

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3732853号  
(P3732853)

(45) 発行日 平成18年1月11日(2006.1.11)

(24) 登録日 平成17年10月21日(2005.10.21)

(51) Int. Cl. F I  
**G03F 1/14 (2006.01)** G O 3 F 1/14 Z  
**HO1L 21/027 (2006.01)** HO 1 L 21/30 5 O 2 P

請求項の数 8 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平6-512242	(73) 特許権者	503183330
(86) (22) 出願日	平成5年11月12日(1993.11.12)		ショット リトテック アクチエンゲゼル
(65) 公表番号	特表平8-503557		シャフト
(43) 公表日	平成8年4月16日(1996.4.16)		ドイツ 07705 イーナ オットー
(86) 国際出願番号	PCT/US1993/010709		ショット シュトラーセ 13
(87) 国際公開番号	W01994/011786	(74) 代理人	100077481
(87) 国際公開日	平成6年5月26日(1994.5.26)		弁理士 谷 義一
審査請求日	平成12年11月13日(2000.11.13)	(74) 代理人	100088915
審査番号	不服2003-8933(P2003-8933/J1)		弁理士 阿部 和夫
審査請求日	平成15年5月19日(2003.5.19)	(72) 発明者	アルベイ, ハッキ, ウフク
(31) 優先権主張番号	07/976, 782		アメリカ合衆国 12528 ニューヨー
(32) 優先日	平成4年11月16日(1992.11.16)		ク州 ハイランド メイヤー ドライブ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		25

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトマスクブランク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

選ばれた波長用の透過性埋込移相器 - フォトマスクブランクにおいて、  
 少なくとも 0 . 0 0 1 の透過度を持ち、0 ~ 6 の範囲内の消衰係数と 1 ~ 6 の屈折率とを有する金属成分と、0 ~ 2 の範囲内の消衰係数と 1 ~ 3 . 5 の屈折率とを有する誘電体成分との組合せを主成分とする光学的に不均質な減衰膜から成り、  
 前記金属成分が前記膜に対して 9 9 ~ 1 容量%であり、前記誘電体成分が前記膜に対して 1 ~ 9 9 容量%であり、  
 前記膜の一方の表面は他方の表面より高い金属成分含量を持ち、消衰係数の変化状態は前記膜の厚さ方向に徐々に変化し、  
 前記消衰係数の変化状態と前記膜の膜厚とは、前記波長の光に対して 1 8 0 ° ± 1 0 ° またはその奇数倍の位相偏移を与えるように選択されていることを特徴とする透過性埋込移相器 - フォトマスクブランク。

【請求項2】

前記位相偏移が 1 8 0 ° であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の透過性埋込移相器 - フォトマスクブランク。

【請求項3】

反射率が 0 ~ 0 . 5 0 の範囲内であることを特徴とする特許請求の範囲第 2 項記載の透過性埋込移相器 - フォトマスクブランク。

【請求項4】

前記金属成分が前記膜に対して85～95容量%であり、前記誘電体成分が前記膜に対して15～95容量%であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の透過性埋込移相器 - フォトマスクブランク。

【請求項5】

前記選ばれた波長が110nm～1000nmであることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の透過性埋込移相器 - フォトマスクブランク。

【請求項6】

前記金属成分と前記誘電体成分が、M-O-C-N材料、M-Cl-O-C-N材料、M-Cl-F-O-C-N材料、またはM-F-O-C-N材料（式中、MはCr, Fe, Mo, Zn, Co, Nb, Ta, W, Ti, Al, MgおよびSiから選ばれる）であることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の透過性埋込移相器 - フォトマスクブランク。

10

【請求項7】

前記MがCrであることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の透過性埋込移相器 - フォトマスクブランク。

【請求項8】

前記金属成分と前記誘電体成分がCr-O-C-N材料であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の透過性埋込移相器 - フォトマスクブランク。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、フォトマスクブランク、特に、特定の波長で入射光の移相をもたらすフォトマスクブランクに関する。

20

発明の背景

従来のフォトマスクブランクは、熔融シリカ板のような基板と、その上に設けられた不透明のクロム膜から成る点で共通している。フォトマスクは、該膜中に所望の開放領域パターンを与えることにより、これらのブランクから作られる。使用の際、フォトマスクの開放領域を通して光重合体で被覆した半導体ウエーハのような感光性基板の表面に光を光学的に照射する。現在では、フォトマスクには可視光または紫外線を照射する。光学的画像形成の根本的な限界は、照射光の波長程度の線幅が回折のため制限されることである。すなわち、所望の光学像と同程度の波長を持つ光が回折し、投射された像は所望の像より幅広くなる。

30

可視光または紫外線の波長より狭いパターンが作られるようにするため、従来技術はX線のような比較的波長の短い線源に移行することを考えてきた。米国特許第4,890,309号は、一種の減衰（不透明と反対に）フォトマスク、特にX線リソグラフィに有用なものであって、入射する電磁放射線の一部を通過させ（透過し）、かつマスクの開放領域を通過する放射線に対し前者の放射線を位相偏移させるように減衰膜の材質と厚さが選ばれるようなフォトマスクを、開示している。選択すべき材質は、タングステン、金、銀、これらの材料から成る合金の均質な膜、または高い原子番号の材料と低い原子番号の材料（例えば、タングステンと炭素）との交互の層である。

X線リソグラフィの費用と複雑さを避けるため、紫外線および可視光範囲用の様々な位相偏移フォトマスクが開発されてきた（例えば、B.J. Lin, SOLID STATE TECHNOLOGY, pp. 43-47, January, 1992参照）。これらの中にリム位相偏移フォトマスクがあり、これは基板のエッチングまたは付加的な位相偏移層の使用を必要とする。リム位相偏移フォトマスクは、本来任意のマスクパターンに適用できるが、露出時間を実用レベルに短縮させるために大きな正のマスクバイアスを必要とし、強い近接効果があるので、一回の共通の露出により任意のマスクパターンにつき全ての領域のサイズおよび形状を描くのは困難である。リム位相偏移フォトマスクの改良型は、当業界では減衰位相偏移フォトマスク（APSPM）として知られている。APSPMは、パターン形成された膜の従来の不透明なクロム部分の代わりに吸収性の部分透過型移相器を用いる。吸収性移相器の透過度は、ゴースト線の発生を防止するため、約0.20未満に調整される。しかしながら、全ての移相器が位相偏移を起こし、所望の量だけ吸収できるわけではない。結果として、様々な吸収特性と位相偏移

40

50

特性を持つ材料から成る多層構造が必要となる場合もある。市販のAPSPMは漸変オキシカルボ窒化クロム組成物膜を利用する。この膜は、組成が基板 - 膜界面ではCr-N化合物から、膜 - 外気界面ではCr-O化合物から成り、反射防止コーティングとしても機能する。このAPSPMは、ある程度の位相偏移を与えるが、所望の180°の位相偏位を達成するには、基板（この場合には溶融シリカ）の反応性イオンエッチングのような一層の処理が必要となる。

#### 発明の要約

本発明は、少なくとも0.001の透過度を持ち、金属成分と誘電体成分との組合せを主成分とする光学的に不均質な減衰膜から成る、選ばれた波長用の透過性埋込移相器 - フォトマスクブランク（EPS-PMB）において、該膜の一方の表面は他方の表面より高い金属成分含量を持ち、消衰係数の変化状態は膜の厚さ方向に徐々であり、該変化状態と膜厚は選ばれた波長で約180°（またはその奇数倍）の位相偏移を与えるように選ばれる。

#### 【図面の簡単な説明】

第1図は、代表的な金属材料についてナノメータで表わした波長（ ）の関数としての屈折率(n)と消衰係数(k)を示すグラフである。

第2図は、代表的な誘電体材料についてナノメータで表わした波長（ ）の関数としての屈折率(n)と消衰係数(k)を示すグラフである。

第3図は、波長253nmでの漸変埋込移相器 - フォトマスクブランクについてオングストロームで表わした基板表面からの距離(D)の関数としての屈折率(n)の深さ方向の変化状態を示すグラフである。

第4図は、253nmで用いた埋込移相器 - フォトマスクブランクについてナノメータで表わした波長（ ）の関数としての光透過度(T)を示すグラフである。

第5図は、253nmで用いた埋込移相器 - フォトマスクブランクについてナノメータで表わした波長（ ）の関数としての透過光位相偏移(S)を示すグラフである。

第6図は、波長365nmで用いた埋込移相器 - フォトマスクブランクについてオングストロームで表わした基板表面からの距離(D)の関数としての屈折率(n)の深さ方向の変化状態を示すグラフである。

第7図は、波長257nmで用いた埋込移相器 - フォトマスクブランクについてオングストロームで表わした基板表面からの距離(D)の関数としての屈折率(n)の深さ方向の変化状態を示すグラフである。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、フォトマスクブランクに好適な膜を提供する。この膜は、特定の入射光波長について約180°（好ましくは180° ± 10°）またはその奇数倍の位相偏移を与えるので、フォトマスクの製造に特に有用である。通常は、この膜は基板上に蒸着される。この基板は、用いられた入射光の波長に対し透過性の機械的に安定な材料であればよい。石英や溶融シリカ（ガラス）のような基板が入手しやすさとコストの点で好ましい。

本発明の膜は、消衰係数が膜の厚さ方向に変化するという点で光学的に不均質である。本発明にしたがう光学的に不均質な減衰膜は典型的には、一方の表面（通常は基板 - 膜界面）での光学的金属特性から他方の表面（通常は膜 - 外気界面）での光学的誘電特性へと連続的に変化する構造物の形態を取る。金属成分（例えばCr-N化合物）は0 ~ 6（好ましくは0.5 ~ 3.5）の範囲内の消衰係数を特徴とし、一般的にこの数値は1.5 ~ 6.5eVの範囲で光子エネルギーが増加するにつれて減少する。一方、誘電体成分（例えばCr-O化合物）は0 ~ 2（好ましくは0 ~ 1.5）の範囲内の消衰係数を特徴とし、一般的にこの数値は1.5 ~ 6.5eVの範囲内で光子エネルギーが増加するにつれて増加する。金属成分の屈折率は一般的に1 ~ 6であり、好ましくは2 ~ 5である。誘電体成分の屈折率は一般的に1 ~ 3.5、好ましくは1.2 ~ 2.8である。不均質な減衰膜の金属成分と誘電体成分は、遷移および非遷移金属フルオロ - オキシ - カルボ - 窒化物のような材料から選ぶことができる。本発明の実施に特に適した材料は、金属オキシ - カルボ - 窒化物（すなわちM-O-C-N）、金属クロロ - オキシ - カルボ - 窒化物（すなわちM-Cl-O-C-N）、金属クロロ - フルオロ - オキシ - カルボ - 窒化物（すなわちM-Cl-F-O-C-N）、および金属フルオロ - オキシ - カルボ - 窒化物

10

20

30

40

50

(すなわちM-F-O-C-N)(これらの式中、MはCr,Fe,Mo,Zn,Co,Nb,Ta,W,Ti,Al,MgおよびSiから成る群から選ばれる)である。中でも、CrはMとして好ましく、オキシ-カルボ-窒化クロムは性能と入手性の点で好ましい材料である。

膜の消衰係数のプロファイルは膜の厚さ方向に徐々に変化し、この変化は滑らかな連続的な変化か、段階的に区切られた変化であることができる。本発明においては、所定の膜についての金属成分と誘電体成分の容量%は、膜の両表面の消衰係数の平均値と等しい数値の消衰係数が得られるような膜厚中の箇所であらわれる。膜の消衰係数に関するこのような「光学的中間点」位置は、本発明では金属成分と誘電体成分との有効界面であると考えられる。ただし、膜厚中のその箇所では、消衰係数が変化する界面が突然に出現することはないと思われる。典型的には、屈折率のような他の光学的特性も膜の厚さ方向に徐々に変化する(例えば、第3図参照)。

10

本発明の目的を達成するため、光学的に不均質の膜は、膜により与えられる位相偏移がフォトマスクにより得られる線幅に所望の影響を及ぼすのに十分な程度の透過性を持たなければならない。フォトマスクブランクに用いられる膜の最大厚さ $d_{max}$ は、膜の誘電表面の誘電体成分の屈折率 $n_{top}$ と、用いられる光の波長 $\lambda$ により次式から推定されよう:

$$d_{max} = \frac{(m\lambda)}{(2(n_{top}-1))}$$

上式において $m$ は奇数の正の整数である。

事実上、 $m$ は典型的には1~3に等しいが、例えばX線領域ではこの値に限定されない。波長365ナノメートルで $n_{top}$ が1.5のとき、 $d_{max} = 365$ ナノメートルである。上記の式は、本質的に不透明でない本発明の膜について当てはまる(すなわち、膜の透過度は0.001を超えた値のままである)。

20

この最大厚さの定義に基づくと、金属成分と誘電体成分の容量は、厚さに関して言えば、本質的に0から、これらの不均質減衰膜は十分な透過性を持つことという要件により規定される厚さまで、変化する可能性がある。典型的には、金属成分は5~150ナノメートルの厚さを持ち、誘電体成分は10~400ナノメートルの厚さを持つ。

本発明の重要な特徴は、膜の組成が以下の多くの要件にしたがい設計できるということである。すなわち、膜は、用いられた光の所望の波長で埋込移相器により要求された180°の位相偏移を持つこと、また膜は所望の透過度を持つことである。さらに、膜の設計は特定の用途について所望される反射率も考慮に入れる必要がある。典型的には、所望の反射率は0~約0.5範囲内にある。

30

第1図と第2図に示したような金属および誘電体膜成分という特定の組合せに対しては、一般化された設計が採用できる。すなわち、一方の膜表面に(例えば基板に隣接して)金属成分を設け、他方の膜表面に(例えば外気に隣接して)誘電体成分を設け、上に述べたように金属から誘電体へと徐々に遷移させるといった選ばれた構成をとることである。上記2成分の各々に対する屈折率と消衰係数を用い、これに加え、推定された膜厚および光学的特性の変化についての選ばれた構成を用いることにより、該膜の透過度、反射率、位相偏移を算定できよう。これらの算定には、周知の行列法(参考のため本明細書中に記載したO.S. Heavens, "Optical Properties of Thin Solid Films", Dover Publications, NY, 1965, pp. 69-80を参照)を用いることができる。数値の計算にはコンピュータを使用してもよい。所定の構成には、製造可能範囲内で透過度、反射率および位相偏移の組合せを計算し、どの組合せが好ましい解決を与えるかを決定することにより、膜設計の最適化が達成される。行列法に基づいてコンピュータ演算によると、該構成は非常に多くの薄い均質層としてモデル化されられると思われ、全ての層の特性の行列を行列倍することにより膜の反射率、透過度、位相偏移が算出される。線形、二次、三次、指数形またはガウス形のような所定の光学特性像を用いてもよいかもしれない。実際には、この像は、膜の製造に用いられる特定の装置から拘束を受ける。通常、この装置によっても膜構造における領域の厚さの上限と下限が決定される。

40

典型的には、減衰膜は、この膜の総容量に対し99~1容量%(上述の通り)、好ましくは

50

85～5容量%の金属成分、および1～99容量%、好ましくは15～95容量%の誘電体成分を主成分とする。フォトマスクブランクは当業界で良く知られている方法により製造できる。本発明にしたがうフォトマスクブランクは、一般的に、単一の不均質減衰層を透明基板上に一回パス連続蒸着法で蒸着することにより製造できる。従来の基板をそのまま用いてもよいが、酸化インジウムまたは酸化第二スズのような材料の透明導電膜で被覆してもよい。

減衰膜は反応性スパッタ蒸着により基板上に堆積させることができる。反応性スパッタリングは真空室内で行われる被覆法である。真空室内には不活性ガスと反応性ガスから成る所定圧力のガス混合物で満たされたスパッタ室がある。スパッタされる材料から成る標的をスパッタ室内で導体陰極上に置く。標的に負の電位をかけると、標的表面から延びるプラズマが生成される。プラズマは、不活性および反応性ガスイオン・種と標的の原子単位から成る。標的の原子単位はプラズマを介して被覆される基板へ到達し、反応性ガス種と反応して種々の組成物を作る。これらの組成物は、基板がスパッタ室を移動するとともに各基板上に薄い膜または層として堆積される。この方法に適した不活性ガスは、アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノンを含む。適当な反応性ガスは窒素、酸素、メタン、二酸化炭素を含む。スパッタ室の圧力は通常 $3.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-3}$  Torrの範囲である。標的は典型的には、クロムまたはクロム系材料、例えば窒化クロム、炭化クロムまたは酸化クロムである。フォトマスクブランク製造用の反応性スパッタ蒸着の詳細については、米国特許第07/742,245号(1991年8月8日出願、参考のために本明細書中に記載)を参照のこと。

不均質減衰膜を持つ本発明のフォトマスクブランクは、基板をスパッタ室内で絶えず移動させる反応性スパッタ蒸着法を用い、スパッタ室内での基板の移動方向に間隔を置いて多数の標的(例えばクロム系標的)を設けることにより好適に調製できよう。スパッタ室内での条件(例、各標的に、例えば、直流および/または無線周波数により同時に適用される電荷)を制御することにより、各標的上のプラズマの組成、および標的間でのプラズマ重複が調節できる。すなわち、様々な組成の層および/または層間遷移領域を持つ単一の減衰層(すなわち、組成が一つの層の組成から次の層の組成へ徐々に変化し、最終的に不均質減衰層となる)が移動する基板上に堆積されるように調節がなされる。

本発明は、110nm～1000nmの範囲内の波長で用いることができる透過性EPS-PMBの実施態様を含む。

この発明の実施は、以下の実施例から一層明らかとなるが、本発明は該実施例には限定されない。

#### 実施例 1

2つのクロム標的を市販の直流平面マグネトロンスパッタ装置内に置いた。各標的は、幅約6インチ、長さ20インチ、高さ0.25インチであった。標的と標的との間の距離(端から端までの距離)は約5インチであった。スパッタ室には、アルゴン、窒素、酸素、二酸化炭素、メタンから成るガスが充満していた。磨いたガラス基板を第1表に述べた条件でスパッタ室内を移動させた。

## 第 1 表

操作圧力	$2.8 \times 10^{-3} \text{Torr}$
基板移動速度	240 mm/min.
直流電力 (標的 1)	1.4 KW
直流電力 (標的 2)	0.85 KW
Ar	90 sccm
O <sub>2</sub>	3.6 sccm
N <sub>2</sub>	24 sccm
CH <sub>4</sub>	3.5 sccm
CO <sub>2</sub>	7.5 sccm

上記の操作条件下、異なった 2 種のプラズマとプラズマ重複領域からの発光に起因して、第 1 の標的上の明るい青色から第 2 の標的上の明るいピンク色へと変化するカラースペクトルが加工室の側面に設けられた窓から裸眼で認められた。これにより、基板の移動方向におけるプラズマ内の組成勾配の存在が確かめられた。

室から取り出された基板は、スタイラスプロファイルメトリーで測定したところ、約 87 ナノメートルの膜被覆を持っていた。外気 - 膜界面と基板 - 膜界面の光反射率と透過度、楕円偏光スペクトルを測定した。これらの分光測定値を用いて、外気 - 膜界面と基板 - 膜界面での屈折率、消衰係数等の光学特性、さらにそれらの光学特性像を上述の行列法によりモデル化した。基板 - 膜界面での材料について算定した光学特性を第 1 図に表わしたところ、前記したように金属性を示した。一方、膜 - 外気界面での材料について算定した光学特性を第 2 図に表わしたところ、前記したように誘電性を示した。第 1 図と第 2 図、および測定した光学データ、楕円偏光データに合致した屈折率の推定像を行列法で求め、第 3 図に示す。他の像も合致するかもしれないが、測定した光学データ、楕円偏光データは均質な特性をもった膜を想定すると解釈不可能となる。

製造したフォトマスクブランクの透過度を第 4 図に示す。この図では膜透過度は波長 253nm で約 0.005 である。この波長では、行列法で求めた透過光の位相偏移は第 5 図に示すように約 180° である。この膜の反射率は 253nm で約 0.19 と測定された。したがって、このフォトマスクブランクは、253nm で使用される埋込移相器フォトマスクブランクと考えられる。

## 実施例 2

EPS-PMB は 365nm で用いられるように設計されている。第 1 図と第 2 図にそれぞれ示された金属成分と誘電体成分を用いて、365nm での透過度 0.027、反射率約 0.16、180° の位相偏移を持つ EPS-PMB に適した像を第 6 図に示す。

## 実施例 3

EPS-PMB は 257nm で用いられるように設計されている。第 1 図と第 2 図にそれぞれ示された金属成分と誘電体成分を用いて、257nm での透過度 0.01、反射率約 0.175、173° の位相偏移を持つ EPS-PMB に適した像を第 6 図に示す。

実施例 2 と 3 から、これらの膜が持つ不均質性の固有の利点と、不均質減衰膜の金属成分と誘電体成分の多用性が明らかである。

本発明の特定の実施態様を上記の実施例に示した。その他の実施態様は、本明細書を検討するか、本明細書に開示された発明を実施することにより、当業者に明らかとなるのである

10

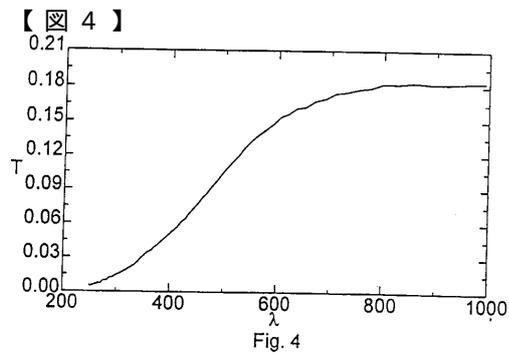
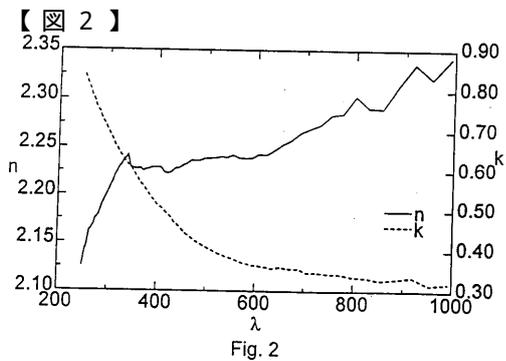
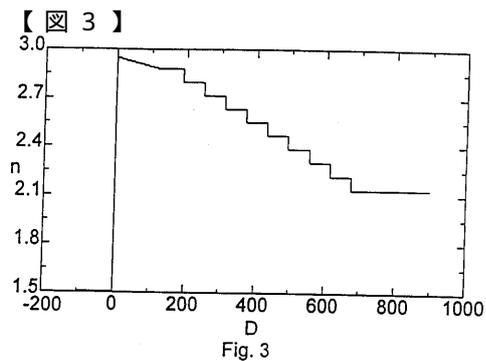
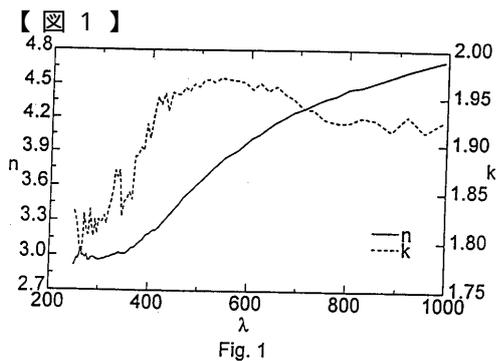
20

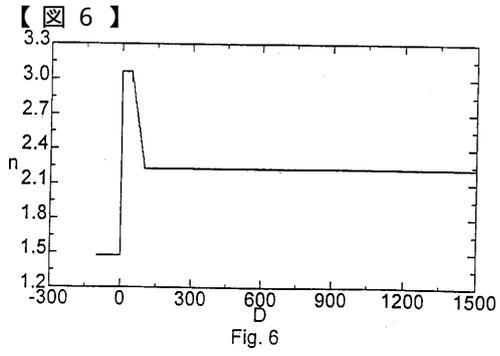
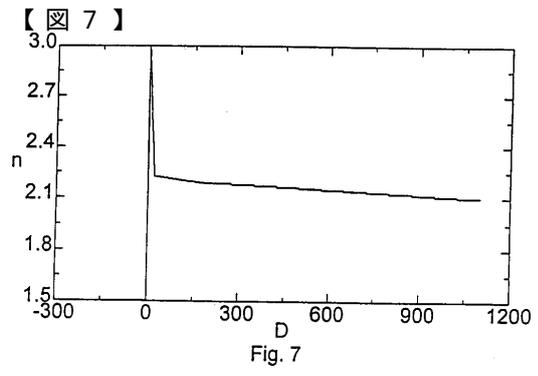
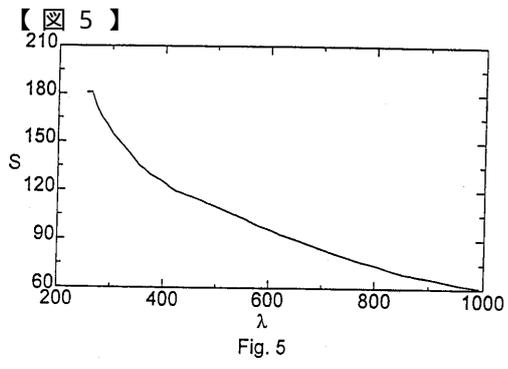
30

40

50

う。本発明が持つ新規な概念の精神と範囲から逸脱しなければ修正や変更は可能である。さらに、本発明は本文中に示した特定の組成と実施例に限定されず、以下の特許請求の範囲内に属す修正された形態も包含する。





---

フロントページの続き

- (72)発明者 フレンチ, ロジャー, ハークエイル  
アメリカ合衆国 19803 デラウェア州 ウィルミントン アシズ ロード 1516
- (72)発明者 カルク, フランクリン, ロード  
アメリカ合衆国 19809 デラウェア州 ウィルミントン ストーンイ ラン ロード 8

合議体

審判長 鹿股 俊雄

審判官 柏崎 正男

審判官 上野 信

- (56)参考文献 特開平2-242252(JP,A)  
Si-N Attenuated Phase Shift Layer for Phase  
Shift Mask Application、IBM TECHNICAL DISC  
LOSURE BULLETIN、vol.35、no.3、p440,441

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F1/00-1/16

H01L21/027