

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5530075号
(P5530075)

(45) 発行日 平成26年6月25日(2014.6.25)

(24) 登録日 平成26年4月25日(2014.4.25)

(51) Int.Cl.		F I
G03F 1/54	(2012.01)	G03F 1/54
G03F 1/50	(2012.01)	G03F 1/50
G03F 1/30	(2012.01)	G03F 1/30

請求項の数 14 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2008-93517(P2008-93517)	(73) 特許権者	000113263
(22) 出願日	平成20年3月31日(2008.3.31)		HOYA株式会社
(65) 公開番号	特開2009-244752(P2009-244752A)		東京都新宿区中落合2丁目7番5号
(43) 公開日	平成21年10月22日(2009.10.22)	(74) 代理人	100103676
審査請求日	平成23年3月4日(2011.3.4)		弁理士 藤村 康夫
		(72) 発明者	橋本 雅広
			東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内
		(72) 発明者	岩下 浩之
			東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内
		(72) 発明者	小湊 淳志
			東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトマスクブランク、フォトマスク及びこれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A r F エキシマレーザー露光用フォトマスクを作製するために用いられる透光性基板の上に遮光膜を備えたフォトマスクブランクであって、
前記遮光膜は、モリブデンシリサイドを含有する材料からなり、
前記遮光膜は、遮光層と、前記遮光層の透光性基板側とは反対側の表面に接して形成された反射防止層とからなり、

前記反射防止層は、酸素、窒素のうち少なくとも一方を含むモリブデンシリサイド化合物からなり、前記反射防止層の全体におけるモリブデンの含有量が0原子%超、10原子%未満であり、前記反射防止層の厚さが12nm以下であり、

前記遮光層は、モリブデンの含有量が21原子%以上、40原子%以下であるモリブデンシリサイド金属からなり、層の厚さが40nm未満であり、

前記反射防止層に接して形成される膜であり、酸化炭化窒化クロムを主成分とする材料からなるエッチングマスク膜を備えることを特徴とするフォトマスクブランク。

【請求項2】

前記遮光層は、前記反射防止層に比べて層内のモリブデンの含有量が相対的に高いことを特徴とする請求項1記載のフォトマスクブランク。

【請求項3】

前記エッチングマスク膜は、膜厚が5nm以上30nm以下であることを特徴とする請

求項 1 または 2 のいずれかに記載のフォトマスクブランク。

【請求項 4】

前記エッチングマスク膜上に、厚さが 200 nm 以下であるレジスト膜を備えることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載のフォトマスクブランク。

【請求項 5】

透光性基板に、透過する露光光に対して所定の位相差を生じさせる位相シフト部を設けた位相シフトマスクを作製するためのフォトマスクブランクであって、

前記位相シフト部は、位相シフト部を設けていない部分の前記透光性基板を透過する露光光に対し、所定の位相差を生じさせる掘込深さで前記透光性基板の表面から掘り込んだ掘込部であり、

前期透光性基板をドライエッチングで掘り込むときに使用するエッチングガスに対してエッチング選択性を有する材料からなる層が、前記遮光層の下面に接し、かつ前記透光性基板を掘り込む側の表面に接して形成され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フォトマスクブランク。

【請求項 6】

透光性基板に、透過する露光光に対して所定の位相差を生じさせる位相シフト部を設けた位相シフトマスクを作製するためのフォトマスクブランクであって、

前記位相シフト部は、透過する露光光に対して所定量の位相変化を与える位相シフト膜であり、

前記位相シフト膜をドライエッチングするときに使用するエッチングガスに対してエッチング選択性を有する材料からなる層が、前記遮光層の下面に接し、かつ前記位相シフト膜の表面に接して形成され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フォトマスクブランク。

【請求項 7】

前記透光性基板または位相シフト膜をドライエッチングするときに使用するエッチングガスに対してエッチング選択性を有する材料からなる層は、クロム、窒化クロム、酸化クロム、窒化酸化クロム、酸化炭化窒化クロム、タンタル - ハフニウム、タンタル - ジルコニウムのいずれかを主成分とする材料で形成されていることを特徴とする請求項 5 または 6 のいずれかに記載のフォトマスクブランク。

【請求項 8】

前記位相シフト膜は、モリブデンシリサイド、モリブデンシリサイドの窒化物、モリブデンシリサイドの酸化物、モリブデンシリサイドの窒化酸化物のいずれかを主成分とする材料で形成されていることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のフォトマスクブランク。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載のフォトマスクブランクを用いて作製されるフォトマスク。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれかに記載のフォトマスクブランクを用いるフォトマスクの製造方法。

【請求項 11】

ArF エキシマレーザー露光用フォトマスクを作製するために用いられる透光性基板上に遮光膜を備えたフォトマスクブランクの製造方法であって、

前記遮光膜は、モリブデンシリサイドを含有する材料からなり、

前記遮光膜は、遮光層と、前記遮光層の透光性基板側とは反対側の表面に接して形成された反射防止層とからなり、

前記反射防止層は、酸素、窒素のうち少なくとも一方を含むモリブデンシリサイド化合物からなり、前記反射防止層の全体におけるモリブデンの含有量が 0 原子% 超、10 原子% 未満であり、前記反射防止層の厚さが 12 nm 以下であり、

前記遮光層は、モリブデンの含有量が 21 原子% 以上、40 原子% 以下であるモリブデ

10

20

30

40

50

ンシリサイド金属からなり、層の厚さが40nm未満であり、

前記反射防止層に接して形成される膜であり、酸化炭化窒化クロムを主成分とする材料からなるエッチングマスク膜をさらに備え、

前記反射防止層を形成した後であって、前記エッチングマスク膜を形成する前に、前記反射防止層に対して、加熱処理を行うことを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項12】

前記遮光層は、前記反射防止層に比べて層内のモリブデンの含有量が相対的に高いことを特徴とする請求項11記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項13】

前記エッチングマスク膜を形成した後、前記反射防止層に対して行った加熱処理の温度よりも低い温度で加熱処理を行うことを特徴とする請求項11または12に記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項14】

前記エッチングマスク膜上に、厚さが200nm以下であるレジスト膜を備えることを特

徴とする請求項11から13のいずれかに記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体デバイス等の製造において使用されるフォトマスクブランク、フォトマスク及びその製造方法等に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイス等の微細化は、性能、機能の向上（高速動作や低消費電力化等）や低コスト化をもたらす利点があり、微細化はますます加速されている。この微細化を支えているのがリソグラフィ技術であり、転写用マスクは、露光装置、レジスト材料とともにキー技術となっている。

近年、半導体デバイスの設計仕様でいうハーフピッチ（hp）45nm～32nm世代の開発が進められている。これはArFエキシマレーザー露光の波長193nmの1/4～1/6に相当している。特にhp45nm以降の世代では従来の位相シフト法、斜入射照明法や瞳フィルター法などの超解像技術（Resolution Enhancement Technology：RET）と光近接効果補正（Optical Proximity Correction：OPC）技術の適用だけでは不十分となってきており、超高NA技術（液浸リソグラフィ）や二重露光法（ダブルパターニング）が必要となってきている。

【0003】

位相シフト法は、位相シフト部を透過する露光光に対して所定の位相差を生じさせ、光の干渉作用を利用して転写パターンの解像度を向上させる手法である。

位相シフト法により解像性を向上させたフォトマスクとしては、石英基板をエッチング等により掘り込んでシフト部を設ける基板掘り込みタイプと、基板上に形成した位相シフト膜をパターニングしてシフト部を設けるタイプとがある。

基板掘り込み（彫り込み）タイプのフォトマスクとして、レベンソン型位相シフトマスク、エンハンサー型位相シフトマスク、クロムレス位相シフトマスクなどがある。クロムレス位相シフトマスクには、ライン上の遮光層を完全に除去したタイプと、ライン上の遮光層をパターニングしたタイプ（いわゆるゼブラタイプ）とがある。レベンソン型位相シフトマスクやクロムレス位相シフトマスクの転写領域の遮光層を完全に除去したタイプは、Alternative phase shifterとも称され、位相シフトを通過する露光光は100%透過されるタイプの位相シフトマスクブランクである。エンハンサー型位相シフトマスクは遮光部と、透過率制御部（位相360°反転=0°）、ガラスを掘り込んだ180°反転部が設けられる。いずれのタイプにおいても、フォトマスク（レチクル）における四つの辺

10

20

30

40

50

に沿った周縁の領域（外周領域）には遮光帯を形成する必要がある。

基板上に形成した位相シフト膜をパターンングしてシフト部を設けるタイプのフォトマスクとしては、ハーフトーン位相シフトマスク等がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記のようなクロムレス位相シフトマスクを製造するためのフォトマスクブランクは、例えば、透明基板上に、Crからなる遮光層とCrOからなる最表面の低反射層（反射防止層）を積層したCrO/Cr遮光膜を有するものが知られておりであり、トータルの膜厚は、70～100nmである（例えば、特許文献1の[0005]欄参照）。また、クロムレス位相シフトマスクの製造プロセスは、遮光膜パターンをエッチングマスクにして基板の掘り込みを行うと共に、前記遮光膜パターンの形成に用いたレジストパターンを除去した後、再度レジストを塗布し、露光、現像を行って遮光膜を残す箇所を保護した後、不要な箇所の遮光膜をエッチングによって除去し、基板外周領域の遮光帯と、必要に応じ転写領域の遮光パターンと、を有するフォトマスクを得る。つまり、遮光膜は、エッチングマスク（ハードマスクともいう）としての機能と、遮光帯や遮光パターンを形成するための遮光層としての機能と、を兼用する。

一般に、フォトマスクのCDパフォーマンスの改善には、遮光膜とそれを形成するためのレジストの薄膜化が有効である。しかし、遮光膜を薄膜化すると、OD値（光学濃度）が減少してしまう。上述のCrO/Cr遮光膜では、一般に必要とされているOD=3を達成するために、60nm程度のトータルの膜厚が最低限必要であり、大幅な薄膜化は困難である。また、遮光膜が薄膜化できないと、レジストとの選択比が原因でレジストも薄膜化することができない。したがって、大きなCDの改善を望むことができない。

この対応策として、特許文献1の方法が提案されている。この方法は、基板/Cr系第2エッチングマスク膜/MoSi系遮光膜/Cr系第1エッチングマスク膜（兼反射防止膜）のブランクを用いる（同文献[0038]欄）。そして、膜厚の薄いCr系第2エッチングマスク膜を用いることによって、基板掘込の高精度化を図る（同文献[0039]欄）。また、膜厚の薄いCr系第1エッチングマスク膜を用いることによって、レジストの薄膜化が可能となり、遮光膜のCD精度改善を図る（同文献[0049]、[0035]欄）。これと共に、遮光膜のOD=3を確保しようとするものである（同文献[0046]欄）。

しかしながら、上記の方法は、遮光膜とエッチングマスク膜とを別材料で別の膜として構成し、レジストよりもエッチング選択性を有し、かつ膜厚の大幅に薄いエッチングマスク膜が遮光膜のエッチングマスクとなることでCDの改善を図ろうとするものであり、遮光膜自体を薄膜化しようとするものではない。

また、上記の方法は、遮光膜の熱処理耐性、遮光膜の耐薬品性（マスク洗浄耐性）、遮光膜やエッチングマスク膜など各層の膜応力、フォトマスク作製前後の基板平坦度変化（パターン位置精度）等に関し、これらの改善を図ろうとするものではない。

遮光膜自体の薄膜化や、上記の改善が図られないと、超高NA-ArFリソグラフィやダブルパターンングに適応できない。必要な解像性（hp45nmにて60nm、hp32nmにて42nmのSRAF解像性が必要。『ITRS2006より』）とCD精度を得るためにはレジスト膜厚を200nm以下、好ましくは150nm以下で加工可能な遮光膜が必要となるが、実用的な品質を有するフォトマスクブランク及びフォトマスクの提供は難しい。

【0005】

上記したことは、例えば、基板/MoSi系位相シフト膜/Cr系第2エッチングマスク膜/MoSi系遮光膜/Cr系第1エッチングマスク膜（兼反射防止膜）のフォトマスクブランクを用いる場合においても同様である（特許文献2[0174]欄等参照）。

また、上記したことは、例えば、MoSi系材料の積層構造からなる遮光膜、例えば基板側からMoSiN主遮光層/MoSiON反射防止層の積層構造からなる遮光膜等、を

10

20

30

40

50

備えるいわゆるバイナリ型フォトマスクの場合においても同様である（特許文献3）。

【0006】

ところで、半導体デザインルールにおけるDRAMハーフピッチ（hp）45nm以降の微細パターン形成には、開口数が $NA > 1$ の超高NA露光方法、例えば液浸露光を利用する必要がある。

液浸露光は、ウェハと露光装置の最下レンズとの間を液体で満たすことで、屈折率が1の空気の場合に比べて、液体の屈折率倍にNAを高められるため、解像度を向上できる露光方法である。開口数（NA：Numerical Aperture）は、 $NA = n \times \sin$ で表される。は露光装置の最下レンズの最も外側に入る光線と光軸とがなす角度、nはウェハと露光装置の最下レンズとの間における媒質の屈折率である。

10

しかし、開口数が $NA > 1$ の液浸露光方法を適用し、半導体デザインルールにおけるDRAMハーフピッチ（hp）45nm以降の微細なパターン形成を行おうとした場合、期待した解像度やCD精度（リニアリティ含む）が得られない、という課題があることが判明した。

その原因としては、マスクパターンのパターン幅を露光波長より小さくしていくと、フォトマスクへの入射角度（基板の法線と入射光のなす角）が小さい場合（垂直入射に近い場合）フォトマスクから射出する±1次回折光の射出角度が大きくなり±1次回折光が有限の径のレンズに入射しなくなり解像しなくなる。これを避けるために、フォトマスクへの入射角度を大きくする（斜め入射にする）と、フォトマスクから射出する±1次回折光の射出角度が小さくなり、±1次回折光が有限の径のレンズに入射し、解像するようになる。

20

しかし、このようにフォトマスクへの入射角度を大きくしていくと、遮蔽効果（シャドローイング）という問題が発生し、解像度に悪影響を及ぼすものとなる。具体的には図13に示すように遮光パターンの側壁に対して露光光が斜め入射されると、遮光パターンの3次元構造（特に高さ）から影ができる。この影によって、フォトマスク上のサイズが正確に転写されなくなり、また、光量が小さくなる（暗くなる）。

以上のように、ブランクから作製したフォトマスクを用いてウェハ等の転写対象物に対して転写する際においてもパターンの細線化の結果、パターンの側壁高さに起因する解像度の低下の課題が生じ、その解決手段として、転写パターンを薄膜化する必要性があり、このため遮光膜の薄膜化が必要性となる。

30

しかしながら、上記の引用文献1～3に記載の方法は、遮光層膜とエッチングマスク膜とを別材料で別の膜として構成し、レジストよりもエッチング選択性を有し、かつ膜厚の大幅に薄い遮光膜のエッチングマスクとしてエッチングマスク膜が遮光膜のエッチングマスクとなることでCDの改善を図ろうとするものであり、遮光膜自体を薄膜化しようとするものではない。このため、転写パターンの薄膜化は十分ではない。

したがって、半導体デザインルールにおけるDRAMハーフピッチ（hp）45nm以降の世代、特にhp32-22nm世代に必要な遮光膜の薄膜化（ひいては転写パターンの薄膜化）を達成可能なフォトマスクブランク及びフォトマスクの提供は難しい。

【特許文献1】特開2007-241136号公報

【特許文献2】特開2007-241065号公報

【特許文献3】特開2006-78825号公報

40

【0007】

本発明は、レジスト膜厚200nm以下（概ねhp45nm以降）、更にはレジスト膜厚150nm以下（概ねhp32nm以降）をねらった世代の材料開発を目的とする。

また本発明は、半導体デザインルールにおけるDRAMハーフピッチ（hp）45nm以降の世代、特にhp32-22nm世代に必要な超高NA技術やダブルパターンングに対応できる遮光膜の薄膜化（ひいては転写パターンの薄膜化）を目的とする。

また本発明は、マスク上のパターンの解像性50nm以下を達成可能なフォトマスクブランクの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 8 】

本発明は、以下の構成を有する。

(構成 1)

A r F エキシマレーザー露光用フォトマスクを作製するために用いられる透光性基板上に遮光膜を備えたフォトマスクブランクであって、前記遮光膜は、モリブデンの含有量が20原子%超、40原子%以下であるモリブデンシリサイド金属からなり、層の厚さが40nm未満である遮光層と、該遮光層の上に接して形成され、酸素、窒素のうち少なくとも一方を含むモリブデンシリサイド化合物からなる反射防止層と、前記遮光層の下に接して形成される低反射層とからなることを特徴とするフォトマスクブランク。

(構成 2)

前記反射防止層は、モリブデンが0原子%超、10原子%以下含有していることを特徴とする構成1記載のフォトマスクブランク。

(構成 3)

前記遮光膜の上に接して形成される層であり、クロムを主成分とする材料からなるエッチングマスク層を備えることを特徴とする構成1または2のいずれかに記載のフォトマスクブランク。

(構成 4)

前記エッチングマスク膜は、窒化クロム、酸化クロム、窒化酸化クロム、酸化炭化窒化クロムのいずれかを主成分とする材料で形成されていることを特徴とする構成3に記載のフォトマスクブランク。

(構成 5)

前記低反射層は、酸素、窒素のうち少なくとも一方を含むモリブデンシリサイド化合物からなることを特徴とする構成1から4のいずれかに記載のフォトマスクブランク。

(構成 6)

透光性基板に、透過する露光光に対して所定の位相差を生じさせる位相シフト部を設けた位相シフトマスクを作製するためのフォトマスクブランクであって、前記位相シフト部は、位相シフト部を設けていない部分の透光性基板を透過する露光光に対し、所定の位相差を生じさせる掘込深さで前記透光性基板の表面から掘り込んだ掘込部であり、前記低反射層は、透光性基板をドライエッチングで掘り込むときに使用するエッチングガスに対してエッチング選択性を有する材料からなり、前記透光性基板を掘り込む側の表面に接して形成されることを特徴とする構成1から4のいずれかに記載のフォトマスクブランク。

(構成 7)

透光性基板に、透過する露光光に対して所定の位相差を生じさせる位相シフト部を設けた位相シフトマスクを作製するためのフォトマスクブランクであって、前記位相シフト部は、透過する露光光に対して所定量の位相変化を与える位相シフト膜であり、前記低反射層は、前記位相シフト膜をドライエッチングするとき使用するエッチングガスに対してエッチング選択性を有する材料からなり、前記位相シフト膜の表面に接して形成されることを特徴とする構成1から4のいずれかに記載のフォトマスクブランク。

(構成 8)

前記低反射層は、クロム、窒化クロム、酸化クロム、窒化酸化クロム、酸化炭化窒化クロム、タンタル - ハフニウム、タンタル - ジルコニウムのいずれかを主成分とする材料で形成されていることを特徴とする構成6または7のいずれかに記載のフォトマスクブランク。

(構成 9)

10

20

30

40

50

構成 1 から 8 のいずれかに記載のフォトマスクブランクを用いて作製される
フォトマスク。

(構成 10)

構成 1 から構成 8 のいずれかに記載のフォトマスクブランクを用いるフォトマスクの製造
方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、レジスト膜厚 200 nm 以下、更にはレジスト膜厚 150 nm 以下を
ねらった世代の実用的な品質を有するフォトマスクブランク及びフォトマスクを提供でき
る。

10

また本発明によれば、半導体デザインルールにおける DRAM ハーフピッチ (hp) 4
5 nm 以降の世代、特に hp 32 - 22 nm 世代に必要な超高 NA 技術やダブルパターニ
ングに対応できる主遮光膜の薄膜化 (ひいては転写パターンの薄膜化) を達成可能なフォ
トマスクブランク及びフォトマスクを提供できる。

さらに本発明によれば、マスク上のパターンの解像性 50 nm 以下を達成可能なフォ
トマスクブランク及びフォトマスクを提供できる。

【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のフォトマスクブランクは、ArF エキシマレーザー露光用フォトマスクを作製
するために用いられる透光性基板上に遮光膜を備えたものであって、遮光膜は、モリブデ
ンの含有量が 20 原子% 超、40 原子% 以下であるモリブデンシリサイド金属からなり、
層の厚さが 40 nm 未満である遮光層と、遮光層の上に接して形成され、酸素、窒素のう
ち少なくとも一方を含むモリブデンシリサイド化合物からなる反射防止層と、前記遮光層
の下に接して形成される低反射層とからなることを特徴とする (構成 1)。

20

【0011】

本発明者は、モリブデンの含有量が 20 原子% 超、40 原子% 以下であるモリブデンシ
リサイド金属からなる遮光層は、図 14 に示すとおり、この範囲外の組成 (モリブデンの
含有量が 20 原子% 以下、40 原子% 超) に対し、ArF エキシマレーザー露光光におけ
る遮光性が相対的に大きい遮光層が得られること、遮光層の厚さが 40 nm 未満という従
来よりも大幅に薄い層の厚さでも所定の遮光性 (光学濃度) が得られること、さらに従来
と同等の遮光性の反射防止層および低反射層と組み合わせることで、ArF エキシマレー
ザー露光用フォトマスクの遮光膜として十分な遮光性が得られることを見出し、構成 1
に係る発明を完成するに至った。

30

上記構成 1 に係る発明によれば、以下の作用効果が得られる。

(1) 遮光膜の薄膜化 (転写パターンの薄膜化) によって次の作用効果が得られる。

1) マスク洗浄時のマスクパターン倒れ防止が図られる。

2) 遮光膜の薄膜化によって、マスクパターンの側壁高さも低くなることから、特に側壁
高さ方向のパターン精度が向上し、CD 精度 (特にリニアリティ) を高めることができる
。

40

3) 特に高 NA (液浸) 世代で使用されるフォトマスクに関しては、シャドーイング対策
として、マスクパターンを薄くする (マスクパターンの側壁高さを低くする) 必要がある
が、その要求に応えられる。

(2) 遮光層の Mo 含有率が本発明の範囲であると、次の作用効果が得られる。

1) 本発明の範囲外の組成に対して、相対的に、フッ素系ガスによるドライエッチングに
おけるエッチング速度が大きい。

【0012】

本発明において、モリブデンシリサイド金属からなる遮光層とは、モリブデンとシリコ
ンとで実質的に構成される遮光層 (酸素や窒素などを実質的に含まない金属性の膜) のこ
とをいう。この実質的に酸素や窒素を含まないとは、本発明の作用効果が得られる範囲 (酸
素、窒素ともに遮光層中の成分の各 5 at% 未満) で含まれることをいう。遮光性能の

50

観点からは、本来、遮光層中に含まないことが好ましい。しかし、成膜プロセスの段階やフォトリソグラフィ製造プロセス等で不純物として混入することが多量にあるので、遮光性能の低下に実質的な影響を与えない範囲で許容している。

また、本発明において、モリブデンシリサイド金属からなる遮光層には、上記の特性、作用効果を損なわない範囲で、他の元素（炭素、ヘリウム、水素、アルゴン、キセノン等）を含んでも良い。

本発明において、遮光層は、層の厚さが30nmから40nm未満であることが望ましく、33nmから38nmであるとより望ましい。

【0013】

本発明のフォトリソグラフィマスクは、
反射防止層にモリブデンの含有率が0原子%超、10原子%以下含有していることを特徴とする（構成2）。

【0014】

本発明者は、Mo含有率が相対的に高い遮光層と、Mo含有率が相対的に低い反射防止層とを組み合わせることによって、光学特性においても耐薬品性においても要求を満たす遮光膜の層構成が作れることを見出し、構成2に係る発明を完成するに至った。

上記構成2に係る発明によれば、以下の作用効果が得られる。

(1) 反射防止層のMo含有率が本発明の範囲であると、次の作用効果が得られる。

1) 本発明の範囲外の組成に対して、相対的に、反射防止層の耐薬品性（洗浄耐性）に優れる。

2) 本発明の範囲外の組成に対して、相対的に、反射防止層の熱処理耐性に優れる。具体的には、上記構成2に係る反射防止層は、加熱処理による白濁も生じず、表面反射率分布の悪化も起こらない。

【0015】

本発明において、酸素、窒素のうち少なくとも一方を含むモリブデンシリサイド化合物からなる反射防止層は、MoSiON、MoSiO、MoSiN、MoSiOC、MoSiOCN等が挙げられる。これらのうちでも、耐薬品性、耐熱性の観点からはMoSiO、MoSiONが好ましく、ブランク欠陥品質の観点からMoSiONが好ましい。

【0016】

本発明において、反射防止層であるMoSiON、MoSiO、MoSiN、MoSiOC、MoSiOCN等では、Mo多くすると耐洗浄性、特にアルカリ（アンモニア水等）や温水に対する耐性が小さくなる。この観点からは、反射防止層であるMoSiON、MoSiO、MoSiN、MoSiOC、MoSiOCN等では、Mo極力減らすことが好ましい。

また、応力制御を目的として高温で加熱処理（アニール）する際、Moの含有率が高いと膜の表面が白く曇る（白濁する）現象が生じることがわかった。これは、MoOが表面に析出するためであると考えられる。このような現象を避ける観点からは、反射防止層であるMoSiON、MoSiO、MoSiN、MoSiOC、MoSiOCN等では、反射防止層中のMoの含有率は10at%未満であることが好ましい。しかし、Mo含有率が少なすぎる場合、DCスパッタリングの際の異常放電が顕著になり、欠陥発生頻度が高まる。よって、Moは正常にスパッタできる範囲で含有していることが望ましい。他の成膜技術によってはMoを含有せずに成膜可能な場合がある。

本発明において、反射防止層は、層の厚さが5nmから15nmであることが望ましく、8nmから12nmであるとより望ましい。

【0017】

本発明において、MoSi遮光層は、Arガス圧とHeガス圧、加熱処理によって引張応力と圧縮応力を自在に制御可能である。例えば、MoSi遮光層の膜応力を引張応力となるよう制御することによって、反射防止層（例えばMoSiON）の圧縮応力と調和が取れる。つまり、遮光膜を構成する各層の応力を相殺でき、遮光膜の膜応力を極力低減できる（実質的にゼロにできる）。

10

20

30

40

50

これに対し、遮光層がM o S i Nであると、M o S i Nの膜応力が圧縮側であり、遮光層の応力調整が困難である。このため、反射防止層（例えばM o S i O N）の圧縮応力と調和も取ることが困難である。

【0018】

本発明において、前記遮光膜の上に接して形成される膜であり、クロムを主成分とする材料からなるエッチングマスク層を備えることが好ましい（構成3）。

レジストの薄膜化を図るためである。

【0019】

本発明において、前記エッチングマスク膜は、窒化クロム、酸化クロム、窒化酸化クロム、酸化炭化窒化クロムのいずれかを主成分とする材料で形成されていることが好ましい（構成4）。

エッチングマスク膜の下に接して形成されるモリブデンシリサイド化合物からなる反射防止層や遮光層等に対するエッチング選択性が高く、不要となったエッチングマスク膜を他の層にダメージを与えず除去可能だからである。

本発明において、前記エッチングマスク膜は、例えば、クロム単体や、クロムに酸素、窒素、炭素、水素からなる元素を少なくとも1種を含むもの（Crを含む材料）、などの材料を用いることができる。エッチングマスク膜の膜構造としては、上記膜材料からなる単層とすることが多いが、複数層構造とすることもできる。また、複数層構造では、異なる組成で段階的に形成した複数層構造や、連続的に組成が変化した膜構造とすることができる。

エッチングマスク層の材料としては、上記のうちでも、酸化炭化窒化クロム（CrOCN）が、応力の制御性（低応力膜を形成可能）の観点から、好ましい。

本発明において、前記エッチングマスク膜は、膜厚が、5nmから30nmであることが好ましい。

【0020】

本発明において、前記低反射膜は、酸素、窒素のうちの少なくとも一方を含むモリブデンシリサイド化合物からなる層である低反射層（裏面反射防止層）からなることを特徴としている（構成5）。

このような構成によって、遮光性膜の裏面側（透光性基板側）の反射防止が図られる。

なお、低反射層と、遮光層は、MoとSiの含有比率が同じターゲットを用いて作製すると、作製が容易かつ低コストとなることのみならず、低反射層及び遮光層中のMoとSiとの含有比率が同じとなり、これらの層のエッチング速度も同じになるため、遮光膜のパターン側壁（断面）方向における精度向上の観点から好ましい。

【0021】

本発明において、透光性基板に、透過する露光光に対して所定の位相差を生じさせる位相シフト部を設けた位相シフトマスクを作製するためのフォトマスクブランクであって、前記位相シフト部は、位相シフト部を設けていない部分の透光性基板を透過する露光光に対し、所定の位相差を生じさせる掘込深さで前記透光性基板の表面から掘り込んだ掘込部であり、

前記低反射層は、透光性基板をドライエッチングで掘り込むときに使用するエッチングガスに対してエッチング選択性を有する材料からなり、透光性基板を掘り込む側の表面に接して形成されていることが好ましい（構成6）。

低反射層を、透光性基板をドライエッチングする際に使用するフッ素系ガス等のエッチングガスに対してエッチング選択性を有する材料で形成することにより、透光性基板を掘り込む際のエッチングマスクとしても機能することができる。

これにより、基板を掘り込んで形成される位相シフト部の加工精度の向上を図ることができる。

上記構成6によれば、レジスト膜厚200nm以下、更にはレジスト膜厚150nm以下をねらった世代の実用的な品質を有する、基板掘込タイプの位相シフト部を有するフォトマスクブランクを提供できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

本発明において、透光性基板に、透過する露光光に対して所定の位相差を生じさせる位相シフト部を設けた位相シフトマスクを作製するためのフォトマスクブランクであって、前記位相シフト部は、透過する露光光に対して所定量の位相変化を与える位相シフト膜であり、前記低反射層は、前記位相シフト膜をドライエッチングするとき使用するエッチングガスに対してエッチング選択性を有する材料からなり、前記位相シフト膜の表面に接して形成されることが好ましい（構成7）。

低反射層を、透光性基板をドライエッチングする際に使用するフッ素系ガス等のエッチングガスに対してエッチング選択性を有する材料で形成することにより、透光性基板を掘り込む際のエッチングマスクとしても機能することができる。

10

これにより、基板を掘り込んで形成される位相シフト部の加工精度の向上を図ることができる。

低反射層を、位相シフト膜をドライエッチングする際に使用するフッ素系ガス等のエッチングガスに対してエッチング選択性を有する材料で形成することにより、位相シフト膜を加工して形成される位相シフト部の加工精度の向上を図るためである。

上記構成7によれば、レジスト膜厚200nm以下、更にはレジスト膜厚150nm以下をねらった世代の実用的な品質を有する、位相シフト膜を加工して形成される位相シフト部を有するフォトマスクブランクを提供できる。

【 0 0 2 3 】

本発明において、前記位相シフト膜は、モリブデンシリサイド、モリブデンシリサイドの窒化物、モリブデンシリサイドの酸化物、モリブデンシリサイドの窒化酸化物、モリブデンシリサイドの窒化酸化炭化物のいずれかを主成分とする材料で形成されている態様とすることができる。

20

このような構成によれば、例えばArFエキシマレーザー露光光の波長193nm対する透過率が2%～20%程度のハーフトーン位相シフトマスクが得られる。

【 0 0 2 4 】

本発明において、前記位相シフト膜は、位相調整層と、透過率調整層とを積層した態様とすることができる。

このような構成によれば、例えば、基板掘り込み無しで、高透過率タイプのハーフトーン位相シフトマスクを得ることが可能となる。

30

ここで、透過率調整層の材料としては、金属及びシリコンのうちから選ばれる一種又は二種以上からなる膜、あるいはそれらの酸化物、窒化物、酸窒化物、炭化物等を用いることができ、具体的には、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ランタン、タンタル、タングステン、シリコン、ハフニウムから選ばれる一種又は二種以上の材料からなる膜あるいはこれらの窒化物、酸化物、酸窒化物、炭化物などが挙げられる。また、位相調整層としては、酸化珪素、窒化珪素、酸窒化珪素など珪素を母体とした薄膜が紫外領域での露光光に対して、比較的高い透過率を得やすいという点から好ましい。

本発明において、前記位相シフト膜は、例えば、シリコン酸化物またはシリコン酸化窒化物を主成分とする材料で形成される位相調整層と、タンタルまたはタンタル-ハフニウム合金を主成分とする透過率調整層と、からなる態様とすることができる。

40

【 0 0 2 5 】

本発明において、前記低反射層は、クロム、窒化クロム、酸化クロム、窒化酸化クロム、酸化炭化窒化クロム、タンタル-ハフニウム、タンタル-ジルコニウムのいずれかを主成分とする材料で形成されていることが好ましい（構成8）。

加工精度に優れるためである。また、低反射層の上下に接して形成される層に対するエッチング選択性が高く、不要となったエッチングマスク膜を他の層にダメージを与えず除去可能だからである。

本発明において、前記低反射層は、例えば、クロム単体や、クロムに酸素、窒素、炭素、水素からなる元素を少なくとも1種を含むもの（Crを含む材料）、などの材料を用い

50

ることができる。第2エッチングマスク層の膜構造としては、上記膜材料からなる単層とすることが多いが、複数層構造とすることもできる。また、複数層構造では、異なる組成で段階的に形成した複数層構造や、連続的に組成が変化した膜構造とすることができる。

また、低反射層は、タンタル-ハフニウム、タンタル-ジルコニウムを主成分とする材料を用いることもできる。これらの材料は、酸素を実質的に含まない塩素系ガスでドライエッチングされるが、フッ素系ガスで実質的にドライエッチングされない材料であり、フッ素系ガスでドライエッチングされる反射防止層、遮光層、透光性基板に対して、エッチング選択性を有する。

低反射層の材料としては、上記のうちでも、酸化炭化窒化クロム(CrOCN)が、応力制御の観点から、特に好ましい。また、上層の遮光層や反射防止層との間で膜応力を容易に相殺できるという観点では、窒化クロム(CrN)も好ましい。さらに、位相シフト膜を有するフォトマスクブランクの場合においては、反射防止機能よりもエッチングマスクとしての機能(エッチング選択性)が特に重要であり、この観点からは窒化クロム(CrN)が特に好ましい。

本発明において、前記低反射層は、層の厚さが、10nmから30nmであることが好ましい。

【0026】

本発明のフォトマスクは、上記本発明に係るフォトマスクブランクを用いて作製される(構成9)。

これにより、上記構成1~8に記載したのと同様の効果が得られる。

【0027】

本発明のフォトマスクの製造方法は、上記本発明に係るフォトマスクブランクを用いる(構成10)。

これにより、上記構成1~8に記載したのと同様の効果が得られる。

【0028】

本発明において、クロム系薄膜のドライエッチングには、塩素系ガス、又は、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好ましい。この理由は、クロムと酸素、窒素等の元素とを含む材料からなるクロム系薄膜に対しては、上記のドライエッチングガスを用いてドライエッチングを行うことにより、ドライエッチング速度を高めることができ、ドライエッチング時間の短縮化を図ることができ、断面形状の良好な遮光膜パターンを形成することができるからである。ドライエッチングガス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。

【0029】

本発明において、基板の掘り込みや、珪素を含む珪素含有膜や、金属シリサイド系薄膜、のドライエッチングには、例えば、 SF_6 、 CF_4 、 C_2F_6 、 CHF_3 等のフッ素系ガス、これらと He 、 H_2 、 N_2 、 Ar 、 C_2H_4 、 O_2 等の混合ガス、或いは Cl_2 、 CH_2Cl_2 等の塩素系のガス又は、これらと He 、 H_2 、 N_2 、 Ar 、 C_2H_4 等の混合ガスを用いることができる。

【0030】

本発明において、基板としては、合成石英基板、 CaF_2 基板、ソーダライムガラス基板、無アルカリガラス基板、低熱膨張ガラス基板、アルミノシリケートガラス基板などが挙げられる。

【0031】

本発明において、フォトマスクブランクには、位相シフト効果を使用しないバイナリ型フォトマスクブランク、位相シフトマスクブランクのほかに、インプリント用マスクブランク等も含まれる。また、フォトマスクブランクには、レジスト膜付きマスクブランク、も含まれる。

本発明において、フォトマスクには、位相シフト効果を使用しないバイナリ型フォトマスク、位相シフトマスクが含まれる。フォトマスクにはレチクルが含まれる。位相シフト

10

20

30

40

50

マスクには、位相シフトが基板の堀り込みによって形成される場合を含む。

【0032】

以下、本発明の実施例及び比較例を示す。なお、各実施例、比較例中の遮光膜やエッチング膜、位相シフト膜等の各膜は、成膜法としてスパッタリング法で行われ、スパッタ装置としてDCマグネトロンスパッタ装置を用いて成膜された。ただし、本発明を実施するにあたっては、特にこの成膜法や成膜装置に限定されるわけではなく、RFマグネトロンスパッタ装置等、他の方式のスパッタ装置を使用してもよい。

(実施例1)

(フォトマスクブランクの作製)

透光性基板1としてサイズ6インチ角、厚さ0.25インチの合成石英基板を用い、透光性基板1上に、遮光性膜10として、MoSiON膜11(低反射層)、MoSi(遮光層)12、MoSiON膜(反射防止層)13、をそれぞれ形成した(図1)。

詳しくは、Mo:Si=21:79(原子%比)のターゲットを用い、ArとO₂とN₂とHeをスパッタリングガス圧0.2Pa(ガス流量比 Ar:O₂:N₂:He=5:4:49:42)とし、DC電源の電力を3.0kWで、モリブデン、シリコン、酸素、窒素からなる膜(MoSiON膜:膜中のMoとSiの原子%比は約21:79)を7nmの膜厚で形成し、次いで、同じターゲットを用い、Arをスパッタリングガス圧0.1Paとし、DC電源の電力を2.0kWで、モリブデン及びシリコンからなる膜(MoSi膜:膜中のMoとSiの原子%比は約21:79)を35nmの膜厚で形成し、次いで、Mo:Si=4:96(原子%比)のターゲットを用い、ArとO₂とN₂とHeをスパッタリングガス圧0.2Pa(ガス流量比 Ar:O₂:N₂:He=5:4:49:42)とし、DC電源の電力を3.0kWで、モリブデン、シリコン、酸素、窒素からなる膜(MoSiON膜:膜中のMoとSiの原子%比は約4:96)を10nmの膜厚で形成した。遮光性膜10の合計膜厚は52nmとした。遮光性膜10の光学濃度(OD)はArFエキシマレーザー露光光の波長193nmにおいて3であった。

次に、上記基板を400℃で30分間加熱処理(アニール処理)した。

次に、遮光膜10上に、エッチングマスク膜20を形成した(図1)。具体的には、クロムターゲットを使用し、ArとCO₂とN₂とHeをスパッタリングガス圧0.2Pa(ガス流量比 Ar:CO₂:N₂:He=21:37:11:31)とし、DC電源の電力を

1.8kWで、CrOCNを15nmの膜厚で形成した。このときCrOCN膜を前記MoSi遮光膜のアニール処理温度よりも低い温度でアニールすることにより、MoSi遮光膜の膜応力に影響を与えずCrOCN膜の応力を極力低く(好ましくは膜応力が実質ゼロ)なるよう調整した。

上記により、ArFエキシマレーザー露光用の遮光膜を形成したフォトマスクブランクを得た。

(フォトマスクの作製)

フォトマスクブランクのエッチングマスク膜20の上に、電子線描画(露光)用化学増幅型ポジレジスト50(PRL009:富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製)をスピコート法により膜厚が150nmとなるように塗布した(図1、図5(1))

次に、レジスト膜50に対し、電子線描画装置を用いて所望の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50aを形成した(図5(2))。

次に、レジストパターン50aをマスクとして、エッチングマスク膜20のドライエッチングを行った(図5(3))。ドライエッチングガスとして、Cl₂とO₂の混合ガス(Cl₂:O₂=4:1)を用いた。

次いで、残留したレジストパターン50aを薬液により剥離除去した。

次いで、エッチングマスク膜パターン20aをマスクにして、遮光膜10を、SF₆とHeの混合ガスを用い、ドライエッチングを行い、遮光膜パターン10aを形成した(図5(4))。

次いで、エッチングマスク膜パターン20aを、それぞれ、 Cl_2 と O_2 の混合ガスでドライエッチングによって剥離し(図5(5))、所定の洗浄を施してフォトマスク100を得た。

このフォトマスクの作製例では、エッチングマスク膜パターン20aを形成後、レジストパターン50aを剥離除去したが、これは、その次のプロセスで遮光膜10に遮光膜パターン10aを形成する際、マスクパターンの側壁高さ(=エッチングマスク膜パターン20aの側壁高さ)が低い方が、CD精度をより高く、マイクロローディングをより小さくすることができ、より加工精度に優れるためである。なお、そこまでの加工精度が要求されないフォトマスクを作製する場合やエッチングマスク膜にも露光光に対する反射防止の役割を持たせたい場合においては、レジストパターン50aを遮光膜パターン10aが形成された後に剥離除去するようにしてもよい。

【0033】

(参考例1)

(フォトマスクブランクの作製)

透光性基板1としてサイズ6インチ角、厚さ0.25インチの合成石英基板を用い、透光性基板1上に、遮光性膜10として、MoSiON膜11(低反射層)、MoSi膜(遮光層)12、MoSiON膜(反射防止層)13、をそれぞれ形成した(図10)。

詳しくは、 $Mo:Si=21:79$ (原子%比)のターゲットを用い、Arと O_2 と N_2 とHeをスパッタリングガス圧0.2Pa(ガス流量比 Ar: O_2 : N_2 :He=5:4:49:42)とし、DC電源の電力を3.0kWで、モリブデン、シリコン、酸素、窒素からなる膜(MoSiON膜:膜中のMoとSiの原子%比は約21:79)を7nmの膜厚で形成し、次いで、同じターゲットを用い、Arをスパッタリングガス圧0.1Paとし、DC電源の電力を2.0kWで、モリブデン及びシリコンからなる膜(MoSi膜:膜中のMoとSiの原子%比は約21:79)を35nmの膜厚で形成し、次いで、同じターゲットを用い、Arと O_2 と N_2 とHeをスパッタリングガス圧0.2Pa(ガス流量比 Ar: O_2 : N_2 :He=5:4:49:42)とし、DC電源の電力を3.0kWで、モリブデン、シリコン、酸素、窒素からなる膜(MoSiON膜:膜中のMoとSiの原子%比は約21:79)を10nmの膜厚で形成した。遮光性膜10の合計膜厚は52nmとした。遮光性膜10の光学濃度(OD)はArFエキシマレーザー露光光の波長193nmにおいて3であった。

次に、上記基板を400℃で30分間加熱処理(アニール処理)した。

次に、遮光膜10上に、エッチングマスク膜20を形成した(図10)。具体的には、クロムターゲットを使用し、 N_2 をスパッタリングガス圧0.2Paとし、DC電源の電力を1.8kWで、CrNを15nmの膜厚で形成した。

上記により、ArFエキシマレーザー露光用の遮光膜を形成したフォトマスクブランクを得た。

尚、図10に示す参考例1は、図1に示す実施例1において、MoSiON膜(反射防止層)13中のMoとSiの原子%比を約4:96から21:79に変え、また、エッチングマスク膜20をCrOCNからCrNに変えたこと、を除き実施例1と同様である。

(フォトマスクの作製)

実施例1の説明で用いた図5を代用して説明する。

フォトマスクブランクのエッチングマスク膜20の上に、電子線描画(露光)用化学増幅型ポジレジスト50(PRL009:富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製)をスピコート法により膜厚が150nmとなるように塗布した(図9、図5(1))。

次に、レジスト膜50に対し、電子線描画装置を用いて所望の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50aを形成した(図5(2))。

次に、レジストパターン50aをマスクとして、エッチングマスク膜20のドライエッチングを行った(図5(3))。ドライエッチングガスとして、 Cl_2 と O_2 の混合ガス($Cl_2:O_2=4:1$)を用いた。

10

20

30

40

50

次いで、残留したレジストパターン50aを薬液により剥離除去した。

次いで、エッチングマスク膜パターン20aをマスクにして、遮光膜10を、 SF_6 とHeの混合ガスを用い、ドライエッチングを行い、遮光膜パターン10aを形成した(図5(4))。

次いで、エッチングマスク膜パターン20aを、それぞれ、 Cl_2 と O_2 の混合ガスでドライエッチングによって剥離し(図5(5))、所定の洗浄を施してフォトマスク100を得た。

【0034】

(比較例1)

(フォトマスクブランクの作製)

透光性基板1としてサイズ6インチ角、厚さ0.25インチの合成石英基板を用い、透光性基板1上に、遮光性膜10として、 $MoSiON$ 膜11(低反射層)、 $MoSi$ 膜(遮光層)12、 $MoSiON$ 膜(反射防止層)13、をそれぞれ形成した(図12)。

詳しくは、 $Mo:Si=21:79$ (原子%比)のターゲットを用い、Arと O_2 と N_2 とHeをスパッタリングガス圧0.2Pa(ガス流量比 Ar: O_2 : N_2 :He=5:4:49:42)とし、DC電源の電力を3.0kWで、モリブデン、シリコン、酸素、窒素からなる膜($MoSiON$ 膜:膜中のMoとSiの原子%比は約21:79)を7nmの膜厚で形成し、次いで、 $Mo:Si=10:90$ (原子%比)のターゲットを用い、Arをスパッタリングガス圧0.2Paとし、DC電源の電力を2.0kWで、モリブデン及びシリコンからなる膜($MoSi$ 膜:膜中のMoとSiの原子%比は10:90)を44nmの膜厚で形成し、次いで、同じターゲットを用い、Arと O_2 と N_2 :Heをスパッタリングガス圧0.2Pa(ガス流量比 Ar: O_2 : N_2 :He=5:4:49:42)とし、DC電源の電力を3.0kWで、モリブデン、シリコン、酸素、窒素からなる膜($MoSiON$ 膜:膜中のMoとSiの原子%比は10:90)を10nmの膜厚で形成した。遮光性膜10の合計膜厚は61nmとした。遮光性膜10の光学濃度(OD)はArFエキシマレーザー露光光の波長193nmにおいて3であった。

次に、上記基板を400℃で30分間加熱処理(アニール処理)した。

次に、遮光膜10上に、エッチングマスク膜20を形成した(図12)。具体的には、クロムターゲットを使用し、 N_2 をスパッタリングガス圧0.2Paとし、DC電源の電力を1.8kWで、CrNを15nmの膜厚で形成した。

上記により、ArFエキシマレーザー露光用の遮光性膜を形成したフォトマスクブランクを得た。

尚、図12に示す比較例1は、図1に示す実施例1において、 $MoSiON$ 膜(反射防止膜)13と遮光層12の各膜中のMoとSiの原子%比を約21:79から10:90に変え、また、エッチングマスク膜20をCrOCNからCrNに変えたこと、を除き実施例1と同様である。

(フォトマスクの作製)

実施例1の説明で用いた図5を代用して説明する。

フォトマスクブランクのエッチングマスク膜20の上に、電子線描画(露光)用化学増幅型ポジレジスト50(PRL009:富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製)をスピコート法により膜厚が150nmとなるように塗布した(図12、図5(1))。

次に、レジスト膜50に対し、電子線描画装置を用いて所望の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50aを形成した(図5(2))。

次に、レジストパターン50aをマスクとして、エッチングマスク膜20のドライエッチングを行った(図5(3))。ドライエッチングガスとして、 Cl_2 と O_2 の混合ガス($Cl_2:O_2=4:1$)を用いた。

次いで、残留したレジストパターン50aを薬液により剥離除去した。

次いで、エッチングマスク膜パターン20aをマスクにして、遮光膜10を、 SF_6 とHeの混合ガスを用い、ドライエッチングを行い、遮光膜パターン10aを形成した(図

10

20

30

40

50

5 (4)) 。

次いで、エッチングマスク膜パターン 20 a を、それぞれ、 Cl_2 と O_2 の混合ガスでドライエッチングによって剥離し (図 5 (5)) 、所定の洗浄を施してフォトマスク 100 を得た。

【 0035 】

(実施例 2)

(フォトマスクブランクの作製)

透光性基板 1 としてサイズ 6 インチ角、厚さ 0 . 25 インチの合成石英基板を用い、透光性基板 1 上に、遮光膜 10 の低反射層であり、エッチングマスクとしても機能する CrN 膜 30 を形成した (図 2) 。具体的には、クロムターゲットを使用し、Ar と N_2 をスパッタリングガス圧 0 . 1 Pa (ガス流量比 Ar : N_2 = 4 : 1) とし、DC 電源の電力を 1 . 3 kW で、CrN を 20 nm の膜厚で形成した。

10

次に、CrN 膜 (低反射層) 30 上に、遮光性膜 10 として、MoSi 膜 (遮光層) 12、MoSiON 膜 (反射防止層) 13、を形成した (図 2) 。

詳しくは、Mo : Si = 21 : 79 (原子 % 比) のターゲットを用い、Ar をスパッタリングガス圧 0 . 1 Pa とし、DC 電源の電力を 2 . 0 kW で、モリブデン及びシリコンからなる膜 (MoSi 膜 : 膜中の Mo と Si の原子 % 比は約 21 : 79) を 25 nm の膜厚で形成し、次いで、Mo : Si = 4 : 96 (原子 % 比) のターゲットを用い、Ar と O_2 と N_2 と He をスパッタリングガス圧 0 . 2 Pa (ガス流量比 Ar : O_2 : N_2 : He = 5 : 4 : 49 : 42) とし、DC 電源の電力を 3 . 0 kW で、モリブデン、シリコン、酸素、窒素からなる膜 (MoSiON 膜 : 膜中の Mo と Si の原子 % 比は約 4 : 96) を 10 nm の膜厚で形成した。遮光膜 10 の合計膜厚は 55 nm とした。

20

次に、上記基板を 250 ° で 5 分間加熱処理 (アニール処理) した。

次に、遮光膜 10 上に、エッチングマスク膜 20 を形成した (図 2) 。具体的には、クロムターゲットを使用し、 CO_2 と N_2 をスパッタリングガス圧 0 . 2 Pa (ガス流量比 CO_2 : N_2 = 7 : 2) とし、DC 電源の電力を 1 . 8 kW で、CrOCN を 18 nm の膜厚で形成した。このとき CrOCN 膜の膜応力は極力低く (好ましくは膜応力が実質ゼロ) となるよう調整した。

遮光性膜 10 の光学濃度 (OD) は ArF エキシマレーザー露光の波長 193 nm において 3 であった。

30

上記により、ArF エキシマレーザー露光用の遮光性膜を形成したフォトマスクブランクを得た。

(フォトマスクの作製)

フォトマスクブランクのエッチングマスク膜 20 の上に、電子線描画 (露光) 用化学増幅型ポジレジスト 50 (PRL009 : 富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製) をスピコート法により膜厚が 150 nm となるように塗布した (図 2、図 6 (1)) 。

次に、レジスト膜 50 に対し、電子線描画装置を用いて所望の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 50 a を形成した (図 6 (2)) 。

次に、レジストパターン 50 a をマスクとして、エッチングマスク膜 20 のドライエッチングを行った (図 6 (3)) 。ドライエッチングガスとして、 Cl_2 と O_2 の混合ガス (Cl_2 : O_2 = 4 : 1) を用いた。

40

次いで、残留したレジストパターン 50 a を薬液により剥離除去した。

次いで、エッチングマスク膜パターン 20 a をマスクにして、MoSi 膜 (遮光層) 12 および MoSiON 膜 (反射防止層) 13 を、 SF_6 と He の混合ガスを用い、ドライエッチングを行い、膜パターン 12 a、13 a を形成した (図 6 (4)) 。

次に、膜パターン 12 a、13 a 等をマスクとして、CrN 膜 (低反射層) 30 のドライエッチングを行い、膜パターン 30 a を形成した。このとき、同時に CrOCN からなるエッチングマスク膜パターン 20 a もエッチング除去される (図 6 (5)) 。ドライエッチングガスとして、 Cl_2 と O_2 の混合ガス (Cl_2 : O_2 = 4 : 1) を用いた。

50

次いで、再度、電子線描画（露光）用化学増幅型ポジレジスト51（FEP171：富士フィルムエレクトロニクス材料ズ社製）をスピコート法により膜厚が300nmとなるように塗布した（図6（6））。

次に、レジスト膜51に対し、電子線描画装置を用いて所望の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51aを形成した（図6（7））。ここで、レジストパターン51aは、基板の外周領域に遮光帯を形成する目的や、大面積の遮光部パッチ、透過率制御を行うためのゼブラパターンを形成する目的で形成される。

次に、レジストパターン51aをマスクとして、膜パターン12a、13aをドライエッチングによって剥離した（図6（8））。このときドライエッチングガスとして、比較的モリブデンシサイドを主成分とする膜パターン12a、13aと透光性基板1との間で選択比が得られるSF₆とHeの混合ガスを用いた。

10

次に、レジストパターン51aと膜パターン30aをマスクにして、透光性基板1を、CHF₃とHeの混合ガスを用い、ドライエッチングを行い、基板掘込タイプの位相シフトパターンを形成した（図6（9））。このとき、180°の位相差が得られる深さ（約170nm）に基板を掘込んだ。

次に、レジストパターン51aをマスクとして、膜パターン30aをドライエッチングによって剥離した（図6（10））。ドライエッチングガスとして、Cl₂とO₂の混合ガス（Cl₂：O₂＝4：1）を用いた。

次いで、薄く残ったレジストパターン51aの剥離し（図6（11））、所定の洗浄を施してフォトマスク100を得た。

20

このフォトマスクの作製例では、エッチングマスク膜パターン20aを全て除去しているが、エッチングマスク膜パターン20aを遮光膜10の反射防止層13とともにあるいはエッチングマスク膜パターン20a単独で露光光に対する反射防止の役割を持たせるためにその該当部分をフォトマスクに残存させたい場合においては、エッチングマスク膜パターン20aを形成後（図6（3）のプロセスと（4）のプロセスの間）、レジストパターン50aを剥離せずに残した状態で膜パターン30aを形成するよい。ただし、この場合、レジストパターン51aを形成後、塩素と酸素の混合ガスによるドライエッチングでレジストパターン51aに保護されている部分以外のエッチングマスク膜パターン20aを除去するプロセスを追加（図6（7）のプロセスと（8）のプロセスの間）する必要がある。

30

【0036】

（参考例2）

（フォトマスクブランクの作製）

透光性基板1としてサイズ6インチ角、厚さ0.25インチの合成石英基板を用い、透光性基板1上に、遮光膜10の低反射層であり、エッチングマスクとしても機能するCrN膜30を形成した（図11）。具体的には、クロムターゲットを使用し、ArとN₂をスパッタリングガス（ガス流量比 Ar：N₂＝4：1）とし、DC電源の電力を1.3kWで、CrNを20nmの膜厚で形成した。

次に、CrN膜（低反射層）30上に、遮光性膜10として、MoSi膜（遮光層）12、MoSiON膜（反射防止層）13、をそれぞれ形成した（図11）。

40

詳しくは、Mo：Si＝21：79（原子％比）のターゲットを用い、Arをスパッタリングガス圧0.1Paとし、DC電源の電力を2.0kWで、モリブデン及びシリコンからなる膜（MoSi膜：膜中のMoとSiの原子％比は約21：79）を25nmの膜厚で形成し、次いで、同じターゲットを用い、ArとO₂とN₂とHeをスパッタリングガス圧0.2Pa（ガス流量比 Ar：O₂：N₂：He＝5：4：49：42）とし、DC電源の電力を3.0kWで、モリブデン、シリコン、酸素、窒素からなる膜（MoSiON膜：膜中のMoとSiの原子％比は約21：79）を10nmの膜厚で形成した。遮光膜10の合計膜厚は55nmとした。

次に、上記基板を250℃で5分間加熱処理（アニール処理）した。

次に、遮光膜10上に、エッチングマスク膜20を形成した（図11）。具体的には、

50

クロムターゲットを使用し、 N_2 をスパッタリングガス圧 $0.2 Pa$ とし、DC電源の電力を $1.8 kW$ で、CrNを $18 nm$ の膜厚で形成した。

遮光性膜10の積層膜の光学濃度(OD)はArFエキシマレーザー露光光の波長 $193 nm$ において3であった。

上記により、ArFエキシマレーザー露光用の遮光性膜を形成したフォトマスクブランクを得た。

尚、図11に示す参考例2は、図2に示す実施例2において、MoSiON膜(反射防止膜)13中のMoとSiの原子%比を約4:96から21:79に変え、また、エッチングマスク膜20をCrOCNからCrNに変えたこと、を除き実施例2と同様である。
(フォトマスクの作製)

10

実施例2の説明で用いた図6を代用して説明する。

フォトマスクブランクのエッチングマスク膜20の上に、電子線描画(露光)用化学増幅型ポジレジスト50(PRL009:富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製)をスピコート法により膜厚が $150 nm$ となるように塗布した(図11、図6(1))。

次に、レジスト膜50に対し、電子線描画装置を用いて所望の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50aを形成した(図6(2))。

次に、レジストパターン50aをマスクとして、エッチングマスク膜20のドライエッチングを行った(図6(3))。ドライエッチングガスとして、 Cl_2 と O_2 の混合ガス($Cl_2:O_2=4:1$)を用いた。

20

次いで、残留したレジストパターン50aを薬液により剥離除去した。

次いで、エッチングマスク膜パターン20aをマスクにして、MoSi膜(遮光層)12およびMoSiON膜(反射防止層)13を、 SF_6 とHeの混合ガスを用い、ドライエッチングを行い、膜パターン12a, 13aを形成した(図6(4))。

次に、膜パターン12a, 13a等をマスクとして、CrN膜(低反射層)30のドライエッチングを行い、膜パターン30aを形成した。このとき、同時にCrNからなるエッチングマスク膜パターン20aもエッチング除去される(図6(5))。ドライエッチングガスとして、 Cl_2 と O_2 の混合ガス($Cl_2:O_2=4:1$)を用いた。

次いで、再度、電子線描画(露光)用化学増幅型ポジレジスト51(FEP171:富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製)をスピコート法により膜厚が $300 nm$ となるように塗布した(図6(6))。

30

次に、レジスト膜51に対し、電子線描画装置を用いて所望の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51aを形成した(図6(7))。ここで、レジストパターン51aは、基板の外周領域に遮光帯を形成する目的や、大面積の遮光部パッチ、透過率制御を行うためのゼブラパターンを形成する目的で形成される。

次に、レジストパターン51aをマスクとして、膜パターン12a, 13aをドライエッチングによって剥離した(図6(8))。このときドライエッチングガスとして、比較的モリブデンシリサイドを主成分とする膜パターン12a, 13aと透光性基板1との間で選択比が得られる SF_6 とHeの混合ガスを用いた。

次に、レジストパターン51aをマスクにして、透光性基板1を、 CHF_3 とHeの混合ガスを用い、ドライエッチングを行い、基板掘込タイプの位相シフトパターンを形成した(図6(9))。このとき、 180° の位相差が得られる深さ(約 $170 nm$)に基板を掘込んだ。

40

次に、レジストパターン51aをマスクとして、膜パターン30aをドライエッチングによって剥離した(図6(10))。ドライエッチングガスとして、 Cl_2 と O_2 の混合ガス($Cl_2:O_2=4:1$)を用いた。

次いで、薄く残ったレジストパターン51aの剥離し(図6(11))、所定の洗浄を施してフォトマスク100を得た。

【0037】

(実施例3)

50

(フォトマスクブランクの作製)

透光性基板1としてサイズ6インチ角、厚さ0.25インチの合成石英基板を用い、透光性基板1上に、MoSiN系のハーフトーン位相シフト膜40を形成した。具体的には、 $Mo:Si=10:90$ (原子%比)のターゲットを用い、アルゴン(Ar)と窒素(N_2)をスパッタリングガス圧0.2Pa(ガス流量比 $Ar:N_2=10:90$)とし、DC電源の電力を3.0kWで、膜厚69[nm]のMoSiN系の半透光性の位相シフト膜40を成膜した(図3)。このとき、ハーフトーン位相シフト膜40の厚さは、露光波長193nmに対して180°の位相差が得られる厚さとした。ハーフトーン位相シフト膜40の透過率は、露光波長193nmに対して6%であった。

次に、ハーフトーン位相シフト膜40上にCrN膜(低反射層)30を形成した(図3)。具体的には、クロムターゲットを使用し、Arと N_2 をスパッタリングガス(ガス流量比 $Ar:N_2=4:1$)とし、DC電源の電力を1.3kWで、CrNを15nmの膜厚で形成した。

次に、CrN膜30上に、遮光性膜10として、MoSi膜(遮光層)12、MoSiON膜(反射防止層)13、をそれぞれ形成した(図3)。

詳しくは、 $Mo:Si=21:79$ (原子%比)のターゲットを用い、Arをスパッタリングガス圧0.1Paとし、DC電源の電力を2.0kWで、モリブデン及びシリコンからなる膜(MoSi膜:膜中のMoとSiの原子%比は約21:79)を11nmの膜厚で形成し、次いで、 $Mo:Si=4:96$ (原子%比)のターゲットを用い、Arと O_2 と $N_2:He$ をスパッタリングガス圧0.2Pa(ガス流量比 $Ar:O_2:N_2:He=5:4:49:42$)とし、DC電源の電力を3.0kWで、モリブデン、シリコン、酸素、窒素からなる膜(MoSiON膜:膜中のMoとSiの原子%比は約4:96)を10nmの膜厚で形成した。遮光膜10の合計膜厚は36nmとした。

次に、上記基板を250℃で5分間加熱処理(アニール処理)した。

次に、遮光膜10上に、エッチングマスク膜20を形成した(図3)。具体的には、クロムターゲットを使用し、 CO_2 と N_2 をスパッタリングガス(ガス流量比 $CO_2:N_2=7:2$)とし、DC電源の電力を1.8kWで、CrOCNを15nmの膜厚で形成した。このときCrOCN膜の膜応力は極力低く(好ましくは膜応力が実質ゼロ)となるよう調整した。

ハーフトーン位相シフト膜40、遮光性膜10の積層膜の光学濃度(OD)は、ArFエキシマレーザー露光光の波長193nmにおいて3であった。

上記により、ArFエキシマレーザー露光用の遮光性膜を形成したフォトマスクブランクを得た。

(フォトマスクの作製)

フォトマスクブランクのエッチングマスク膜20の上に、電子線描画(露光)用化学増幅型ポジレジスト50(PrL009:富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製)をスピコート法により膜厚が150nmとなるように塗布した(図3、図7(1))。

次に、レジスト膜50に対し、電子線描画装置を用いて所望の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50aを形成した(図7(2))。

次に、レジストパターン50aをマスクとして、エッチングマスク膜20のドライエッチングを行った(図7(3))。ドライエッチングガスとして、 Cl_2 と O_2 の混合ガス($Cl_2:O_2=4:1$)を用いた。

次いで、残留したレジストパターン50aを薬液により剥離除去した。

次いで、エッチングマスク膜パターン20aをマスクにして、MoSi膜(遮光層)12およびMoSiON膜(反射防止層)13を、 SF_6 とHeの混合ガスを用い、ドライエッチングを行い、膜パターン12a, 13aを形成した(図7(4))。

次に、膜パターン12a, 13a等をマスクとして、CrN膜(低反射層)30のドライエッチングを行い、膜パターン30aを形成した。このとき、同時にCrOCNからなるエッチングマスク膜パターン20aもエッチング除去される(図7(5))。ドライエ

ッチングガスとして、 Cl_2 と O_2 の混合ガス($Cl_2 : O_2 = 4 : 1$)を用いた。

次いで、再度、電子線描画(露光)用化学増幅型ポジレジスト51(FEP171:富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製)をスピコート法により膜厚が300nmとなるように塗布した(図7(6))。

次に、レジスト膜51に対し、電子線描画装置を用いて所望の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51aを形成した(図7(7))。ここで、レジストパターン51aは、基板の外周領域に遮光帯を形成する目的で形成される。

次に、膜パターン30aをマスクにして、ハーフトーン位相シフト膜40を、 SF_6 とHeの混合ガスを用いたドライエッチングを行い、ハーフトーン位相シフト膜パターン40aを形成した。このとき、同時にMoSiおよびMoSiONからなる膜パターン12a, 13aがエッチング除去される(図7(8))。

次に、レジストパターン51aをマスクとして、膜パターン30aをドライエッチングによって剥離した(図7(9))。ドライエッチングガスとして、 Cl_2 と O_2 の混合ガス($Cl_2 : O_2 = 4 : 1$)を用いた。

次いで、薄く残ったレジストパターン51aの剥離し(図7(10))、所定の洗浄を施してフォトマスク100を得た。

このフォトマスクの作製例では、エッチングマスク膜パターン20aを全て除去しているが、エッチングマスク膜パターン20aを遮光膜10の反射防止層13とともにあるいはエッチングマスク膜パターン20a単独で露光光に対する反射防止の役割を持たせるためにその該当部分をフォトマスクに残存させたい場合においては、エッチングマスク膜パターン20aを形成後(図7(3)のプロセスと(4)のプロセスの間)、レジストパターン50aを剥離せずに残した状態で膜パターン30aを形成するよい。ただし、この場合、レジストパターン51aを形成後、塩素と酸素の混合ガスによるドライエッチングでレジストパターン51aに保護されている部分以外のエッチングマスク膜パターン20aを除去するプロセスを追加(図6(7)のプロセスと(8)のプロセスの間)する必要がある。

【0038】

(実施例4)

(フォトマスクブランクの作製)

透光性基板1としてサイズ6インチ角、厚さ0.25インチの合成石英基板を用い、透光性基板1上に、TaHfからなる透過率調整層41とSiONからなる位相調整層42の積層膜からなる高透過率タイプのハーフトーン位相シフト膜40を形成した。具体的には、 $Ta : Hf = 80 : 20$ (原子%比)のターゲットを用い、Arをスパッタリングガスとして、TaHf膜(透過率調整層:膜中のTaとHfの原子%比は約80:20)41を12nmの膜厚で形成し、次いで、Siターゲットを用い、アルゴン(Ar)と一酸化窒素(NO)をスパッタガス(ガス流量比 $Ar : NO = 20 : 80$)とし、DC電源の電力を2.0kWで、膜厚112nmのSiON膜(位相調整層)42を成膜した(図4)。このとき、ハーフトーン位相シフト膜40は、露光波長193nmに対して180°の位相差が得られるように、各層の厚さを調整した。ハーフトーン位相シフト膜40の透過率は、ArFエキシマレーザー露光光の波長193nmに対して20%で高透過率であった。

次に、SiON膜42上にCrN膜(低反射層)30を形成した(図4)。具体的には、クロムターゲットを使用し、Arと N_2 をスパッタリングガス圧0.1Pa(ガス流量比 $Ar : N_2 = 4 : 1$)とし、DC電源の電力を1.3kWで、CrNを20nmの膜厚で形成した。

次に、CrN膜(低反射層)30上に、遮光性膜10として、MoSi膜(遮光層)12、MoSiON膜(反射防止層)13、をそれぞれ形成した(図4)。

詳しくは、 $Mo : Si = 21 : 79$ (原子%比)のターゲットを用い、Arをスパッタリングガス圧0.1Paとし、DC電源の電力を2.0kWで、モリブデン及びシリコンからなる膜(MoSi膜:膜中のMoとSiの原子%比は約21:79)を14nmの膜

厚で形成し、次いで、 $\text{Mo} : \text{Si} = 4 : 96$ (原子%比)のターゲットを用い、 Ar と O_2 と $\text{N}_2 : \text{He}$ をスパッタリングガス圧 0.2 Pa (ガス流量比 $\text{Ar} : \text{O}_2 : \text{N}_2 : \text{He} = 5 : 4 : 49 : 42$)とし、DC電源の電力を 3.0 kW で、モリブデン、シリコン、酸素、窒素からなる膜 (MoSiON 膜: 膜中の Mo と Si の原子%比は約 $4 : 96$)を 10 nm の膜厚で形成した。遮光性 10 の合計膜厚は 44 nm とした。

次に、上記基板を 250°C で5分間加熱処理 (アニール処理)した。

次に、遮光膜 10 上に、エッチングマスク膜 20 を形成した (図4)。具体的には、クロムターゲットを使用し、 CO_2 と N_2 をスパッタリングガス圧 0.2 Pa (ガス流量比 $\text{CO}_2 : \text{N}_2 = 7 : 2$)とし、DC電源の電力を 1.8 kW で、 CrOCN を 18 nm の膜厚で形成した。このとき CrOCN 膜の膜応力は極力低く (好ましくは膜応力が実質ゼロ)となるよう調整した。

ハーフトーン位相シフト膜 40 、遮光性膜 10 の積層膜の光学濃度 (OD) は ArF エキシマレーザー露光光の波長 193 nm において 3.0 であった。

上記により、 ArF エキシマレーザー露光用の遮光性膜を形成したフォトマスクブランクを得た。

(フォトマスクの作製)

フォトマスクブランクのエッチングマスク膜 20 の上に、電子線描画 (露光) 用化学増幅型ポジレジスト 50 (PRLO09 : 富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製) をスピコート法により膜厚が 150 nm となるように塗布した (図4、図8 (1))

次に、レジスト膜 50 に対し、電子線描画装置を用いて所望の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 $50a$ を形成した (図8 (2))。

次に、レジストパターン $50a$ をマスクとして、エッチングマスク膜 20 のドライエッチングを行った (図8 (3))。ドライエッチングガスとして、 Cl_2 と O_2 の混合ガス ($\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$)を用いた。

次いで、残留したレジストパターン $50a$ を薬液により剥離除去した。

次いで、エッチングマスク膜パターン $20a$ をマスクにして、 MoSi 膜 (遮光層) 12 および MoSiON 膜 (反射防止層) 13 を、 SF_6 と He の混合ガスを用い、ドライエッチングを行い、膜パターン $12a$ 、 $13a$ を形成した (図8 (4))。

次に、膜パターン $12a$ 、 $13a$ 等をマスクとして、 CrN 膜 (低反射膜) 30 のドライエッチングを行い、膜パターン $30a$ を形成した。このとき、同時に CrOCN からなるエッチングマスク膜パターン $20a$ もエッチング除去される (図8 (5))。ドライエッチングガスとして、 Cl_2 と O_2 の混合ガス ($\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$)を用いた。

次いで、再度、電子線描画 (露光) 用化学増幅型ポジレジスト 51 (FEP171 : 富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製) をスピコート法により膜厚が 300 nm となるように塗布した (図8 (6))。

次に、レジスト膜 51 に対し、電子線描画装置を用いて所望の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 $51a$ を形成した (図8 (7))。ここで、レジストパターン $51a$ は、基板の外周領域に遮光帯を形成する目的で形成される。

次に、レジストパターン $51a$ をマスクとして、膜パターン $12a$ 、 $13a$ をドライエッチングによって剥離した (図8 (8))。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。

次に、膜パターン $30a$ をマスクにして、 SiON 膜 (位相調整層) 42 をフッ素系ガス (CHF_3 と He の混合ガス) でドライエッチングし、膜パターン $42a$ を形成した (図8 (9))。

次に、膜パターン $30a$ 、 $42a$ をマスクにして、 TaHf 膜 (透過率調整層) 41 を酸素を実質的に含まない塩素系ガス (Cl_2 ガス) でドライエッチングし、膜パターン $41a$ を形成した (図8 (10))。

次に、レジストパターン $51a$ をマスクとして、膜パターン $30a$ をドライエッチングによって剥離した (図8 (11))。ドライエッチングガスとして、 Cl_2 と O_2 の混合

ガス ($\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$) を用いた。

次いで、薄く残ったレジストパターン 51a の剥離し (図 8 (12))、所定の洗浄を施してフォトマスク 100 を得た。

このフォトマスクの作製例では、エッチングマスク膜パターン 20a を全て除去しているが、エッチングマスク膜パターン 20a を遮光膜 10 の反射防止層 13 とともにあるいはエッチングマスク膜パターン 20a 単独で露光光に対する反射防止の役割を持たせるためにその該当部分をフォトマスクに残存させたい場合においては、エッチングマスク膜パターン 20a を形成後 (図 8 (3) のプロセスと (4) のプロセスの間)、レジストパターン 50a を剥離せずに残した状態で膜パターン 30a を形成するよい。ただし、この場合、レジストパターン 51a を形成後、塩素と酸素の混合ガスによるドライエッチングでレジストパターン 51a に保護されている部分以外のエッチングマスク膜パターン 20a を除去するプロセスを追加 (図 8 (7) のプロセスと (8) のプロセスの間) する必要がある。

10

また、このフォトマスクの作製例では、 SF_6 と He の混合ガスで MoSi および MoSiON からなる膜パターン 12a, 13a をドライエッチングを行い (図 8 (8))、さらに、SiON 膜 (位相調整層) 42 を CHF_3 と He の混合ガスでドライエッチングを行い、膜パターン 42a を形成したが (図 8 (9))、 CHF_3 と He の混合ガスで SiON 膜 (位相調整層) 42 と MoSi および MoSiON からなる膜パターン 12a, 13a を同時にドライエッチングするようにしてもよい。

【0039】

20

(実施例 5)

(フォトマスクブランクの作製)

実施例 3 の説明で用いた図 3 を代用して説明する。

透光性基板 1 としてサイズ 6 インチ角、厚さ 0.25 インチの合成石英基板を用い、透光性基板 1 上に、MoSiN 系のハーフトーン位相シフト膜 40 を形成した。具体的には、 $\text{Mo} : \text{Si} = 10 : 90$ (原子%比) のターゲットを用い、アルゴン (Ar) と窒素 (N_2) とヘリウム (He) をスパッタリングガス圧 0.2 Pa (ガス流量比 $\text{Ar} : \text{N}_2 : \text{He} = 5 : 50 : 45$) とし、DC 電源の電力を 3.0 kW で、膜厚 40 [nm] の MoSiN 系の半透光性の位相シフト膜 40 を成膜した (図 3)。透過率が 20% になるように調整した。

30

次に、CrN 膜 (低反射膜) 30 を形成した (図 3)。具体的には、クロムターゲットを使用し、Ar と N_2 をスパッタリングガス圧 0.1 Pa (ガス流量比 $\text{Ar} : \text{N}_2 = 4 : 1$) とし、DC 電源の電力を 1.3 kW で、CrN を 20 nm の膜厚で形成した。

次に、CrN 膜 (低反射膜) 30 上に、遮光性膜 10 として、MoSi 膜 (遮光層) 12、MoSiON 膜 (反射防止層) 13、をそれぞれ形成した (図 3)。

詳しくは、 $\text{Mo} : \text{Si} = 21 : 79$ (原子%比) のターゲットを用い、Ar をスパッタリングガス圧 0.1 Pa とし、DC 電源の電力を 2.0 kW で、モリブデン及びシリコンからなる膜 (MoSi 膜: 膜中の Mo と Si の原子%比は約 21 : 79) を 14 nm の膜厚で形成し、次いで、 $\text{Mo} : \text{Si} = 4 : 96$ (原子%比) のターゲットを用い、Ar と O_2 と $\text{N}_2 : \text{He}$ をスパッタリングガス圧 0.2 Pa (ガス流量比 $\text{Ar} : \text{O}_2 : \text{N}_2 : \text{He} = 5 : 4 : 49 : 42$) とし、DC 電源の電力を 2.0 kW で、モリブデン、シリコン、酸素、窒素からなる膜 (MoSiON 膜: 膜中の Mo と Si の原子%比は約 4 : 96) を 10 nm の膜厚で形成した。遮光膜 10 の合計膜厚は 44 nm とした。

40

次に、上記基板を 250 で 5 分間加熱処理 (アニール処理) した。

次に、遮光膜 10 上に、エッチングマスク膜 20 を形成した (図 3)。具体的には、クロムターゲットを使用し、CO と N_2 をスパッタリングガス圧 0.2 Pa (ガス流量比 $\text{CO}_2 : \text{N}_2 = 7 : 2$) とし、DC 電源の電力を 1.8 kW で、CrOCN を 15 nm の膜厚で形成した。このとき CrOCN 膜の膜応力は極力低く (好ましくは膜応力が実質ゼロ) となるよう調整した。

ハーフトーン位相シフト膜 40、遮光性膜 10、エッチングマスク膜 20 の積層膜の

50

光学濃度 (OD) は ArF エキシマレーザー露光光の波長 193 nm において 3 であった。

上記により、ArF エキシマレーザー露光用の遮光性膜を形成したフォトマスクブランクを得た。

(フォトマスクの作製)

フォトマスクブランクのエッチングマスク膜 20 の上に、電子線描画 (露光) 用化学増幅型ポジレジスト 50 (PRLO09: 富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製) をスピコート法により膜厚が 150 nm となるように塗布した (図 3、図 9 (1))。

次に、レジスト膜 50 に対し、電子線描画装置を用いて所望の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 50 a を形成した (図 9 (2))。 10

次に、レジストパターン 50 a をマスクとして、エッチングマスク膜 20 のドライエッチングを行った (図 9 (3))。ドライエッチングガスとして、 Cl_2 と O_2 の混合ガス ($Cl_2 : O_2 = 4 : 1$) を用いた。

次いで、残留したレジストパターン 50 a を薬液により剥離除去した。

次いで、エッチングマスク膜パターン 20 a をマスクにして、MoSi 膜 (遮光層) 12 および MoSiON 膜 (反射防止層) 13 を、 SF_6 と He の混合ガスを用い、ドライエッチングを行い、膜パターン 12 a, 13 a を形成した (図 9 (4))。

次に、膜パターン 12 a, 13 a 等をマスクとして、CrN 膜 (低反射層) 30 のドライエッチングを行い、膜パターン 30 a を形成した。このとき、同時に CrOCN からなるエッチングマスク膜パターン 20 a もエッチング除去される (図 9 (5))。ドライエッチングガスとして、 Cl_2 と O_2 の混合ガス ($Cl_2 : O_2 = 4 : 1$) を用いた。 20

次いで、再度、電子線描画 (露光) 用化学増幅型ポジレジスト 51 (FEP171: 富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製) をスピコート法により膜厚が 300 nm となるように塗布した (図 9 (6))。

次に、レジスト膜 51 に対し、電子線描画装置を用いて所望の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 51 a を形成した (図 9 (7))。ここで、レジストパターン 51 a は、大面積の遮光部パッチ、透過率調整パターン、基板の外周領域に遮光帯を形成する目的で形成される。

次に、をマスクとして、膜パターン 12 a, 13 a をドライエッチングによって剥離した (図 9 (9))。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。 30

次に、膜パターン 30 a をマスクにして、ハーフトーン位相シフト膜 40、並びに、透光性基板 1 を、 CHF_3 と He の混合ガスを用い、順次、ドライエッチングを行い、ハーフトーン位相シフト膜パターン 40 a、並びに、基板堀込タイプの位相シフトパターンを形成した (図 9 (8))。このとき、ハーフトーン位相シフト膜パターン 40 a と基板堀込とを合わせて 180° の位相差が得られる深さ (透光性基板 1 の掘り込み深さが約 70 nm) に基板を堀込んだ。また、このとき、同時に MoSi および MoSiON からなる膜パターン 12 a, 13 a がエッチング除去される。

次に、レジストパターン 51 a をマスクとして、膜パターン 30 a をドライエッチングによって剥離した (図 9 (9))。ドライエッチングガスとして、 Cl_2 と O_2 の混合ガス ($Cl_2 : O_2 = 4 : 1$) を用いた。 40

次いで、薄く残ったレジストパターン 51 a の剥離 (図 9 (12))、所定の洗浄を施してフォトマスク 100 を得た。

このフォトマスクの作製例では、エッチングマスク膜パターン 20 a を全て除去しているが、エッチングマスク膜パターン 20 a を遮光膜 10 の反射防止層 13 とともにあるいはエッチングマスク膜パターン 20 a 単独で露光光に対する反射防止の役割を持たせるためにその該当部分をフォトマスクに残存させたい場合においては、エッチングマスク膜パターン 20 a を形成後 (図 9 (3)) のプロセスと (4) のプロセスの間)、レジストパターン 50 a を剥離せずに残した状態で膜パターン 30 a を形成するよい。ただし、この場合、レジストパターン 51 a を形成後、塩素と酸素の混合ガスによるドライエッチングで 50

レジストパターン51aに保護されている部分以外のエッチングマスク膜パターン20aを除去するプロセスを追加(図9(7)のプロセスと(8)のプロセスの間)する必要がある。

また、このフォトマスクの作製例では、 CHF_3 とHeの混合ガスで、ハーフトーン位相シフト膜パターン40a、基板掘込タイプの位相シフトパターンを形成、並びにMoSiおよびMoSiONからなる膜パターン12a, 13aの除去を順次行ったが、ハーフトーン位相シフト膜パターン40aの形成や膜パターン12a, 13aの除去を SF_6 とHeの混合ガスによるドライエッチングで同時にあるいは順番に行ってもよい。

【0040】

(評価)

上記で得られたフォトマスクを評価した。その結果を以下に示す。

(薄膜化) 主に、位相シフト効果を使用しないバイナリ型フォトマスクの作製に使用されるタイプのフォトマスクブランクである実施例1、参考例1および比較例1のフォトマスクブランクについて最初に比較する。

比較例1のフォトマスクブランクでは、遮光膜10の膜厚がOD3以上を達成するために60nm以上必要であった。また、遮光層12の厚さは44nm以上必要であった。

これに対し、実施例1や参考例1のフォトマスクブランクでは、遮光膜10の膜厚を55nm以下にできる(具体的には52nmにできている)。また、遮光層12の厚さについても40nm未満にできる(具体的には35nmにできている)。

次に、主に、基板掘り込み型の位相シフトマスクの作製に使用されるタイプのフォトマスクブランクである実施例2、参考例2のフォトマスクブランクと比較例1のフォトマスクブランクと比較する。

(加熱処理耐性改善)

遮光膜10を成膜後に加熱処理を行うが、この加熱処理に対する遮光膜10の耐性について比較を行った。具体的には、反射防止膜13のモリブデン含有比率が異なる以外は、同条件の遮光膜10である、実施例1と参考例1のフォトマスクブランクの比較、実施例2と参考例2のフォトマスクブランクの比較を行った。

図15に、実施例1のフォトマスクに対して加熱処理を行った後における遮光膜の表面反射率分布を示す(実施例2の遮光膜は、実施例1の遮光膜と同じ構成であるのでこれに代える)。また、図16に、参考例1のフォトマスクに対して加熱処理を行った後における遮光膜の表面反射率分布を示す(参考例2の遮光膜は、実施例1の遮光膜と同じ構成であるのでこれに代える)。

参考例1、2のフォトマスクブランクの遮光膜10は、いずれも加熱処理によって表面にMoOが析出し、白濁してしまっていた。

さらに、図15に示すとおり、これに起因する表面反射率分布の悪化を引き起こしている。(表面反射率の最も高い部分と最も低い部分との差が2.2%)

これに対し、実施例1、2のフォトマスクブランクの遮光膜10では、いずれも加熱処理による白濁はなく、表面反射率分布の悪化も起きていない(表面反射率の最も高い部分と最も低い部分との差が0.86%と許容範囲内)。

(マスク洗浄耐性)

フォトマスクブランクから作製したフォトマスクに対して薬品洗浄や温水洗浄を行った場合における遮光膜10の洗浄耐性について比較を行った。具体的には、反射防止膜13のモリブデン含有比率が異なる以外は、同条件の遮光膜10である、実施例1と参考例1のフォトマスクブランクの比較、実施例2と参考例2のフォトマスクブランクの比較を行った。なお、薬品洗浄に対する比較では、アンモニア過水(薬液混合比<体積比> $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$)を用いて洗浄し、温水洗浄に対する比較では、90の温水を用いて洗浄を行った。

参考例1、2では、薬品洗浄、温水洗浄のいずれの場合でも、モリブデン含有比率が多いことに起因して、マスク洗浄によって、表面反射防止層が溶解し、光学特性変化、CD変化、断面形状変化の許容範囲を超える悪化が見られた。

10

20

30

40

50

これに対し、実施例 1、2 では、モリブデン含有比率を最小限としたことから、薬品洗浄、温水洗浄のいずれの場合でも、マスク洗浄による表面反射防止層の溶解は、最小限に抑えられ、光学特性変化、CD 変化、断面形状変化のいずれも許容範囲内であった。

(位置精度改善)

遮光膜 10 の上面に形成されるエッチングマスク膜 20 の膜組成によるフォトマスク作製後の位置精度の違いについて、比較を行った。具体的には、エッチングマスク膜 20 の膜組成が異なる以外は、概ね同条件である実施例 1 と参考例 1 のフォトマスクブランクの比較、実施例 2 と参考例 2 のフォトマスクブランクの比較を行った。

参考例 1、2 のフォトマスクブランクでは、CrN からなるエッチングマスク膜 20 の膜応力(引張)が比較的大きいため、フォトマスク作製後、エッチングマスク膜 20 を剥離することによって基板平坦度の変化がおよそ $0.1 \mu\text{m}$ 発生し、hp 45 nm 以降のダブルパターンで要求される位置精度の達成が困難であることがわかった。

これに対し、実施例 1、2 では、CrOCN からなるエッチングマスク膜の膜応力は CrN に比べて大幅に小さくすることができるため、フォトマスク作製後、CrOCN 層 20 を剥離することによる基板平坦度変化は $0.05 \mu\text{m}$ 程度に抑制できており、hp 45 nm 以降のダブルパターンで要求される位置精度を達成できている。

(膜応力調整)

反射防止層 13、遮光層 12 および低反射層 11 からなる遮光膜 10 の各層間での膜応力調整の容易性について、比較を行った。具体的には、実施例 1 と参考例 1 のフォトマスクブランクの比較、実施例 2 と参考例 2 のフォトマスクブランクで比較を行った。

MoSiON からなる反射防止層 13 や低反射層 11 は、圧縮側の応力を有している。比較例 1 のフォトマスクブランクは、遮光層 12 が MoSiN からなり、膜応力が圧縮側であることから、圧縮側の反射防止層 13 や低反射層 11 とは、圧縮応力同士となり、遮光膜内の応力の調整が困難である。

これに対し、実施例 1 のフォトマスクブランクでは、遮光層 12 が MoSi からなり、の膜応力が引張側であるため、圧縮側の応力を有する反射防止層 13 や低反射層 11 との間で応力の相殺が比較的容易であり、遮光膜 10 全体での膜応力の大幅な低減が図れた。

また、MoSi からなる遮光層 12 は、スパッタ成膜時の Ar ガス圧と He ガス圧の調整や、成膜後の加熱処理の調整によって引張応力と圧縮応力を自由に制御可能である。

【0041】

以上のことから、本発明によれば、hp 45 nm 世代、更には hp 32 - 22 nm 世代に適した高品質のフォトマスクが得られた。

また、マスク上に形成される転写パターンの解像性に関しては、50 nm の転写パターンの解像が可能となった。

【0042】

以上、本発明を実施例を用いて説明したが、本発明の技術的範囲は、上記実施例に記載の範囲には限定されない。上記実施例に、多様な変更又は改良を加えることが可能であることは、当業者に明らかである。その様な変更又は改良を加えた形態も本発明の技術的範囲に含まれることが、特許請求の範囲の記載から明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図 1】本発明の実施例 1 に係るフォトマスクブランクの一例を示す模式的断面である。

【図 2】本発明の実施例 2 に係るフォトマスクブランクの他の例を示す模式的断面である。

【図 3】本発明の実施例 3 に係るフォトマスクブランクの一例を示す模式的断面である。

【図 4】本発明の実施例 4 に係るフォトマスクブランクの他の例を示す模式的断面である。

【図 5】本発明の実施例 1 に係るフォトマスクの製造工程を説明するための模式的断面である。

【図 6】本発明の実施例 2 に係るフォトマスクの製造工程を説明するための模式的断面で

10

20

30

40

50

ある。

【図 7】本発明の実施例 3 に係るフォトマスクの製造工程を説明するための模式的断面である。

【図 8】本発明の実施例 4 に係るフォトマスクの製造工程を説明するための模式的断面である。

【図 9】本発明の実施例 5 に係るフォトマスクの製造工程を説明するための模式的断面である。

【図 10】本発明の参考例 1 に係るフォトマスクブランクの一例を示す模式的断面である。

【図 11】本発明の参考例 2 に係るフォトマスクブランクの他の例を示す模式的断面である。

10

【図 12】本発明の比較例 1 に係るフォトマスクブランクの他の例を示す模式的断面である。

【図 13】シャドーイングの問題を説明するための模式的断面である。

【図 14】モリブデンシリサイド金属からなる薄膜におけるモリブデン含有比率と単位膜厚当たりの光学濃度との関係を示す図である。

【図 15】実施例 1 のフォトマスクへの加熱処理後における遮光膜の表面反射率分布に関する図である。

【図 16】参考例 1 のフォトマスクへの加熱処理後における遮光膜の表面反射率分布に関する図である。

20

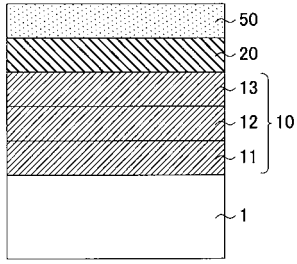
【符号の説明】

【0044】

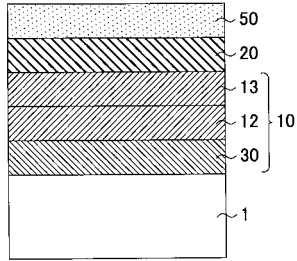
- 1 透光性基板
- 10 遮光膜
- 11 低反射層
- 12 遮光層
- 13 反射防止層
- 20 エッチングマスク膜
- 30 低反射層
- 40 位相シフト膜
- 50 レジスト膜
- 100 フォトマスク

30

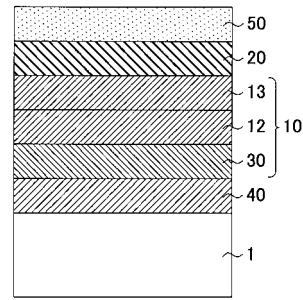
【図1】



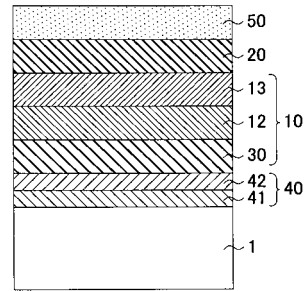
【図2】



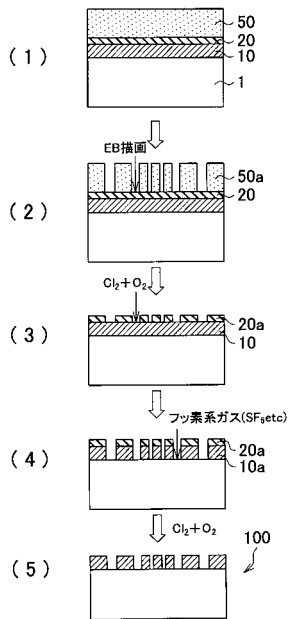
【図3】



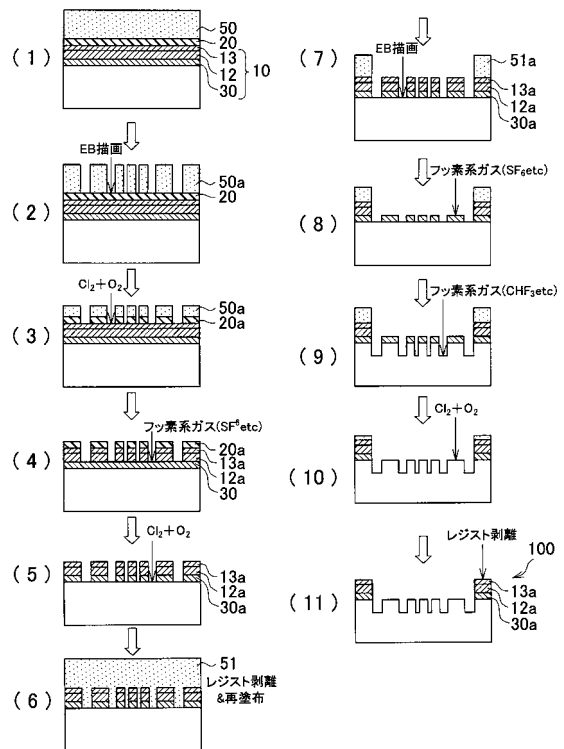
【図4】



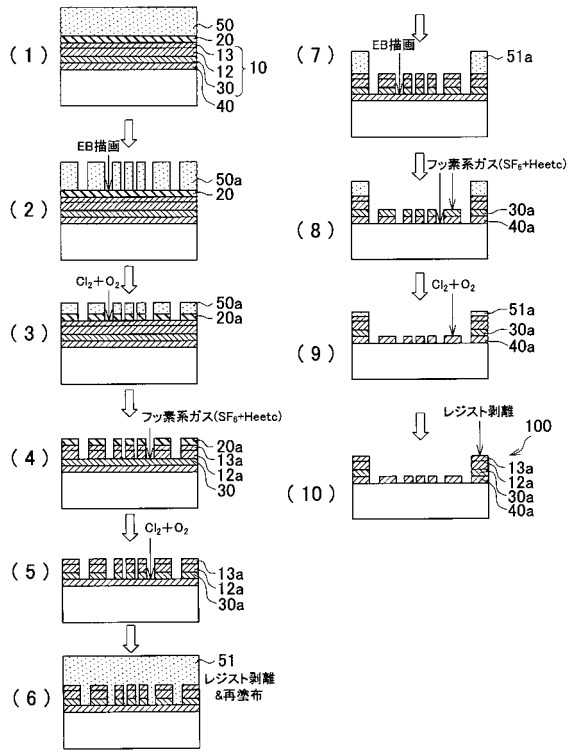
【図5】



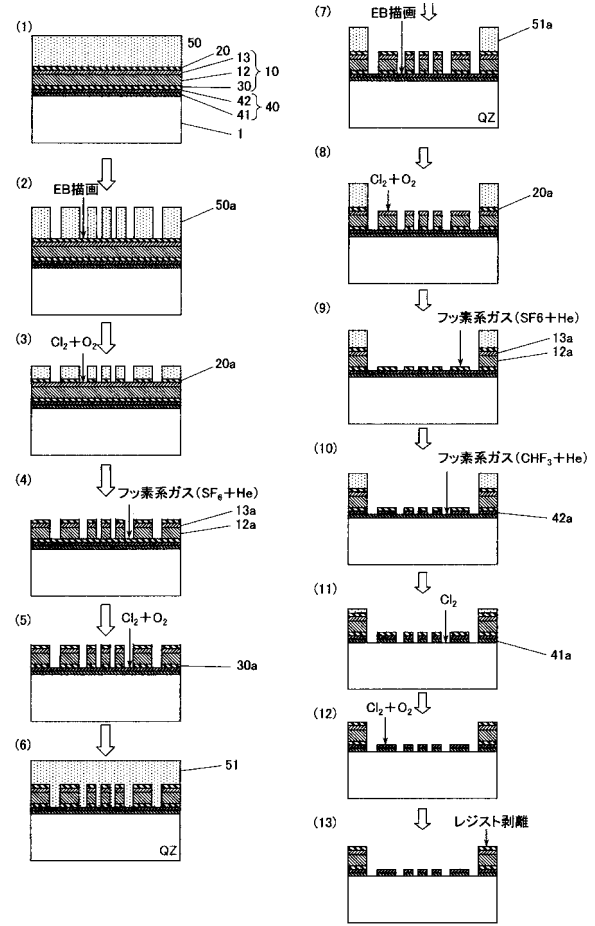
【図6】



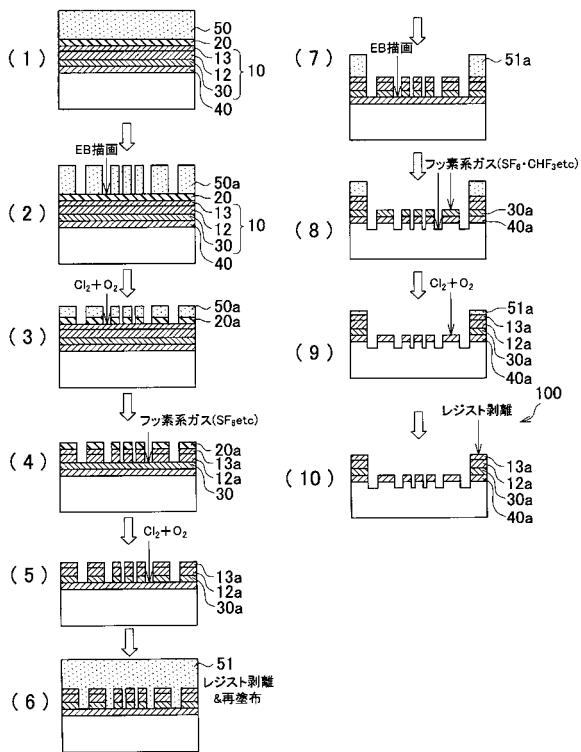
【図7】



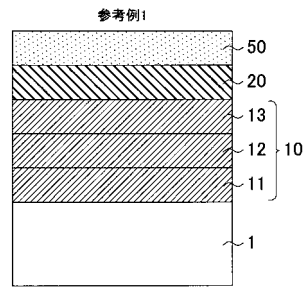
【図8】



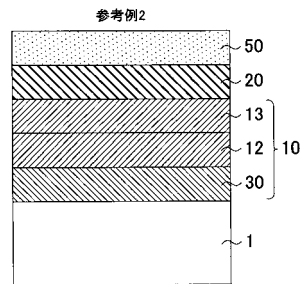
【図9】



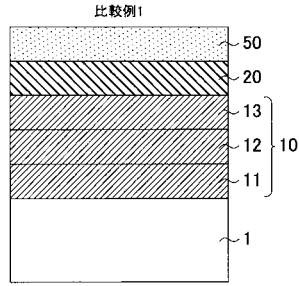
【図10】



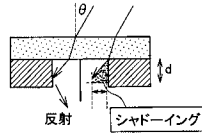
【図11】



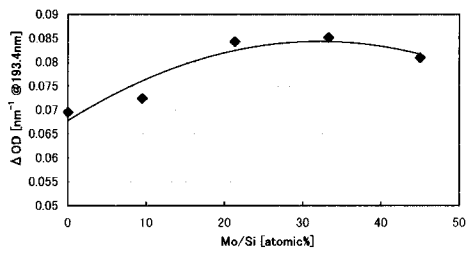
【 図 1 2 】



【 図 1 3 】

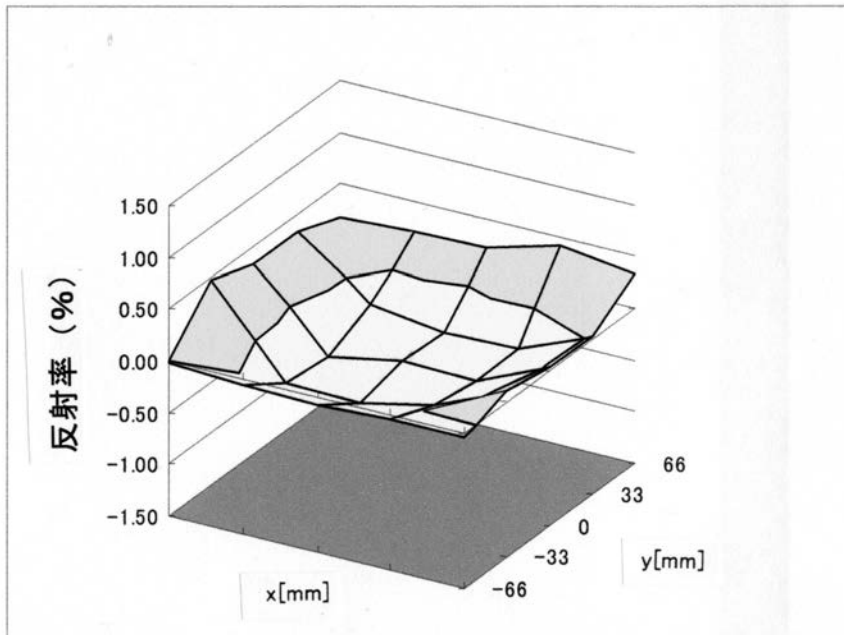


【 図 1 4 】



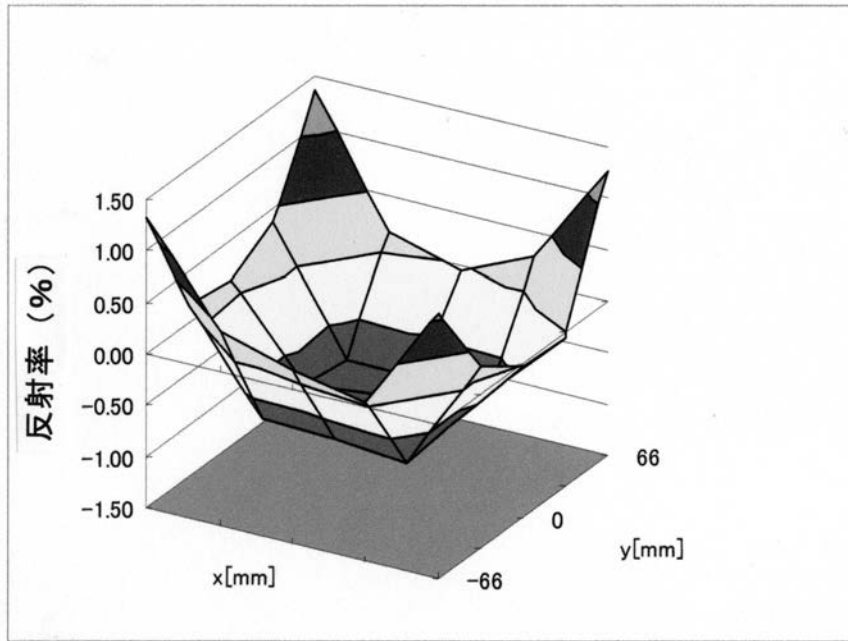
【 図 1 5 】

実施例1: レンジ0.86% @193nm



【図16】

参考例1: レンジ2. 2% @193nm



フロントページの続き

審査官 渡戸 正義

- (56)参考文献 特開2007-241060(JP,A)
特開2007-241137(JP,A)
特開2007-241065(JP,A)
特開2002-229183(JP,A)
特開2007-241136(JP,A)
特開2006-078825(JP,A)
特開2006-078807(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 1/00 - 1/86