットの導電性が、遷移金属を含有させた薄膜の場合に比べて低いことから、ＲＦスパッタ法やイオンビームスパッタ法を適用するとより好ましい。

[0064] 前記薄膜２には、いずれの非金属元素を含有させてもよい。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。前記薄膜形成工程で使用する窒素系ガスは、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。酸化層２２が形成される前の前記薄膜２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、窒素ガスを適用するとより好ましい。前記薄膜形成工程で使用する希ガスは、いずれの希ガスも適用可能であるが、成膜レートのことを考慮すると、アルゴン、クリプトン、キセノンを適用することが好ましい。また、形成される薄膜２の応力を緩和することを考慮すると、原子量の小さいヘリウム、ネオンを適用し、薄膜２に積極的に取り込ませることが好ましい。

[0065] なお、遷移金属を含有しない材料で形成されている薄膜を有する前記のマスクブランクやそのマスクブランクの製造方法に関するその他の構成については、本発明のマスクブランク３や本発明のマスクブランク３の製造方法の場合と同様である。また、遷移金属を含有しない材料で形成されている薄膜を有する前記のマスクブランクを用いて作製される転写用マスクやその転写用マスクの製造方法についても、本発明の転写用マスクや本発明の転写用マスクの製造方法と同様である。

実施例

[0066] 以下、実施例に基づき、本発明をさらに具体的に説明する。

[0067] （実施例１）

透光性基板１として、主表面が約１５２ｍｍ×約１５２ｍｍの四角形であり、厚さが約６．２５ｍｍの合成石英ガラス基板を用い、その透光性基板１上に、モリブデン、シリコン、および窒素からなる半透過膜（薄膜）２を成膜した。半透過膜２の成膜には、図２に示す、いわゆる斜入射スパッタ方式かつ枚葉処理方式のＤＣスパッタリング装置を使用した。具体的には、モリブデン（Ｍｏ）とシリコン（Ｓｉ）との混合ターゲット（Ｍｏ：Ｓｉ＝１２ａｔ％：８８ａｔ％）を用い、アルゴン（Ａｒ）と窒素（N_2）とヘリウム（Ｈｅ）との混合ガス雰囲気（ガス流量比　Ａｒ：N_2：Ｈｅ＝８：７２：１０

０）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、シリコン及び窒素からなるＭｏＳｉＮ膜（位相シフト膜）２を形成した。このとき、形成される半透過膜２の平均膜厚が６９ｎｍであり、かつ中央部の膜厚が外周部の膜厚に比べて１８Å程度厚くなるように、ＤＣスパッタリング装置の成膜条件（Ｔ／Ｓ距離、オフセット距離、スパッタ電圧の諸条件）を設定した。ここで、形成される薄膜２の中央部と外周部の境界は、合成石英ガラス基板１の中心を基準とした一辺が１３２ｍｍの四角形とした。また、その境界から内側の領域を中央部とし、その境界から外側の領域を外周部とした。なお、ここでは、酸化層２２形成後における位相シフト膜（マスクブランク３が完成したときの位相シフト膜）２が、ＡｒＦエキシマレーザーの波長１９３ｎｍの露光光に対する透過率が６％であり、かつ位相シフト量が１７７度になるように成膜条件を設定した。

[0068] 形成されたＭｏＳｉＮ膜（位相シフト膜）２について、薄膜２の中央部（透光性基板の主表面の中心）に対して、位相シフト量測定装置（レーザーテック社製　ＭＰＭ１９３）でＡｒＦエキシマレーザーの波長である波長１９３ｎｍの光に対する透過率と位相シフト量をそれぞれ測定したところ、透過率が４．５２％、位相シフト量が１８２．５度であった。また、位相シフト膜２の中央部の膜厚として、透光性基板１の主表面の中心の膜厚をＸ線反射率法（ＸＲＲ）で測定したところ、７０２Åであった。位相シフト膜２の外周部の平均膜厚として、境界の四角形における４つの角部近傍の各外周部の膜厚をＸ線反射率法（ＸＲＲ）で測定し、平均値を算出たところ、６８４Åであった。なお、Ｘ線反射率法の測定では、リガク社製　ＧＸＲ３００ＲＤを使用した。

[0069] 次に、同様の手順で５枚作成したＭｏＳｉＮ膜（位相シフト膜）２を成膜した透光性基板１を、図３の縦型炉１００の石英ボード１６の各段の基板支持部１６Ａに間隔をおいて縦積みに載置した。ここで、石英ボード１６の最上段と最下段の基板支持部１６Ａには、位相シフト膜２が成膜されていない透光性基板（ダミー基板）を載置した。これは、最上段と最下段は、外乱等

の影響を受けやすく、酸化層２２の膜厚を制御することが難しいためである。薄膜２への加熱処理は、ヒーター（加熱器）１５で加熱し始めてから加熱冷却室１７内の温度が４５０℃に達したときから１時間行われた。そして、ヒーター１５からの加熱を停止した直後から、冷媒流入管１１から冷媒を注入し始め、加熱冷却室１７内を常温になるまで強制的に冷却することで、薄膜２への強制冷却処理を行った。この加熱処理および強制冷却処理によって、ＭｏＳｉＮ膜（位相シフト膜）の表層に酸化層２２を形成した。

[0070] 強制冷却処理後の位相シフト膜２を備える透光性基板５枚に対して、同様に波長１９３ｎｍの光に対する透過率と位相シフト量を測定した。薄膜２の中央部（透光性基板の主表面の中心）の測定結果は、透過率が平均６．１６％、位相シフト量が平均１７８．１度であった。また、位相シフト膜の外周部である酸化層２２の形成前に膜厚を測定した４箇所の外周部で、同様に透過率と位相シフト量をそれぞれ測定し、透過率の平均値と位相シフト量の平均値を算出した。その結果、位相シフト膜２の外周部における平均透過率が６．０７％、平均位相シフト量が１７７．３であった。また、５枚の強制冷却処理後の位相シフト膜２を備える透光性基板１は、薄膜の中央部、外周部ともに、透過率の測定値が、設計透過率の６％から±０．３％の範囲内に収まっていた。同時に、５枚のマスクブランク３は、位相シフト膜２の中央部、外周部ともに、位相シフト量の測定値が、設計位相シフト量の１７７度から±２度の範囲内に収まっていた。

[0071] さらに、この強制冷却処理後の位相シフト膜２を備える透光性基板１に対して、Ｘ線反射率法（ＸＲＲ）を用いて、酸化層２２の膜厚を測定した。その結果、位相シフト膜２の中央部が外周部よりも酸化層２２の膜厚が厚かった。また、酸化層２２の外周部と中央部の膜厚の差は、平均で１５Åであった。

[0072]（比較例１）

実施例１と同様に、透光性基板１上に、モリブデン、シリコン、および窒素からなる半透過膜（薄膜）４を成膜した。ただし、この比較例では、ＤＣ

スパッタリング装置で半透過膜を成膜する際、膜厚が主表面側で出来る限り均一になるような成膜条件を適用した。このため、透光性基板１上に形成されたＭｏＳｉＮ膜（位相シフト膜）４は、外周部と中央部の膜厚差が５Å程度と、実施例１に比べると大幅に小さかった。同様の手順で比較例１のＭｏＳｉＮ膜（位相シフト膜）４を成膜した透光性基板１を５枚作成した。さらに比較例１の位相シフト膜４を有する透光性基板５枚に対して、実施例１と同条件で加熱処理および強制冷却処理を行った。この加熱処理および強制冷却処理を行ったことにより、ＭｏＳｉＮ膜（位相シフト膜）４の表層に酸化層４２が形成されていた。

[0073] 強制冷却処理後の位相シフト膜４を備える透光性基板５枚に対して、同様に波長１９３ｎｍの光に対する透過率と位相シフト量を測定した。薄膜４の中央部（透光性基板１の主表面の中心）の測定結果は、透過率が６．４４％、位相シフト量が１７４．３度であった。また、位相シフト膜４の外周部である酸化層４２の形成前に膜厚を測定した４箇所の外周部で、同様に透過率と位相シフト量をそれぞれ測定し、透過率の平均値と位相シフト量の平均値を算出した。その結果、位相シフト膜４の外周部における平均透過率が５．７２％、平均位相シフト量が１８０．１であった。また、５枚の強制冷却処理後の位相シフト膜４を備える透光性基板１は、薄膜４の中央部、外周部ともに、透過率の測定値が、設計透過率の６％から±０．３％の範囲外となってしまっていた。同時に、５枚のマスクブランク５は、位相シフト膜４の中央部、外周部ともに、位相シフト量の測定値が、設計位相シフト量の１７７度から±２度の範囲外となってしまっていた。

[0074] （位相シフトマスクの作製）

上記実施例１で製造した位相シフトマスクブランク３の位相シフト膜２上に、クロムを含有する材料からなる遮光膜を成膜し、遮光膜を有する位相シフトマスクブランクを作製した。成膜した遮光膜は、位相シフト膜２側からＣｒＣＯＮ膜（膜厚３０ｎｍ）、ＣｒＮ膜（膜厚４ｎｍ）、ＣｒＯＣＮ膜（膜厚１４ｎｍ）が順に積層した構造とした。このＭｏＳｉＮからなる位相シ

フト膜２とＣｒ系材料からなる遮光膜の積層構造で、ＡｒＦエキシマレーザーの波長（１９３ｎｍ）に対する光学濃度は３．１であった。

[0075] この作製した遮光膜を有する位相シフトマスクブランクを用いてハーフトーン型位相シフトマスクを作製した。具体的には、まず、マスクブランクの遮光膜上に、レジスト膜として、電子線描画用化学増幅型ポジレジスト膜（富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製　ＰＲＬ００９）を形成した。レジスト膜の形成は、スピンナー（回転塗布装置）を用いて、回転塗布した。

[0076] 次に上記マスクブランク上に形成されたレジスト膜に対し、電子線描画装置を用いて位相シフト膜に形成すべき転写パターンの描画を行った後、所定の現像液で現像してレジストパターンを形成した。

続いて、上記レジストパターンをマスクとして、遮光膜のエッチングを行って遮光膜パターンを形成した。ドライエッチングガスとして、Cl_2とO_2の混合ガスを用いた。

次に、上記レジストパターンまたは遮光膜パターンをマスクとして、位相シフト膜のエッチングを行って位相シフトパターンを形成した。ドライエッチングガスとして、SF_6とＨｅの混合ガスを用いた。

[0077] 次に、残存するレジストパターンを除去し、電子線描画用化学増幅型ポジレジスト膜（富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製　ＰＲＬ００９）を回転塗布により、新たに形成した。さらに、形成したレジスト膜に対し、電子線描画装置を用いて遮光膜に形成すべき転写パターン（遮光帯等）の描画を行った後、所定の現像液で現像してレジストパターンを形成した。

[0078] 次に、このレジストパターンをマスクとして、遮光膜のエッチングを行って遮光帯等のパターンを形成した。最後に、残存するレジストパターンを除去し、所定の洗浄処理を施して、位相シフトマスクを得た。この位相シフトマスクは、位相シフトパターンの透過率および位相差の面内均一性は高く、高い精度で露光転写を行うことが可能であった。

符号の説明

[0079] １　透光性基板

２，４　薄膜

２２，４２　酸化層

３，５　マスクブランク

１０　石英チューブ

１１　冷媒流入管

１２　冷媒流出管

１５　ヒーター（加熱器）

１６　石英ボード

１７　加熱冷却室

１００　縦型炉

請求の範囲

[請求項1] 透光性基板の主表面上に、転写パターン形成用の薄膜を備えたマスクブランクであって、

前記薄膜は、遷移金属とケイ素を含有し、さらに酸素または窒素のうち少なくともいずれかを含有する材料からなり、

前記薄膜は、その表層に前記表層を除く領域の薄膜よりも酸素含有量が多い酸化層を有し、

前記薄膜は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されており、

前記酸化層は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されている

ことを特徴とするマスクブランク。

[請求項2] 前記薄膜は、露光光に対して１％以上の透過率を有する半透過膜であることを特徴とする請求項１記載のマスクブランク。

[請求項3] 前記薄膜は、露光光に対して１％以上の透過率を有し、かつ、前記薄膜を透過した露光光と前記薄膜の膜厚と同じ距離だけ空気中を通過した露光光との間に位相差を生じさせるハーフトーン位相シフト膜であることを特徴とする請求項１記載のマスクブランク。

[請求項4] 前記薄膜は、前記透過率の面内分布が０．６％の範囲内であることを特徴とする請求項２または３に記載のマスクブランク。

[請求項5] 前記薄膜は、前記位相差の面内分布が４度の範囲内である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6] 透光性基板の主表面上に、転写パターン形成用の薄膜を備えたマスクブランクの製造方法であって、

前記透光性基板の主表面上に、遷移金属とケイ素を含有するターゲットを用い、酸素または窒素のうち少なくともいずれかを含有するスパッタリングガス中でスパッタリング法により前記薄膜を形成する薄膜形成工程と、

前記薄膜形成工程で形成した前記薄膜に対し、酸素を含有する気体中で加熱処理および強制冷却処理を行う加熱冷却処理工程とを有し、

前記薄膜形成工程は、前記薄膜を主表面側おける外周部の厚さよりも中央部の厚さを厚くなるように形成する工程であり、

前記加熱冷却処理工程は、前記薄膜の表層にその表層を除く領域の薄膜よりも酸素含有量が多い酸化層を形成する工程であり、かつ前記酸化層を主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚くなるように形成する工程であることを特徴とするマスクブランクの製造方法。

[請求項7] 前記加熱冷却処理工程は、加熱冷却室内に、前記薄膜が形成された複数枚の前記透光性基板を、主表面を上下方向とし、かつ基板同士で間隔をおいて縦積みに配置し、加熱冷却室外であり、かつ透光性基板の端面側に配置された加熱器と冷却器によって、加熱処理と強制冷却処理を行う工程であることを特徴とする請求項６記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項8] 前記加熱冷却処理工程は、加熱器による加熱処理を行った後であり、かつ加熱冷却室内の温度が３００℃以上のときに、冷却器による強制冷却処理を行う工程であることを特徴とする請求項７記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項9] 前記薄膜形成工程は、前記透光性基板を主表面の中心を通る回転軸で回転させ、スパッタリングターゲットのスパッタ面を、前記透光性基板の主表面と対向し、かつ前記主表面に対して角度を有する位置であり、前記透光性基板の回転軸と、前記スパッタ面の中心を通り前記透光性基板の回転軸に対して平行な直線とがずれた位置に配置し、スパッタリング法によって前記薄膜を形成することを特徴とする請求項６から８のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項10] 前記薄膜は、露光光に対して１％以上の透過率を有する半透過膜であることを特徴とする請求項６から９のいずれかに記載のマスクブラ

ンクの製造方法。

[請求項11] 前記薄膜は、露光光に対して１％以上の透過率を有し、かつ、前記薄膜を透過した露光光と前記薄膜の膜厚と同じ距離だけ空気中を通過した露光光との間に位相差を生じさせるハーフトーン位相シフト膜であることを特徴とする請求項６から９のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項12] 前記薄膜は、前記透過率の面内分布が０．６％の範囲内であることを特徴とする請求項１０または１１に記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項13] 前記薄膜は、前記位相差の面内分布が４度の範囲内であることを特徴とする請求項１１記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項14] 請求項１から５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形成されていることを特徴とする転写用マスク。

[請求項15] 請求項６から１３のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法で製造されたマスクブランクの前記薄膜に転写パターンを形成するパターン形成工程を有することを特徴とする転写用マスクの製造方法。