

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4376638号
(P4376638)

(45) 発行日 平成21年12月2日(2009.12.2)

(24) 登録日 平成21年9月18日(2009.9.18)

(51) Int.Cl.			F I		
C 2 3 C	14/34	(2006.01)	C 2 3 C	14/34	A
C 0 4 B	35/58	(2006.01)	C 0 4 B	35/58	1 0 6 A
G 0 3 F	1/08	(2006.01)	G 0 3 F	1/08	A
H 0 1 L	21/027	(2006.01)	H 0 1 L	21/30	5 0 2 P

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-6738 (P2004-6738)	(73) 特許権者	000113263
(22) 出願日	平成16年1月14日(2004.1.14)		HOYA株式会社
(65) 公開番号	特開2005-200688 (P2005-200688A)		東京都新宿区中落合2丁目7番5号
(43) 公開日	平成17年7月28日(2005.7.28)	(74) 代理人	100103676
審査請求日	平成19年1月11日(2007.1.11)		弁理士 藤村 康夫
		(72) 発明者	鈴木 寿幸
			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	石原 重徳
			東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内
		審査官	宮澤 尚之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スパッタリングターゲット及びこれを用いたフォトマスクブランクの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透光性基板上に、少なくとも金属とシリコンとを含む光半透過膜を形成するためのスパッタリングターゲットであって、

前記スパッタリングターゲットは、金属とシリコンとから実質的になり、

前記シリコンが、前記金属とシリコンとの化学量論的に安定な組成よりも多く含有されることにより、金属シリサイド粒子およびシリコン粒子として存在しており、

前記金属シリサイド粒子の平均粒径が、 $0.5 \mu\text{m}$ 未満であり、

前記金属シリサイド粒子の粒度分布におけるピークの半値幅が、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下である

ことを特徴とするスパッタリングターゲット。

10

【請求項2】

前記光半透過性膜を形成する際の、前記スパッタリングターゲットのエロージョン面の表面粗さ R_a が、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下に保たれることを特徴とする請求項1に記載のスパッタリングターゲット。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のスパッタリングターゲットを用いて、透光性基板上に光半透過性膜を成膜する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4】

前記半透過膜は、窒素含有ガス雰囲気下で反応性スパッタリングにより成膜されることを特徴とする請求項3に記載のフォトマスクブランクの製造方法。

20

【請求項5】

前記フォトマスクブランクは、ArFエキシマレーザ用であることを特徴とする請求項3又は4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、スパッタリングターゲット及びこれを用いたフォトマスクブランクの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年においては、デバイス等のさらなる微細加工化が要求されており、そのために使用する露光波長の短波長化が進んでいる。このような露光波長の短波長化にともない、マスクブランクに要求される諸特性はますます厳しくなっている。

例えば、ハーフトン型の位相シフトマスクブランクにおける光半透過膜（ハーフトン位相シフト膜）は、使用する露光波長に対して、光透過率及び位相シフト量の双方について、要求される特性を満たしている必要がある。

更に、露光波長の短波長化にともない、マスクブランク間やマスクブランク面内の位相角及び透過率のばらつきを極力低減することが量産実用化のために必要であり、例えばArF、F₂エキシマレーザなどの短波長用のマスクブランクにおいては、従来のi線、KrFエキシマレーザ用のマスクブランクにおけるブランクス間や面内の位相角及び透過率のばらつきでは、ばらつきが大きく、歩留まりも悪いため、そのまま適用できない。

このような状況の下、上記要求特性を満たすべく、マスクブランクの製造方法や製造装置について、従来採用されていた製造方法や製造装置の延長線上ではなく、大幅な変更に対応する製造方法や製造装置の採用が検討されている。

具体的には、上記要求特性を満たすマスクブランクは、DCマグネトロンスパッタ装置の真空槽の内部に、回転機構を有する基板載置台と、基板の中心軸からその中心がずれた位置に基板と所定の角度を有して対向するスパッタリング用ターゲット等を有する製造装置を用いて、基板を回転させながら、複数の基板間でスパッタリング条件を常に一定の状態に保ちながら成膜して製造されている（特許文献1）。この製造方法により、マスクブランク間やマスクブランク面内の位相角及び透過率のばらつきを極力低減することが可能となり、例えばArF、F₂エキシマレーザなどの短波長用のマスクブランクの量産実用化が可能となっている。

さらに、露光波長の短波長化にともない、パーティクルやピンホールの特性はますます厳しくなっており、例えばArF、F₂エキシマレーザなどの短波長用のマスクブランクにおいては、露光波長の半分程度より大きい径であるパーティクルやピンホールの数を極力低減することも、実用化のために必要とされている。

この要求を満たすべく、DCマグネトロンスパッタ装置の真空槽の内部に、ターゲット面が重力方向に対して下向きに配置されたスパッタリングターゲットと、ターゲットに対向して配置された基板ホルダと、真空槽内壁に設置されたシールド等を有する製造装置を採用し、この装置を用いたスパッタダウン方式の成膜によりマスクブランクが製造されている（特許文献2）。

【0003】

ここで、上記マスクブランクスにおける光半透過性膜の形成には、モリブデン等の金属とシリコンとから実質的になりシリコンが化学量論的に安定な組成よりも多く含有され金属シリサイド粒子とシリコン粒子として存在するいわゆるシリコンリッチターゲットを使用しているが、このシリコンリッチターゲットは、連続したシリコンのマトリックス（シリコン相）に金属シリサイド粒子が分散された状態である。

例えば、MoSi系のターゲットの場合、MoSi₂粉（Mo粉とSi粉とを溶解して形成した化学量論的に安定組成の粉体）とSi粉を焼結してターゲットが作製されており、Si相にMoSi₂粒子が分散された状態となっている。なお、このようなマスクブラ

10

20

30

40

50

ンクスにおける光半透過性膜の形成に使用されるターゲットは、鏡面研磨後の表面粗さ R_a (ターゲット使用前) は、 $0.06 \mu\text{m}$ 程度であり、以下に示す特許文献 3 ~ 6 に記載されたパーティクル低減技術を採用している。

【0004】

特許文献 3 には、低パーティクル化、均一膜厚の膜を安定して成膜することが可能なスパッタリングターゲットとして、シリコンが 70 ~ 97 質量% で、残部が実質的に高融点金属シリサイドからなるスパッタリングターゲットにおいて、金属組織は少なくともシリコン相と、前記シリコンと前記高融点金属からなる高融点金属シリサイド相を有し、かつ酸素含有量が 500 ppm 以下、窒素および炭素の含有量が 200 ppm 以下であるスパッタリングターゲットを記載している。

10

【0005】

また、特許文献 4 には、半導体製造用のターゲットとして、金属珪化物 (化学論組成が MSi_2 、但し M は金属) が連鎖状に結合して金属珪化物相が形成され、珪素粒子が結合して形成された珪素相が上記金属珪化物の間隙に不連続に存在する微細な混合組織を有し、炭素含有量が 100 ppm 以下であるスパッタリングターゲットが記載されている。

この公報によると、ターゲットの表面粗さ R_a とパーティクル発生量は相関関係があり、パーティクルの発生を抑制するためには、研磨後、スパッタリングする前のターゲットの表面粗さ R_a (中心線粗さ) が $0.02 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.05 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましいと記載されており、ターゲットを使用する前のターゲットの表面粗さを低減するとパーティクル低減に効果がある (数百個程度のパーティクル発生を数十個程度に低減できる) ことが記載されている。また、パーティクルの発生源として、 MSi_2 相および Si 相に生じる隆起部に着目し、この隆起部はターゲットの MSi_2 相と Si 相の粒径を小さくすることによって減少し、特に MSi_2 相の最大粒径を $10 \mu\text{m}$ 以下、Si 相の最大粒径を $20 \mu\text{m}$ 以下にすることにより、パーティクルの発生を実質的に抑制できることが記載されている。

20

【0006】

また、特許文献 5 及び特許文献 6 には半導体製造用の MSi 系ターゲットにおいて平均粒子径を所定範囲にすることによってパーティクルの発生量を低減することができることが記載されている。すなわち、特許文献 5 には、粒径 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ の MSi_2 が $400 \sim 4000000$ 個 / mm^2 、Si の最大粒径 $30 \mu\text{m}$ 以下、 MSi_2 、Si の平均粒径を各々 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ 及び $2 \sim 10 \mu\text{m}$ とすることによってパーティクルの発生量を抑制することができることが記載されている。また、特許文献 6 には、 MSi_2 の平均粒径を $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ ($\pm 40\%$ に 95% 以上の粒子)、Si の平均を $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ ($\pm 50\%$ に 90% 以上の粒子) とすることによってパーティクル発生量を低減することができることが記載されている。

30

【0007】

【特許文献 1】特開 2002 - 90978 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 90977 号公報

【特許文献 3】特開 2002 - 182365 号公報

【特許文献 4】国際公開 WO 91 / 18125 号公報

40

【特許文献 5】特開平 05 - 214523 号公報

【特許文献 6】特開平 06 - 10124 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、マスクブランクスにおける光半透過性膜の形成において、特許文献 1、2 に記載の装置を使用し、なおかつ、特許文献 3 ~ 6 に記載されたパーティクル低減技術を採用したターゲットを使用したとしても、窒素含有ガス雰囲気下で反応性スパッタリングにより光半透過性膜を継続的に形成していき、ターゲットを継続的に使用していくと、ターゲット表面の凸部に電荷が蓄積され異常放電が発生し、パーティクルや異物 (例えば

50

M o S i系の異物)が発生し、その結果光半透過性膜の欠陥発生率が増加してしまい、露光波長の短波長化に伴いマスクブランクスに要求される諸特性がますます厳しくなっている現状においては問題となることが判明した。

また、マスクブランクスにおける光半透過性膜の形成において、特許文献1、2に記載の装置を使用し、DCスパッタリング法により、窒素含有ガス雰囲気下で反応性スパッタリングにより光半透過性膜を形成すると、ターゲット表面の凸部に絶縁物が付着しやすく、これによりマイクロアークが発生しやすくなるため、光半透過性膜に欠陥が発生しやすいという問題点があることが判明した。

以上の原因を調べたところ、使用前のターゲットのスパッタ面の表面粗さR aを規定(例えば0.06 μm)したターゲットを使用してスパッタリングを継続的に行っていくと経時的にスパッタリングターゲットの表面粗さR aが徐々に増大し、この表面粗さR aの経時的増大が、光半透過膜の欠陥発生率の増加に結びつき、更にマイクロアークの発生に起因した欠陥が加わり、露光波長の短波長化に伴いマスクブランクスに要求される諸特性がますます厳しくなっている現状においては問題となることが判明した。

さらに、焼結体ターゲット(例えばM o S i₂粉とS i粉を焼結したターゲット)は、電子顕微鏡(SEM)で観察し、組織の状態(200倍で観察したときのSEM写真:組織図)を調べたところ、図2(b)のSEM模式図に示すように、M o S i₂粉凝集部、S i凝集部(黒色の面積の大きい部分)、空孔(P o r e)部が多数観察され、異常放電の原因となっていることが判明した。

従って、本発明の課題は、ターゲットをスパッタリングに継続して使用しても経時的に増加するパーティクルや異物の発生を大幅に低減し、その結果経時的に増加する光半透過膜の欠陥を大幅に低減できるスパッタリングターゲットを提供することである。

本発明の別の課題は、このようなスパッタリングターゲットを用いて、光半透過膜の欠陥を大幅に低減した高精度なマスクブランクスを量産できる(一定枚数連続して成膜できる)フォトリソグラフィ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】

【0009】

本発明は、以下の構成を有する。

(構成1)透光性基板上に、少なくとも金属とシリコンとを含む光半透過膜を形成するためのスパッタリングターゲットであって、

前記スパッタリングターゲットは、金属とシリコンとから実質的になり、

前記シリコンが、前記金属とシリコンとの化学量論的に安定な組成よりも多く含有されることにより、金属シリサイド粒子およびシリコン粒子として存在しており、

前記金属シリサイド粒子の平均粒径及び/又は粒度分布が、前記光半透過膜の欠陥発生率が所定の値以下となるように設定されることを特徴とするスパッタリングターゲット。

(構成2)透光性基板上に、少なくとも金属とシリコンとを含む光半透過膜を形成するためのスパッタリングターゲットであって、

前記スパッタリングターゲットは、金属とシリコンとから実質的になり、

前記シリコンが、前記金属と前記シリコンとの化学量論的に安定な組成よりも多く含有されることにより、金属シリサイド粒子およびシリコン粒子として存在しており、

前記金属シリサイド粒子の平均粒径及び/又は粒度分布が、前記光半透過性膜を形成する際、前記スパッタリングターゲットのエロージョン面の表面粗さR aが1.0 μm以下に保たれるように、設定されていることを特徴とするスパッタリングターゲット。

(構成3)前記金属シリサイド粒子の平均粒径が、0.5 μm未満であることを特徴とする構成1又は2に記載のスパッタリングターゲット。

(構成4)前記金属シリサイド粒子の粒度分布におけるピークの半値幅が、0.5 μm以下であることを特徴とする構成1乃至構成3のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲット。

(構成5)構成1乃至構成4のいずれか1項に記載のスパッタリングターゲットを用いて、透光性基板上に光半透過性膜を成膜することを特徴とするフォトリソグラフィの製造

10

20

30

40

50

方法。

【発明の効果】

【0010】

このような構成を有するスパッタリングターゲットは、スパッタリングに使用した際のターゲット表面の表面粗さ R_a の経時的増加を抑制することが可能であり、表面粗さ R_a の増加に伴う異常放電を抑えて長期間連続して表面粗さ R_a の増加に伴うパーティクル発生、異物の発生及びこれに伴う欠陥の発生を抑えることが可能となり、その結果経時的に増加する光半透過膜の欠陥を大幅に低減できる。

従って、このようなスパッタリングターゲットを用いることによって、光半透過膜の欠陥を大幅に低減した高精度なマスクブランクを量産できる（一定枚数連続して成膜できる）フォトマスクブランクの製造方法を提供することが可能となる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

本発明のスパッタリングターゲットは、シリコンと金属とを含み、かつ、スパッタターゲットの組成を化学量論的に安定な組成よりもシリコンの量を多くした組成のいわゆるシリコンリッチターゲットである。ここで、シリコンが、前記金属と前記シリコンとの化学量論的に安定な組成よりも多く含有されること（シリコンリッチとすること）によって、金属シリサイド粒子とシリコン粒子として存在する。金属としては、例えば、モリブデン、チタン、タンタル、タングステン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、ニッケル、パラジウム等が挙げられる。

20

【0012】

本発明では、このようなターゲットを、透光性基板上に、少なくとも金属とシリコンとを含む光半透過膜を形成するために使用するが、その際に金属シリサイド粒子の平均粒径及び/又は粒度分布が、光半透過膜の欠陥発生率が所定の値以下となるように設定することを特徴とするものである（構成1）。

本発明者は、使用後のターゲット表面粗さ R_a は、ほぼ金属シリサイドの平均粒径に近似（相関）していることを見出した。これに基づき、金属シリサイド粒子（例えば $MoSi_2$ 粒子）の平均粒径を制御することによって、又この場合平均粒径が小さいほど、ターゲット使用による表面粗さ R_a の経時変化量を低減できることを見出した（構成1）。また、金属シリサイド粒子（例えば $MoSi_2$ 粒子）の粒度分布を制御することによって、又この場合粒度分布が小さいほど、ターゲット使用による表面粗さ R_a の経時変化量を低減できることを見出した（構成1）。さらに、これらの現象が、シリコン粒子の平均粒径や粒度分布に起因しているのではないことも判明した。

30

本発明者は、これらの要因について更に研究を進めた。その結果、上記の如く金属シリサイド粒子の平均粒径及び粒度分布を制御した本発明の焼結体ターゲット（例えば $MoSi_2$ 粉と Si 粉を焼結したターゲット）は、電子顕微鏡（SEM）で観察し、組織の状態（200倍で観察したときのSEM写真：組織図）を調べたところ、図2（a）のSEM模式図に示すように、任意の $50\mu m$ 角（ $50\mu m \times 50\mu m$ ）でみたとき、いずれの箇所においても、 $MoSi_2$ 粒子と Si 粒子相の粒径（面積）が小さく、かつ、 $MoSi_2$ 粒子と Si 粒子相の粒径（面積）がほぼ等しく $MoSi_2$ 粒子と Si 粒子相の双方が面内にほぼ均一に分布しており、 $MoSi_2$ 粉凝集部、 Si 凝集部及び空孔（Pore）部はいずれも観察されない、といった特徴を有していることが判明した。これに対し、上述した図2（b）に示す従前のターゲットでは、任意の $50\mu m$ 角（ $50\mu m \times 50\mu m$ ）でみたとき、 $MoSi_2$ 粉凝集部となってしまう部分、 Si 凝集部となってしまう部分、が多数存在すると共に、空孔（Pore）部も観察される。

40

本発明においては、光半透過膜の欠陥発生が、例えば6インチ角の基板に対して20個以下、好ましくは10個以下となるように、金属シリサイド粒子の平均粒径及び/又は粒度分布を設定することが好ましい。

【0013】

50

本発明において、ターゲット使用による表面粗さ R_a の経時変化量を低減するためには、金属シリサイド粒子（例えば $MoSi_2$ 粒子）の平均粒径を $0.5 \mu m$ 未満（構成 3）に制御することが重要であり、好ましくは $0.4 \mu m$ 以下に制御することが望ましい。

これは、上述したように、使用後のターゲット表面粗さ R_a は、ほぼ金属シリサイドの平均粒径に近似（相関）しているからである。この一例を以下に示す。

この例では、金属シリサイドの平均粒径を変化させて作製した複数のターゲットに関して、日本工業規格（JIS - B 0 6 0 1）で定義されるターゲットの表面粗さ R_a （ μm ）を、ターゲット使用前に $0.06 \mu m$ となるように設定し、所定期間使用した後のターゲットの表面粗さ R_a を測定し、表 1 に示す結果を得た。なお、ターゲットの表面粗さ R_a は、使用することにより大きくなるが、所定期間使用した後は R_a の増大は飽和する傾向があることがわかった。

【0014】

【表 1】

ターゲット	使用前の R_a	使用後の R_a	$MoSi_2$ 粒径	異物発生量
A	約 $0.06 \mu m$	$0.6 \mu m$	$0.4 \mu m$ 小	少
B		$1.0 \mu m$	$0.49 \mu m$ ↓	↓
C		$1.2 \mu m$	$0.5 \mu m$ 大	多

【0015】

表 1 に示すように、金属シリサイド粒子の平均粒径が小さいほどターゲットの経時的な使用によるターゲットの表面粗さ R_a の増大を一定範囲内に収めることが可能であり、ターゲットの経時的な使用後におけるターゲットの表面粗さ R_a を一定範囲内に収めることが可能である。本発明において、金属シリサイド粒子の平均粒径が小さいほど好ましく、具体的には金属シリサイド粒子の平均粒径は $0.5 \mu m$ 未満であることが好ましく、 $0.49 \mu m$ 以下、更には $0.4 \mu m$ 以下、が好ましい。

【0016】

本発明においては、ターゲット使用による表面粗さ R_a の経時変化量を低減するためには、金属シリサイド粒子（例えば $MoSi_2$ 粒子）の粒度分布におけるピークの半値幅が、 $0.5 \mu m$ 以下であることが重要であり、好ましくは $0.4 \mu m$ 以下、更には $0.3 \mu m$ 以下に制御することが望ましい。

この場合、金属シリサイド粒子の平均粒径の制御に加え金属シリサイド粒子の粒度分布の制御を行うことが好ましい。

これは、上述したように、使用後のターゲット表面粗さ R_a は、ほぼ金属シリサイドの平均粒径に近似（相関）しており、金属シリサイド粒子の粒度分布にも相関しているからである。このように、金属シリサイド粒子の粒度分布を所定値以下に規定することによって、ターゲットの経時的な使用による表面粗さ R_a の増大を一定範囲内に収めることが可能となる。

【0017】

本発明を別の観点から表現すると、透光性基板上に、少なくとも金属とシリコンとを含む光半透過膜を形成するためのスパッタリングターゲットであって、前記スパッタリングターゲットは、金属とシリコンとから実質的になり、前記シリコンが、前記金属と前記シリコンとの化学量論的に安定な組成よりも多く含有されることにより、金属シリサイド粒子およびシリコン粒子として存在している（以上の要件は上記構成 1 と同様）スパッタリングターゲットにおいて、前記金属シリサイド粒子の平均粒径及び / 又は粒度分布が、光半透過性膜を形成する際の、前記スパッタリングターゲットのエロージョン面の表面粗さ R_a が $1.0 \mu m$ 以下に保たれるように、規定されていることを特徴とするスパッタリングターゲットである（構成 2）。

このスパッタリングターゲットは、前記スパッタリングターゲットのエロージョン面の表面粗さ R_a が、量産時において（例えば枚様式の成膜装置において 100 枚成膜するま

10

20

30

40

50

での間、好ましくはターゲットを交換するまでの間)一定以下に保たれるように規定されている、別の表現をすると量産時において(例えば枚様式の成膜装置において100枚成膜するまでの間、好ましくはターゲットを交換するまでの間)表面粗さRaの経時変化量が一定以下に保たれるように規定されている、ものである。

このように、光半透過性膜を継続的に形成する間、前記スパッタリングターゲットのエロージョン面の表面粗さRaが $1.0\ \mu\text{m}$ 以下に保たれるように、規定されていることによつて、量産時の欠陥発生率を大幅に低減し所定の欠陥発生率以下に抑えることが可能となり、欠陥を大幅に低減した高精度なマスクブランクを製造可能となる。

その他の点に関しては上記構成1と同様である。

【0018】

上述した本発明のスパッタリングターゲットにおいては、成膜時の放電安定性等を考慮すると、スパッタターゲット中のシリコンの含有量を70~95mol%とすることが好ましい。これは、スパッタターゲット中のシリコンの含有量が95mol%よりも多いと、DCスパッタリングにおいては、スパッタターゲット表面上(エロージョン部)に電圧をかけにくくなる(電気が通りにくくなる)ため、放電が不安定(困難)となり、また、スパッタターゲット中のシリコンの含有量が70mol%よりも少ないと、高透過率の光半透過部を構成する薄膜が得られないばかりか、耐酸性の良好な膜とならないからである。より高透過率の膜、より耐酸性の良好な膜等を得るためにはスパッタターゲット中のシリコンの含有量を80mol%以上、更には90mol%以上とすることが好ましい。なお、成膜時の放電安定性は、膜質にも影響し、放電安定性に優れると良好な膜質の光半透過部が得られる。

【0019】

また、ターゲット材の相対密度(本発明のターゲット材の比重を計算した値を100とした場合に、実際使うターゲット材の比重の比率)は、90%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは98%以上であることが好ましい。ターゲット材の相対密度を高くすることにより、ターゲットのポア部(空孔)が少なくなるので、放電が安定し、異常放電によるパーティクルの発生を防ぐことができる。ターゲット材の相対密度が90%未満の場合、成膜して得られた膜中にパーティクルが存在する確率が高くなり、そのパーティクルが原因となって膜にピンホールが発生するので好ましくない。

【0020】

本発明のフォトマスクブランクの製造方法は、上述した本発明の各スパッタリングターゲットを用いて、透光性基板上に光透過性膜を成膜することを特徴とする(構成5)。

本発明のフォトマスクブランクの製造方法によれば、スパッタターゲットにおける金属シリサイド粒子の粒径、粒度分布、好ましくは両者を特定することで、上述した膜特性に優れた光半透過膜を有する位相シフトマスクブランクを、安定的に製造できる。

ここで、成膜条件や成膜装置等は適宜選択可能であるが、本願とは異なる原因で生ずるパーティクルを極力低減し、かつ露光波長の短波長化に伴いマスクブランクスに要求される諸特性を満たすことが可能な特許文献1、2に記載された製造方法や製造装置を用いることが現状のところ好ましい。

【実施例】

【0021】

以下、実施例及び比較例に基づき本発明をさらに詳細に説明する。

図1に示すDCマグネトロンスパッタリング装置を用い、ArFエキシマレーザー(193nm)用ハーフトーン型位相シフトマスクブランクス100枚を一枚ずつ一定間隔で連続成膜して作製した。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=10:90mol%) $[\text{MoSi}_2]$ の平均粒径 $0.4\ \mu\text{m}$ 、 MoSi_2 粒子の粒度分布におけるピークの半値幅 $0.3\ \mu\text{m}$ 、Siの平均粒径 $2.2\ \mu\text{m}$ (以上実施例)、 MoSi_2 の平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、 MoSi_2 粒子の粒度分布におけるピークの半値幅 $0.5\ \mu\text{m}$ 、Siの平均粒径 $2.7\ \mu\text{m}$ (以上比較例)]を用い、アルゴン(Ar)と窒素(N_2)との混合ガス雰囲気(Ar: $\text{N}_2=10\%:90\%$ 、圧力: $0.1\ \text{P}$

10

20

30

40

50

a) で、反応性スパッタリング (DCスパッタリング) により、透明基板上に窒化されたモリブデン及びシリコン (MoSiN) の薄膜 (膜厚約 670 Å ストローム) を形成して、ArFエキシマレーザー (波長 193 nm) 用位相シフトマスクブランク (膜組成: Mo: Si: N = 7: 45: 48) を得た。

上記各ターゲットの表面の様子を電子顕微鏡により観察した結果を図 3 に示す。図 3 に示すように、平均粒径 0.5 μm の MoSi₂ を用いた比較例のターゲットは MoSi₂ の凝集、Si の凝集及び空孔が発生しており、これに対して平均粒径 0.4 μm の MoSi₂ を用いた実施例のターゲットは MoSi₂ の凝集、Si の凝集及び空孔は観察されなかった。

【0022】

上記図 1 に示す DC マグネトロンスパッタ装置は、真空槽 1 を有しており、この真空槽 1 の内部にスパッタリングターゲット 2 及び基板ホルダ 3 が配置されている。スパッタリングターゲット 2 は、ターゲット面が斜め下向きに配置された斜めスパッタリング方式を採用している。スパッタリングターゲット 2 は、ターゲット材 4 とバックアッププレート 5 がインジウム系のボンディング剤により接合されており、ボンディング剤の溶出を封止する構成 (図示せず) を有している。スパッタリングターゲット 2 の背後には、全面エロージョンマグネトロンカソード (図示せず) が装着されている。バックアッププレート 5 は水冷機構により直接または間接的に冷却されている。マグネトロンカソード (図示せず) とバックアッププレート 5 及びターゲット材 4 は電氣的に結合されている。露出しているバックアッププレート面 5A, 5B, 5C は、ブラスト処理 (機械的・物理的に表面を粗らす処理) 等の方法を用いて粗らしている。ターゲット材側面 4B は、ブラスト処理等の方法を用いて粗らしている。回転可能な基板ホルダ 3 には透明基板 6 が装着されている。

真空槽 1 内壁には、取り外し可能な膜付着防止部品であるシールド 20 (温度制御可能な構成を有する) が設置されている。シールド 20 におけるアースシールド 21 の部分は、ターゲット 2 と電氣的に接地されている。アースシールド 21 は、ターゲット面 4A より上部 (バックアッププレート 5 側) に配置してある。

真空槽 1 は排気口 7 を介して真空ポンプにより排気されている。真空槽内の雰囲気形成する膜の特性に影響しない真空度まで達した後、ガス導入口 8 から窒素を含む混合ガスを導入し、DC 電源 9 を用いて全面エロージョンマグネトロンカソード (図示せず) に負電圧を加え、スパッタリングを行う。DC 電源 9 はアーク検出機能を持ち、スパッタリング中の放電状態を監視できる。真空槽 1 内部の圧力は圧力計 10 によって測定されている。

透明基板上に形成する光半透過膜の透過率は、ガス導入口 8 から導入するガスの種類及び混合比により調整する。

上記 DC マグネトロンスパッタ装置は、装置のメンテナンス時等を除いて複数の基板間で、スパッタリング終了から次のスパッタリング開始までの間隔を継続的に常に一定にすることが可能となり、複数の基板間でターゲット及びシールドの温度及び表面状態を継続的に常に一定の状態に保ち、複数の基板間でスパッタリング条件を継続的に常に一定の状態に保つことが可能な、枚様式の装置を用いた。

光半透過膜の位相角はスパッタリング時間により調整し、露光波長における位相角が約 180° に調整した。

【0023】

上記のようにして 6 インチ角の基板上に 100 枚成膜した際の 1 枚あたりの欠陥数を調べた。その結果を表 2 に示す。

【0024】

10

20

30

40

【表 2】

	実施例	比較例
MoSi ₂ 平均粒径 (μm)	0.4	0.5
使用後のRa (μm)	0.6	1.2
0.2 μm以上の欠陥 (パーティクル、ピンホール) (個/枚)	5.7	27.9

【0025】

10

表 2 に示すとおり、平均粒径 0.5 μm の MoSi₂ を用いた比較例のターゲットは 100 枚成膜後の表面粗さ Ra は、1.2 μm と高い値を示したのに対して、平均粒径 0.4 μm の MoSi₂ を用いた実施例のターゲットは 100 枚成膜後も表面粗さ Ra が 0.6 μm と比較的低い値を保った。なお、両ターゲットともに、使用前の表面粗さ Ra は約 0.06 μm であった。

更に、表 2 から、本発明のターゲットを使用した場合には比較例と比較してピンホールの発生、パーティクルの付着が少なく、高精度のフォトマスクブランクを安定して連続的に継続して製造できることが判る。

【0026】

20

以上好ましい実施例をあげて本発明を説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではない。

例えば、金属とシリコンとを含むターゲットにおける金属としてモリブデンを用いたが、これに限定されず、ジルコニウム、チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、タングステン、ニッケル、パラジウムなどを用いることができる。

金属とシリコンとを含むターゲットにおいて、モリブデンは上記金属の中で特に、透過率の制御性と金属とケイ素を含有するスパッタリングターゲットを用いた場合ターゲット密度が大きく、膜中のパーティクルを少なくすることができるという点において優れている。チタン、バナジウム、ニオブはアルカリ溶液に対する耐久性に優れているが、ターゲット密度においてモリブデンに若干劣っている。タンタルはアルカリ溶液に対する耐久性及びターゲット密度において優れているが、透過率の制御性においてモリブデンに若干劣っている。タングstenはモリブデンとよく似た性質を持っているが、スパッタリング時の放電特性においてモリブデンより若干劣っている。ニッケルとパラジウムは、光学特性、及びアルカリ溶液に対する耐久性の面では優れているが、ドライエッチングがやや困難である。ジルコニウムは、アルカリ溶液に対する耐久性に優れているが、ターゲット密度においてモリブデンに劣っており、かつドライエッチングがやや困難である。これらのことを考慮すると現在のところモリブデンが最も好ましい。窒化されたモリブデン及びシリコン (MoSiN) の薄膜 (光半透過膜) は、耐酸性や耐アルカリ性などの耐薬品性に優れる点でも、モリブデンが好ましい。

30

【0027】

また、透明基板は、使用する露光波長に対して透明な基板であれば特に制限されない。透明基板としては、例えば、石英基板、蛍石、その他各種ガラス基板 (例えば、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、アルミノボロシリケートガラス等) などが挙げられる。

40

更に、スパッタガスとしては、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン等の不活性ガスや、窒素原子を含むガス、酸素原子を含むガスなどの反応性ガス等を用いることができる。

【図面の簡単な説明】

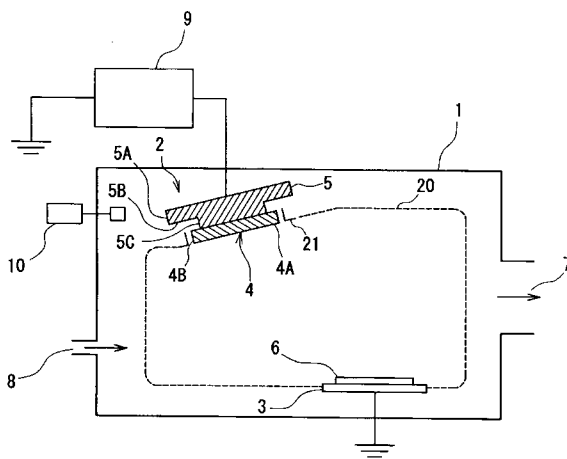
【0028】

【図 1】実施例で使用した DC マグネトロンスパッタリング装置を説明するための模式図である。

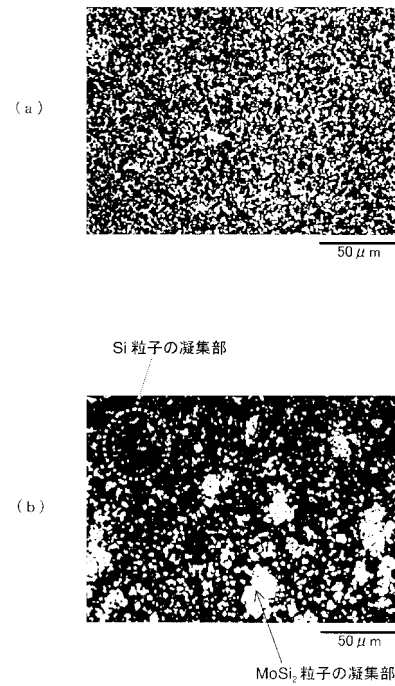
50

【図2】図2(a)は、本発明に係る金属シリサイド粒子の平均粒径及び粒度分布を制御したターゲット(実施例で使用したスパッタリングターゲット)の組織の状態を電子顕微鏡で観察した結果の模式図であり、図2(b)は、従前のターゲット(比較例で使用したスパッタリングターゲット)の組織の状態を電子顕微鏡で観察した結果の模式図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-140315(JP,A)
特開2002-182365(JP,A)
特開2002-173765(JP,A)
特開平06-010123(JP,A)
特開平05-214523(JP,A)
国際公開第91/018125(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 14/00 - 14/58
G03F 1/08
H01L 21/027