

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4336206号  
(P4336206)

(45) 発行日 平成21年9月30日(2009.9.30)

(24) 登録日 平成21年7月3日(2009.7.3)

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

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-2524 (P2004-2524)  
 (22) 出願日 平成16年1月7日(2004.1.7)  
 (65) 公開番号 特開2005-194581 (P2005-194581A)  
 (43) 公開日 平成17年7月21日(2005.7.21)  
 審査請求日 平成17年12月7日(2005.12.7)

(73) 特許権者 000113263  
 H O Y A 株式会社  
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号  
 (74) 代理人 100103676  
 弁理士 藤村 康夫  
 (72) 発明者 三井 勝  
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O  
 Y A 株式会社内  
 (72) 発明者 鈴木 寿幸  
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O  
 Y A 株式会社内

審査官 宮澤 尚之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マスクブランクの製造方法、及びマスクブランク製造用スパッタリングターゲット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上にマスクパターンを形成するための薄膜を有するマスクブランクの製造方法において、

前記薄膜は、前記基板の表面を上向きに配置し、かつ前記スパッタリングターゲットのターゲット面を重力方向に対して0度～90度の間の角度で配置して、スパッタリング法で形成し、

前記スパッタリングターゲットには、ターゲット材とバックングプレートとがボンディング剤を介して接合されてなり、かつ、前記スパッタリングターゲットの側壁に、前記ボンディング剤の露出を防ぐように金属溶射によって金属膜が形成されたスパッタリングターゲットを用いることを特徴とするマスクブランクの製造方法。

【請求項2】

前記バックングプレートが、ベース部と、前記ベース部に対して凸状に突出した部分であってその頭頂面で前記ターゲット材を接合するための接合部とを有し、

前記バックングプレートの接合部におけるターゲット材を接合する部分の面積よりも面積の大きいターゲット材を、前記ターゲット材を接合する部分から全周にわたり張り出すように、前記ターゲット材を接合する部分にボンディング剤を介して接合した前記スパッタリングターゲットを、

全面エロージョン型マグネトロンカソードを用いたスパッタリング法に適用して、前記薄膜を形成することを特徴とする請求項1に記載のマスクブランクの製造方法。

10

20

## 【請求項 3】

前記金属膜は、銅を含む材料で形成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のマスクブランクの製造方法。

## 【請求項 4】

前記ターゲット材は、モリブデン、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、パラジウムから選ばれる金属、または前記金属とシリコンとの混合材で形成されていることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のマスクブランクの製造方法。

## 【請求項 5】

基板上にパターンを形成するための薄膜を有するマスクブランクを製造する際に用いられる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、前記薄膜を形成するためのターゲット材と、バックキ  
ングプレートと、ボンディング剤と、金属膜と、を有し、前記薄膜を形成する際に、前記  
ターゲット材が前記ボンディング剤よりも重力方向側に位置するように設置され、

前記バックキ  
ングプレートが、ベース部と、前記ベース部に対して凸状に突出した部分で  
あってその頭頂面で前記ターゲット材を接合するための接合部とを有し、

前記ターゲット材が、前記バックキ  
ングプレートの接合部における前記ターゲット材との  
接合部分から全周にわたり張り出すようにして、前記バックキ  
ングプレートにおける前記接  
合部分と前記ボンディング剤を介して接合されており、

前記金属膜が、前記スパッタリングターゲットの側壁に、前記ボンディング剤の露出を  
防ぐように金属溶射によって形成されてなることを特徴とするマスクブランク製造用スパ  
ッタリングターゲット。

## 【請求項 6】

前記金属膜は、銅を含む材料で形成されていることを特徴とする請求項 5 に記載のマスク  
ブランク製造用スパッタリングターゲット。

## 【請求項 7】

前記ターゲット材は、モリブデン、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、パラジウムから選ばれる金属、または前記金属とシリコン  
との混合材で形成されていることを特徴とする請求項 5 に記載のマスクブランク製造用ス  
パッタリングターゲット。

## 【請求項 8】

請求項 5 乃至 7 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、基板上に薄  
膜を形成する工程を有することを特徴とする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、マスクブランクの製造方法、及びマスクブランク製造用スパッタリングター  
ゲット等に関する。

## 【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、ハーフトー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  
ーン位相シフト膜）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 A  
r F、F<sub>2</sub>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、K  
r F 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

10

20

30

40

50

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。

【0003】

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、F<sub>2</sub>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。

10

【0004】

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、F<sub>2</sub>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）。

20

【特許文献1】特開2002-90978号公報

【特許文献2】特開2002-90977号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

露光波長の短波長化にともない、露光に用いられるマスクブランクに対して、上述の両方の特性を満たすことが要求されてきている。すなわち、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し、かつ、パーティクルやピンホールの数を極力低減することが、例えばArF、F<sub>2</sub>エキシマレーザなどの短波長用のマスクブランクの実用化に必要とされてきている。

30

【0006】

これらの要求特性を満たすマスクブランクを製造するにあたり、上述の両方の構成を兼ね備えるような製造装置、すなわち、DCマグネトロンスパッタリング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しかつ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、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、基板を回転させ、かつ、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、基板上に光半透過膜を有するマスクブランクを100枚程度連続して成膜したところ、基板上に比較的大きな異物（例えば直径300nm以上）が出現する問題が生じた。この異物を分析したところ、異物の多くがIn（インジウム）系の材料からなる異物であることが判明した。ここで、Inは、スパッタリングターゲットにおいて、ターゲット材とバックグプレートとを接合するためのボンディング剤として使用されていることから、この異物の発生源として、スパッタリングターゲットが挙げられる。この種の異物は、数枚程度の成膜後ではほとんど検出されず、成膜枚数の増加にともない異物数が増加するものであり、マスクブランクの生産性を向上させるためには、この異物発生の問題を解消する必要がある。

40

【0007】

50

本発明は、上述の背景に基づいてなされたものであり、ArF、F<sub>2</sub>エキシマレーザなどの短波長用のマスクブランクの製造に適したスパッタリングターゲット、および、量産性に優れた短波長用マスクブランクの製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、以下の構成を有する。

(構成1) 基板上にマスクパターンを形成するための薄膜を有するマスクブランクの製造方法において、

前記薄膜は、スパッタリングターゲットを用いてスパッタリング法で形成するものとし、

前記スパッタリングターゲットとして、ターゲット材とバックングプレートとがボンディング剤を介して接合されてなり、かつ、前記スパッタリングターゲットの側壁に、前記ボンディング剤の露出を防ぐように金属膜が形成されたスパッタリングターゲットを用いることを特徴とするマスクブランクの製造方法。

(構成2) 前記薄膜は、前記基板の表面を上向きに配置し、かつ前記スパッタリングターゲットのターゲット面を重力方向に対して0度～90度の間の角度で配置して、スパッタリング法で形成することを特徴とする構成1記載のマスクブランクの製造方法。

(構成3) 前記バックングプレートが、ベース部と、前記ベース部に対して凸状に突出した部分であってその頭頂面で前記ターゲット材を接合するための接合部とを有し、

前記バックングプレートの接合部におけるターゲット材を接合する部分の面積よりも面積の大きいターゲット材を、前記ターゲット材を接合する部分から全周にわたり張り出すように、前記ターゲット材を接合する部分にボンディング剤を介して接合した前記スパッタリングターゲットを、

全面エロージョン型マグネトロンカソードを用いたスパッタリング法に適用して、前記薄膜を形成することを特徴とする構成1又は2に記載のマスクブランクの製造方法。

(構成4) 基板上にパターンを形成するための薄膜を有するマスクブランクを製造する際に用いられる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、前記薄膜を形成するためのターゲット材と、バックングプレートと、ボンディング剤と、金属膜と、を有し、

前記バックングプレートが、ベース部と、前記ベース部に対して凸状に突出した部分であってその頭頂面で前記ターゲット材を接合するための接合部とを有し、

前記ターゲット材が、前記バックングプレートの接合部における前記ターゲット材との接合部分から全周にわたり張り出すようにして、前記バックングプレートにおける前記接合部分と前記ボンディング剤を介して接合されており、

前記金属膜が、前記スパッタリングターゲットの側壁に、前記ボンディング剤の露出を防ぐように形成されてなることを特徴とするマスクブランク製造用スパッタリングターゲット。

(構成5) 基板上にパターンを形成するための薄膜を有するマスクブランクを製造する際に用いられる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全体が、前記薄膜を形成するためのターゲット材から形成されてなることを特徴とするマスクブランク製造用スパッタリングターゲット。

(構成6) 基板上にパターンを形成するための薄膜を有するマスクブランクを製造する際に用いられる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、前記薄膜を形成するためのターゲット材と、バックングプレートと、ボンディング剤と、を有し、

前記ターゲット材が、前記バックングプレートにおける前記ターゲット材との接合部分と、前記ボンディング剤を介して接合されており、

前記ターゲット材の厚さが、前記スパッタリングターゲットを使用した際に、前記ボンディング剤に加わる熱の影響により、前記ボンディング剤が溶出しない程度の厚さであることを特徴とするマスクブランク製造用スパッタリングターゲット。

10

20

30

40

50

(構成7)前記スパッタリングターゲットが、前記薄膜を形成する際に、前記ターゲット材が前記ボンディング剤よりも重力方向側に位置するように設置されることを特徴とする構成4乃至6のいずれか1項に記載のマスクブランク製造用スパッタリングターゲット。

(構成8)構成4乃至7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、基板上に薄膜を形成する工程を有することを特徴とするマスクブランクの製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明のマスクブランクの製造方法によれば、成膜に用いるスパッタリングターゲットのターゲット材とバックングプレートとを接合しているボンディング剤に加わる熱の影響及びボンディング剤に加わる重力の影響によって、前記ボンディング剤が溶出し、この溶出したボンディング剤がターゲット側面を伝わり、重力方向へ移動し、ターゲット表面のエロージョン領域に到達することにより、ボンディング剤を主成分とする異物が基板上に形成されることによる、基板への前記ボンディング剤由来の異物の発生を防止又は低減することが可能となる。

10

本発明のスパッタリングターゲットによれば、基板への上記ボンディング剤由来の異物の発生を防止又は低減することが可能となる。これにより、ボンディング剤由来の異物の発生の問題を生じることなく、複数枚の成膜を連続して行なうことが可能となり、例えばArF、F<sub>2</sub>エキシマレーザなどの短波長用のマスクブランクを、安定して製造することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0010】

基板上に出現したIn系の異物の発生原因についてさらに詳しく究明したところ、上述のDCマグネトロンスパッタリング装置を用いて、基板上に光半透過膜を複数枚連続して成膜した際に、上述の重力方向に対して斜め下向きに配置されたスパッタリングターゲットにおけるボンディング部のInが抜け出していることが判明し、さらに、ボンディング部付近のターゲット材側面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、図10に示すように多数の丸い形状のIn粒子が観察された。

上記のことから、この現象は、図11に示すように、

(1)上記DCマグネトロンスパッタ装置が、全面エロージョンスパッタリングターゲットを採用しているため、放電によってターゲットの端部まで加熱され、ボンディング部分のIn(融点約157℃)の端部まで熱が伝わりやすい構成であること、

30

(2)上記DCマグネトロンスパッタ装置が、スパッタリングターゲットの周辺部に近接する位置(ターゲットの側部と約1mm間隔の位置)に、シールド(約80~120℃間の温度に設定して温度制御しているが、スパッタ条件によっては120℃以上になることがある)が設けられており、このシールドの熱が、ボンディング部分のInに伝わりやすい構成であること、

(3)上記DCマグネトロンスパッタ装置が、上記斜め下向きに配置されたスパッタリングターゲットを採用しており、熱により熔融又は軟化したInの重力による抜け落ちを促進する構成であること、

(4)上記DCマグネトロンスパッタ装置に用いる全面エロージョンスパッタリングターゲットが、ターゲット材の全面を均一に冷却するために、ターゲット材の裏面全体とバックングプレートとの間にボンディング剤を介在させて、ターゲット材とバックングプレートとを接合(すなわち、ターゲット材の裏面全体とバックングプレートにおける接合面の面積は略同等)した構成であること、

40

などの複合要因で生じるものと考えられ、このような複合要因の究明に基づき本発明に至った。

【0011】

なお、従来採用されていたマスクブランクの製造方法や製造装置においては、重力方向に対して上向きに配置されたスパッタリングターゲットの採用、非全面エロージョンターゲットの採用、ターゲット周辺に設置されたシールドの不採用、などによって、ターゲッ

50

ト材とバックングプレートとを接合するためのボンディング剤としてInを採用していたにも関わらず、In系の異物が発生しにくい構成であったために、In系の異物の発生が確認されたり問題となることが無かったものと考えられる。

#### 【0012】

本発明者は、本願で対象とする上述したボンディング剤由来の異物が上述した複合要因で起こるものと考えられることに基づき、ボンディング剤に加わる熱の影響及びボンディング剤に加わる重力の影響によって、前記ボンディング剤が溶出することを阻止（遮断）するように、前記ボンディング剤の溶出を封止したスパッタリングターゲットを用いる手法を第1に案出した。具体的には、スパッタリングターゲットの側壁に、ボンディング剤の露出を防ぐように金属膜が形成された（ボンディング剤の溶出を封止する機能を有する封止金属部が形成された）ターゲットを用いる手法を第1に案出した（構成1）。なお、スパッタリングターゲットの側壁に、ボンディング剤の露出を防ぐように金属膜を形成する場合、前記金属膜の厚さは、ボンディング剤の溶出を封止する機能を有する封止金属部が形成される厚さとするのが好ましい。

10

上記手法は、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の場合に限られず、スパッタリングターゲットのターゲット面を重力方向ないし横方向（重力方向と垂直な方向）の間の角度で配置して、スパッタリング法で基板上に薄膜を形成するマスクブランクの製造方法において、顕著に適用効果が発揮される（構成2）。

#### 【0013】

20

本発明者は上記手法の適用に際し、スパッタリングターゲットの構造を工夫し、図1に示すように、

（1）ターゲット材4を接合する部分がベース部5'に対して凸状に突出した全体形状が凸状の構造のバックングプレート5（ベース部5'に対して凸状に突出した部分の頭頂面がターゲット材4を接合するための接合部（接合面）となる）を採用し、

（2）前記バックングプレート5におけるターゲット材4を接合する部分よりも面積の広いターゲット材4を、前記ターゲット材4を接合する部分から全周に張り出すようにして、前記ターゲット材4を接合する部分にボンディング剤30を介在させて接合した構造を案出し、

（3）前記2つの構造の組み合わせによって形成されるオーバーハング形状の凹部（案出された部位）に、ボンディング剤の溶出を封止し得るように、好ましくは、ターゲット材の張り出し部分の冷却効率が損なわれないように、金属40を付着させた構造を案出した（構成3、4）。

30

ターゲット材の張り出し部分の冷却効率が損なわれないように前記凹部を埋めるように金属を付着させる場合、図1に示すように、前記凹部を実質的に半分以上埋めるようにターゲット材の裏面にも金属を付着させることが好ましく、また、ターゲット材の張り出し部分の端部まで金属を付着させることが好ましく、更に図2に示すように、前記凹部を実質的に埋めるように金属を付着させることが更に好ましい。付着させる金属としては、導電性、冷却性が高く、ターゲット材及びバックングプレートとの付着性が高い金属が好ましく、また、バックングプレートと実質的に同材料の金属が好ましい。付着させる金属としては、Cu、Al等が挙げられ、特にCu系の材料が好ましく、強度は多少劣るが通常バックングプレートに用いられる無酸素銅が好ましい。金属を付着させる方法としては、全周に渡る封止の確実性が確保できる方法が好ましく、例えば金属溶射が挙げられる。

40

前記2つの構造の組み合わせによって形成される凹部（案出された部位）により、封止スペースを確保できると共に、封止の作業性の向上、全周に渡る封止の確実性の確保、等の効果がある。この効果は、現状のところ手作業によらざるを得ない金属溶射によって封止を行う場合、顕著となる。

前記バックングプレートにおけるターゲット材を接合する部分から、ターゲット材を張り出させる距離（ターゲット材の張り出し部分の長さ）は、0.5～5mm、特に1mm前後（0.5～1.5mm）とすることが、全面エロージョンスパッタリングターゲット

50

の全面をより均一に冷却するため好ましい。これは、ターゲット材の張り出し部分の冷却効率が損なわれないように前記凹部を埋めるように、前記バックングプレートと実質的に同材料の金属を付着させた構造としたとしても、ターゲット材の張り出し部分が無く一体的なバックングプレートによって冷却させる態様即ち従来の構成を有するスパッタリングターゲットの態様に比べれば、冷却効率が若干低下するものと考えられるからである。ターゲット材の張り出し部分の長さを1.5mmより長くするに従い、バックングプレートからターゲット材が剥離する危険性が高くなる。ターゲット材の張り出し部分の長さを0.5mmより短くするに従い、封止スペースの確保、封止の作業性の向上、全周に渡る封止の確実性の確保、が難しくなり、現状のところ手作業によらざるを得ない金属溶射によって封止を行う場合、このことが顕著になる。

10

ターゲット材を接合する部分がベース部に対して凸状に突出した全体形状が凸状の構造のバックングプレートを採用により、バックングプレートが撓みにくくなり、バックングプレートにおけるターゲット材を接合する部分に接合されたターゲット材が硬く割れやすい材料（例えば化学量論的に安定な組成よりもSiが過剰な（Siリッチな）MoSi系材料など）であっても、ターゲット材が破損する危険性が極めて少なくなる。

前記凹部に付着させる金属の表面粗さ（Ra）は、当該金属の表面に付着した膜の剥離を防止し得る所定の範囲に設定することが好ましい。溶射された金属の表面粗さ（Ra）は、粗れており、前記所定の範囲に設定することが容易であるので好ましい。

#### 【0014】

第2に、本発明者は、本願で対象とする上述したボンディング剤由来の異物が上述した複合要因で起こるものと考えられることに基づき、ボンディング剤に加わる熱の影響及びボンディング剤に加わる重力の影響によって、前記ボンディング剤が溶出することに起因した問題を解消すべく、スパッタリングターゲット全体が、所望の膜を得るためのターゲット材から形成されてなるスパッタリングターゲットを用いる手法を第2に案出した（構成5）。

20

この手法によれば、図3に示すように、スパッタリングターゲット2全体が、ターゲット材で一体成形した構成を有している（ボンディング剤を用いない構成を採用している）ので、ボンディング剤の溶出の問題は起こらない。

なお、スパッタリングターゲット2の露出している面2a, 2b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すことが、かかる部分に付着し膜の剥離を防止する上で好ましい。

30

#### 【0015】

第3に、本発明者は、本願で対象とする上述したボンディング剤由来の異物が上述した複合要因で起こるものと考えられることに基づき、ボンディング剤に加わる熱の影響及びボンディング剤に加わる重力の影響によって、前記ボンディング剤が溶出することに起因した問題を解消すべく、前記ボンディング剤に加わる熱の影響を低減することによって前記ボンディング剤の溶出を低減し得る厚さのターゲット材が、ボンディング剤によりバックングプレートに接合されてなるスパッタリングターゲットを用いる手法を第3に案出した（構成6）。

この手法によれば、図4に示すように、前記ボンディング剤の溶出を低減し得るようにターゲット材4の厚みtを通常に比べ厚くしているため、全面エロージョンスパッタリングターゲット採用し、放電（プラズマ）によってターゲット全面が加熱されターゲット端部が加熱された場合であっても、この熱がボンディング部に伝わりにくい構成であり、同様にスパッタリングターゲットの側部に近接する位置に設置されたシールドの熱が、ボンディング部に伝わりにくい構成であること、からボンディング剤30の溶出を低減でき、ボンディング剤30の溶出による欠陥を低減可能である。

40

また、ターゲット材4の厚みtが通常に比べ厚く、ターゲット材4の側面が長いので、ボンディング剤30とターゲット材4の表面端部（エロージョン部）との距離を長くすることができ、インジウム等のボンディング剤30がターゲット表面端部（エロージョン部）に、移動距離が長くなるので到達しにくくなり、ボンディング剤30の溶出による欠陥

50

を低減可能である。この場合、ターゲット材側面 4 b は、ブラスト処理等の方法を用いて粗らしておく、ターゲット材側面でインジウム等のボンディング剤 3 0 が更に移動しにくくなり、かつ、ターゲット材側面に付着し膜の剥離を防止する上で好ましい。

ターゲット材 4 の厚み t は、5 ~ 15 mm の範囲が好ましい。

#### 【0016】

上記本発明において、ターゲット材は、目的に応じて適宜選択される。

バックングプレートは、スパッタの際にターゲット材を固定するための金属であり、良好な導電性及び冷却性を有する金属、たとえば Cu 系、Al 系等の金属から構成できる。

#### 【0017】

以下に、本発明のフォトマスクブランクの製造方法に特に適した DC マグネトロンスパッタ装置（特許文献 1、特許文献 2）について詳しく説明する。

図 7 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 とバックングプレート 5 がインジウム系のボンディング剤により接合されてなる。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。バックングプレート 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）とバックングプレート 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ングプレート面 5 A、5 B、5 C 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 4 B 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 2 0（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 2 0 におけるアースシールド 2 1 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 2 1 は、ターゲット面 4 A より上部（バックングプレート 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 1 0 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。

なお、位相角及び透過率のブランクス内分布（面内ばらつき）をそれぞれ  $\pm 2^\circ$  以内、 $\pm 4^\circ$  以内に抑えるためには、透明基板を回転させながら成膜を行うとともに、成膜の開始から成膜の終了までの間で透明基板を整数回回転させて成膜を行うことが必要である。このためには、例えば、基板の回転角位置を検出するセンサによって、放電を ON にした時点（成膜開始）の基板回転角位置検出し、さらにこのセンサによって、基板が整数回回転して放電を ON にした時点と同じ回転角位置に基板がきた時点で放電を OFF（成膜終了）にする機構を備えることが必要である。

また、光半透過膜等の薄膜を形成するスパッタリング時のガス圧、スパッタリング用 DC 電源の出力、スパッタリングを行う時間は直接的に透過率、位相角に影響を与えるため、ガス流量コントローラ、DC 電源その他機器の精度向上やコントローラから発信する設定信号の精度向上が必要である。スパッタリング時のガス圧は、装置の排気コンダクタンスにも影響を受けるため、排気口バルブの開度やシールドの位置を正確に決定できる機構も必要である。

また、窒化シリコンを含む膜では、真空槽内壁から発生する水分等のガスが、膜の光学特性に大きな影響を与えるため、真空槽内を十分に排気できるポンプを装着し、真空槽内

10

20

30

40

50



壁をベーキングできる機構を設けることが必要である。真空槽内の真空度は、成膜速度が  $10 \text{ nm/min}$  である場合はおおむね  $2 \times 10^{-5} \text{ pa}$  以下、成膜速度が  $5 \text{ nm/min}$  である場合には  $1 \times 10^{-5} \text{ pa}$  以下が必要である。

#### 【0018】

位相角及び透過率の面内の分布は、基板とターゲットの位置関係によっても変化する。ターゲットと基板の位置関係について、図8を用いて説明する。

オフセット距離（基板の中心軸と、ターゲットの中心を通りかつ前記基板の中心軸と平行な直線との間の距離）は、位相角及び透過率の分布を確保すべき面積によって調整される。一般には分布を確保すべき面積が大きい場合に、必要なオフセット距離は大きくなる。例えば、 $152 \text{ mm}$ 角の基板内で位相角分布  $\pm 2^\circ$  以内及び透過率分布  $\pm 4^\circ$  以内を実現するために、オフセット距離は  $200 \text{ mm}$  から  $350 \text{ mm}$  程度が必要であり、好ましいオフセット距離は  $240 \text{ mm}$  から  $280 \text{ mm}$  である。

ターゲット - 基板間垂直距離（ $T/S$ ）は、オフセット距離により最適範囲が変化するが、 $152 \text{ mm}$ 角の基板内で位相角分布  $\pm 2^\circ$  以内及び透過率分布  $\pm 4^\circ$  以内を実現するために、ターゲット - 基板間垂直距離（ $T/S$ ）は、 $200 \text{ mm}$  から  $380 \text{ mm}$  程度が必要であり、好ましい  $T/S$  は  $210 \text{ mm}$  から  $300 \text{ mm}$  である。

ターゲット傾斜角は成膜速度に影響し、大きな成膜速度を得るために、ターゲット傾斜角は、 $0^\circ$  から  $45^\circ$  が適当であり、好ましいターゲット傾斜角は  $10^\circ$  から  $30^\circ$  である。

#### 【0019】

スパッタリング現象はターゲットやシールドの温度や表面状態を変化させ、同時に真空槽内の真空度も変化させる。このため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、位相角と透過率の、ブランク間変動（ブランク間ばらつき）、ブランク内分布（面内ばらつき）を従来に比べ低減するために必要である。このためには、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な装置を用いことが必要となる。従来のように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が一定でない間欠的なスパッタリングを行うと、ターゲットやシールドの状態が刻々と変化し、それに応じて位相角、透過率の変動が大きくなる。

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、を実現するためには、図9に示すような、スパッタリングを行う真空槽（スパッタ室）を常に高真空状態に保持できるロードロック機構を設け、ロードロック室からスパッタ室への基板導入を、複数の基板間で常に一定の間隔で、継続的に行えるような装置構成が必要である。このためには、あえて一枚ずつ基板を導入するロードロック機構を設け、しかもロードロック室の容積を、ロードロック室からスパッタ室への基板導入を、複数の基板間で常に一定の間隔で、継続的に行えるような容積に設計する必要がある。

図9において、ロードロック室11には、大気とロードロック室11を隔離するバルブ12と、ロードロック室11とスパッタ室13を隔離するバルブ14が取り付けられている。ロードロック室11としては、上記で説明したスパッタ室への基板導入を一定の間隔で継続的に行いうる枚葉式でしかも所定の容積に設計されたものを設けている。スパッタ室13は後述する図2に示すようなスパッタリングを行う真空槽と同等の機能を有する。スパッタ室13への基板導入をロボットアームにて行う場合には、スパッタ室13とロードロック室11の間に撒送室15を設けてもよい。ロボットアーム19は、腕19aが図示A方向に開閉することによりハンド19bを図示B方向に移動でき、またロボットアーム19は図示C方向に回転でき、さらにロボットアーム19は紙面に対し上下方向に移動できる構成になっている。さらに、成膜のスループットを向上させるためには、上記ロードロック室11と同様の構成を有するアンロードロック室16を追加してもよい。図9を用いて、透明基板上に光半透過膜を形成する工程の一例を説明する。

- 1) バルブ 14 を閉じた後、ベントを行いロードロック室 11 内を大気圧にする。
- 2) バルブ 12 を開いてロードロック室 11 内に透明基板を一枚導入する。
- 3) バルブ 12 を閉じてロードロック室 11 を排気する。
- 4) ロードロック室 11 が所定の真空度に達した後、バルブ 14 を開いて透明基板をスパッタ室 13 に移動させる。
- 5) スパッタ室 13 にて、後述する図 2 に示す構成を用いて光半透過膜を形成する。
- 6) 光半透過膜の成膜終了後、バルブ 17 を開いて基板をアンロードロック室 16 に移動させる。このときアンロードロック室 16 は所定の真空度まで排気されていることが必要である。
- 7) バルブ 17 を閉じた後、ベントを行いアンロードロック室を大気圧にする。
- 8) バルブ 18 を開いて基板を取り出す。

スパッタ室 13 内における光半透過膜の成膜が終了し、スパッタ室 13 からアンロードロック室 16 に基板が移動されるまでの間に、上記工程 1) から 4) までを終了させ、ロードロック室 11 に次の基板を待機させる。前回の成膜が終了して、スパッタ室 13 からアンロードロック室 16 に基板が移動されたら、待機させた透明基板をスパッタ室 13 に移動させ、引き続き光半透過膜の成膜を行う。このような工程により、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となる。これにより、例えば、位相角、透過率の変動が少ないハーフトーン位相シフトマスクブランクスを安定して製造することが可能である。具体的には、位相角及び透過率のブランクス間ばらつきがそれぞれ  $\pm 2^\circ$  以内、 $\pm 4^\circ$  以内であるハーフトーン位相シフトマスクブランクスを安定して製造することが可能である。

#### 【0020】

次に、光半透過膜の材質が位相角、透過率に与える影響について説明する。光半透過膜の位相角、透過率は成膜速度と窒化の度合いによって変化する。成膜速度と窒化の度合いはスパッタリング中の窒素分圧に影響を受けるが、光半透過膜が完全に窒化した状態では、スパッタリング中の窒素分圧の影響が小さくなる。窒化した金属シリサイド膜では、ESCA で測定した窒素の含有量がシリコンより大きくなるように、スパッタリング中に導入する窒素流量を調整することにより、窒素分圧の変動が光学特性に与える影響を小さくすることが可能である。この方法を用いれば、位相角と透過率の面内分布を小さくすることも同時に可能である。なお、スパッタリング中に窒素と同時に酸素を添加する場合には、位相角、透過率が酸素の流量変動の影響を大きく受けることになるが、少なくとも窒素の流量変動の影響については、上記の方法にて少なくすることができる。

#### 【0021】

なお、本発明におけるフォトマスクブランクとは、フォトマスクにおける例えば、遮光膜（クロム又はクロムに酸素、窒素、炭素等を含むクロム化合物、その他のクロム化合物等）及び位相シフトマスクブランクにおける位相シフト膜等を含む。

また、本発明における位相シフトマスクブランクにおいては、ハーフトーン型位相シフトマスクブランクのみならず、位相角のばらつきを  $\pm 2^\circ$  以内とする目的で、例えば、レベンソン型、補助パターン型、自己整合型（エッジ強調型）など、他の位相シフトマスクを製造するためのブランクにも適用可能である。

#### 【実施例】

#### 【0022】

以下、本発明の実施例についてさらに詳細に説明する。

上記図 7 ~ 9 で説明した 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

20

30

40

50

= 8 : 9 2 m o l % ) を用い、アルゴン ( A r ) と窒素 ( N <sub>2</sub> ) との混合ガス雰囲気 ( A r : N <sub>2</sub> = 1 0 % : 9 0 % 、圧力 : 0 . 1 P a ) で、反応性スパッタリング ( D C スパッタリング ) により、透明基板 ( 6 インチ角、厚さ 0 . 2 5 インチの石英基板 ) 上に窒化されたモリブデン及びシリコン ( M o S i N ) の薄膜 ( 膜厚約 6 7 0 オングストローム ) を形成して、 A r F エキシマレーザー ( 波長 1 9 3 n m ) 用位相シフトマスクブランク ( 膜組成 : M o : S i : N = 7 : 4 5 : 4 8 ) を得た。

本実施例では、図 7 に示すように、スパッタリングターゲット 2 と基板 6 とが、基板とターゲットの対向する面が所定の角度を有するように、ターゲットと基板が配置されている構成の装置を用いた。この場合、図 8 に示す、スパッタリングターゲットと基板のオフセット距離は 3 4 0 m m 、ターゲット - 基板間垂直距離 ( T / S ) は 3 8 0 m m 、ターゲット傾斜角は 1 5 ° とした。

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 1 8 0 ° に調整した。

#### 【 0 0 2 3 】

実施例では、図 7 に示す D C マグネトロンスパッタ装置において、図 1 に示すスパッタリングターゲット A、図 5 に示すスパッタリングターゲット B ( 図 1 に示すスパッタリングターゲットにおいて銅の溶射がないもの。 )、図 6 に示すスパッタリングターゲット C、をそれぞれ使用した。各スパッタリングターゲットは、バックングプレート 4 に無酸素鋼を用い、スパッタリングターゲット 5 とバックングプレート 4 の接着にはインジウムを用いている。

このようにして 1 0 0 枚成膜した際の 1 枚あたりの欠陥数 ( 単位 : 個 ) を調べた。結果を表 1 に示す。

#### 【 0 0 2 4 】

##### 【表 1】

	ターゲット A	ターゲット B	ターゲット C
ピンホール 0.2 μm 以上	0.2	1.1	12.1
パーティクル 0.2 μm 以上	0.4	2.1	15.8

#### 【 0 0 2 5 】

ターゲット A を使用した場合、本願で対象とするインジウム系の異物は検出されなかった。また、それに応じてピンホールの発生率及びパーティクル数が際立って少なくなることが確認された。

ターゲット C を使用した場合、本願で対象とするインジウム系の異物が多数検出され、それに応じてピンホールの発生率及びパーティクル数も多数検出された。

ターゲット B を使用した場合は、ターゲット C を使用した場合に比べ、本願で対象とするインジウム系の異物が低減され、それに応じてピンホールの発生率及びパーティクル数が低減されることが確認された。

#### 【 0 0 2 6 】

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、光半透過膜を構成す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。

また、金属とシリコンとを含むターゲットとして、モリブデンとシリコンからなるターゲットを用いたが、これに限定されない。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。タングステン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(MoS<sub>2</sub>SiN)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。

#### 【0027】

また、成膜時の放電安定性を確保しつつ位相シフトマスとしての諸特性を満足する組成の薄膜を得るためには、70～95mol%のシリコンと、金属とを含んだターゲットを、窒素を含む雰囲気中でDCマグネトロンスパッタリングすることにより、窒素、金属及びシリコンとを含む光半透過膜を形成することが好ましい。

これは、ターゲット中のシリコン含有量が95mol%より多いと、DCスパッタリングにおいては、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、放電が不安定となり、また70mol%より少ないと、高光透過率の光半透過部を構成する膜が得られないからである。また、窒素ガスとDCスパッタリングとの組合せによって、放電安定性はさらに向上するからである。

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膜が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0028】

【図1】本発明の第1スパッタリングターゲットの一実施形態を示す模式図である。

【図2】本発明の第1スパッタリングターゲットの他の実施形態を示す模式図である。

【図3】本発明の第2スパッタリングターゲットの一実施形態を示す模式図である。

【図4】本発明の第3スパッタリングターゲットの一実施形態を示す模式図である。

【図5】実施例で用いたスパッタリングターゲットの実施形態を示す模式図である。

【図6】実施例で用いた他のスパッタリングターゲットの実施形態を示す模式図である。

【図7】実施例で使用したDCマグネトロンスパッタリング装置におけるスパッタ室の模式図である。

【図8】ターゲットと基板の位置関係を説明するための模式図である。

【図9】実施例で使用したDCマグネトロンスパッタリング装置における搬送系を説明するための模式図である。

【図10】本願で対象とするインジウム系の異物の電子顕微鏡(SEM)を示す図である。

【図11】本願で対象とするインジウム系の異物の発生現象を説明するための模式図である。

#### 【符号の説明】

#### 【0029】

- |    |              |
|----|--------------|
| 1  | 真空槽          |
| 2  | スパッタリングターゲット |
| 3  | 基板ホルダ        |
| 4  | ターゲット材       |
| 5  | バックングプレート    |
| 6  | 透明基板         |
| 30 | ボンディング剤      |
| 40 | 金属           |

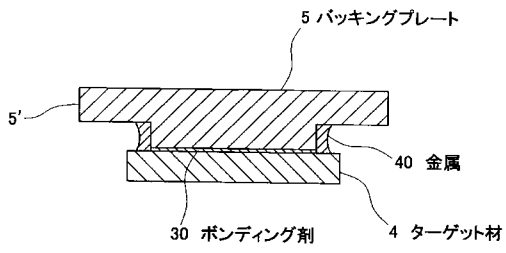
10

20

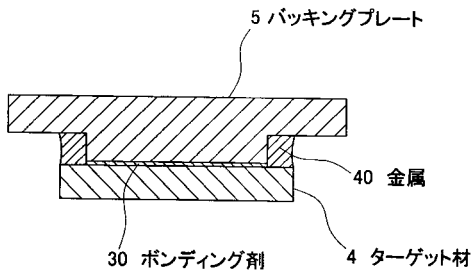
30

40

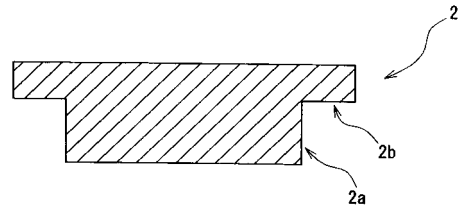
【図1】



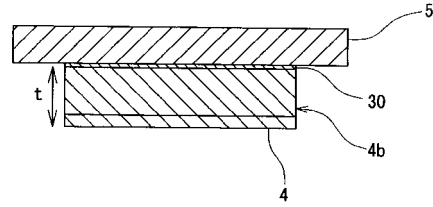
【図2】



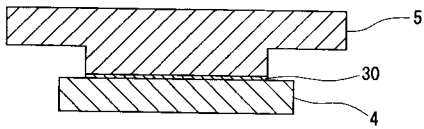
【図3】



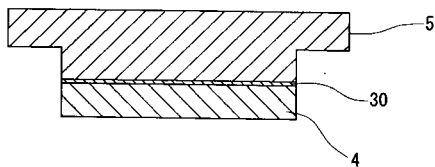
【図4】



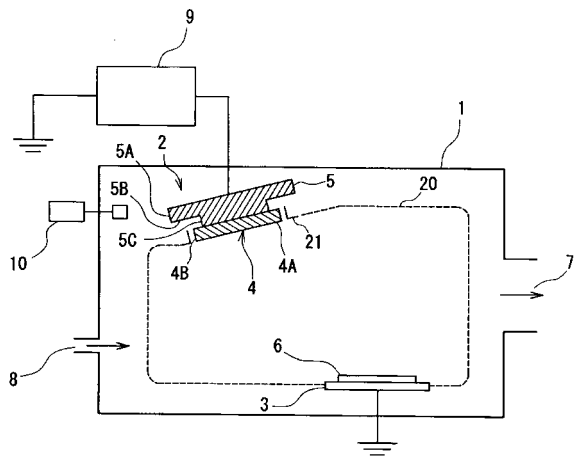
【図5】



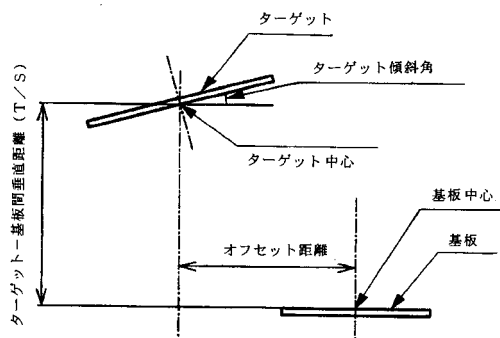
【図6】



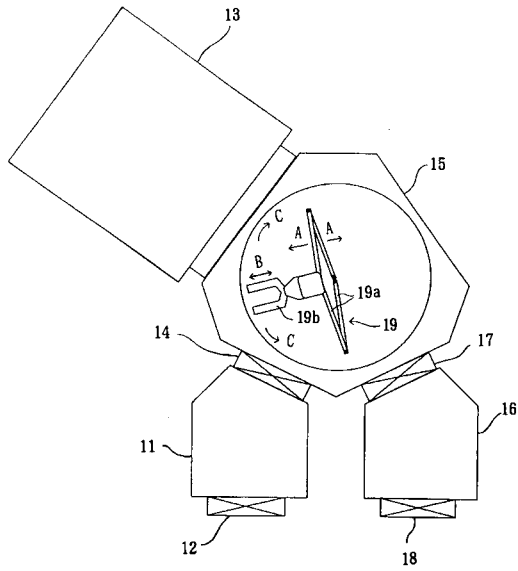
【図7】



【図8】

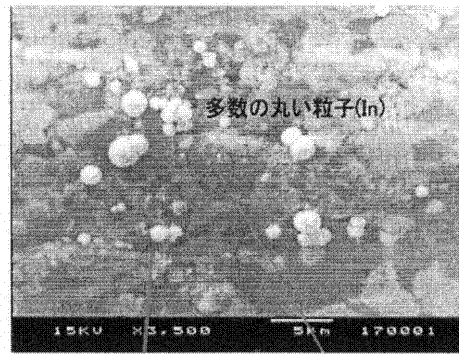


【図9】

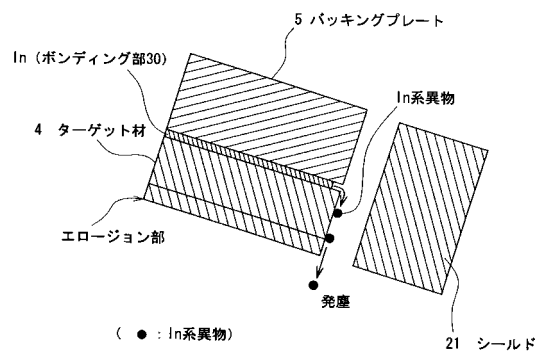


【図10】

ターゲット側面のSEM観察



【図11】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-090977(JP,A)  
特開2001-335925(JP,A)  
特開2001-059168(JP,A)  
特開昭57-207176(JP,A)  
特開平07-268617(JP,A)  
特開平04-224678(JP,A)  
特開2002-146524(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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