

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6932552号
(P6932552)

(45) 発行日 令和3年9月8日 (2021.9.8)

(24) 登録日 令和3年8月20日 (2021.8.20)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 1/54 (2012.01)

G O 3 F 1/54

G O 3 F 1/84 (2012.01)

G O 3 F 1/84

H O 1 L 21/3065 (2006.01)

H O 1 L 21/302 1 O 5 A

請求項の数 9 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2017-107767 (P2017-107767)
 (22) 出願日 平成29年5月31日 (2017.5.31)
 (65) 公開番号 特開2018-205400 (P2018-205400A)
 (43) 公開日 平成30年12月27日 (2018.12.27)
 審査請求日 令和2年4月9日 (2020.4.9)

(73) 特許権者 000113263
 HOYA株式会社
 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号
 (73) 特許権者 513240733
 ホーヤ エレクトロニクス シンガポール
 プライベート リミテッド
 HOYA ELECTRONICS S I
 NGAPORE PTE. LTD.
 シンガポール共和国 528603 クレ
 セント インダストリアル タンピネス1
 O
 10 Tampines Industr
 ial Crescent Singap
 ore 528603

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マスクブランク、転写用マスクの製造方法及び半導体デバイスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透光性基板上に、転写パターンを形成するための遮光膜を備えたマスクブランクであって、

前記遮光膜は、ケイ素と窒素とからなる材料、または半金属元素および非金属元素から選ばれる1以上の元素とケイ素と窒素とからなる材料で形成され、

前記遮光膜の前記透光性基板との界面の近傍領域と前記遮光膜の前記透光性基板とは反対側の表層領域を除いた内部領域における Si_3N_4 結合の存在数を、 Si_3N_4 結合、 Si_aN_b 結合 (ただし、 $b/[a+b] < 4/7$) および $\text{Si}-\text{Si}$ 結合の合計存在数で除した比率が0.04以下であり、

前記遮光膜の前記内部領域における Si_aN_b 結合の存在数を、 Si_3N_4 結合、 Si_aN_b 結合および $\text{Si}-\text{Si}$ 結合の合計存在数で除した比率が0.1以上であり、

前記遮光膜の前記内部領域は、ケイ素および窒素の合計含有量が98原子%以上であり、

前記表層領域は、前記遮光膜における前記透光性基板とは反対側の表面から前記透光性基板側に向かって5nmの深さまでの範囲にわたる領域であり、

前記近傍領域は、前記透光性基板との界面から前記表層領域側に向かって5nmの深さまでの範囲にわたる領域である

ことを特徴とするマスクブランク。

【請求項2】

前記遮光膜の前記表層領域を除いた領域は、酸素含有量が2原子%未満であることを特徴とする請求項1記載のマスクブランク。

【請求項3】

前記遮光膜は、ケイ素、窒素および酸素からなる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。

【請求項4】

前記表層領域は、前記遮光膜の表層領域を除いた領域よりも酸素含有量が多いことを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のマスクブランク。

【請求項5】

前記遮光膜上に、反射防止膜が設けられてい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マスクブランク。

10

【請求項6】

前記遮光膜は、A r Fエキシマレーザーの露光光に対する光学濃度が2.5以上であることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載のマスクブランク。

【請求項7】

前記遮光膜は、前記透光性基板の主表面に接して設けられていることを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載のマスクブランク。

【請求項8】

請求項1から7のいずれかに記載のマスクブランクを用いた転写用マスクの製造方法であって、ドライエッチングにより前記遮光膜に転写パターンを形成する工程を備えることを特徴とする転写用マスクの製造方法。

20

【請求項9】

請求項8記載の転写用マスクの製造方法により製造された転写用マスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に前記転写パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マスクブランク、そのマスクブランクを用いて製造された転写用マスクの製造方法に関するものである。また、本発明は、上記の転写用マスクを用いた半導体デバイスの製造方法に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスの製造工程では、フォトリソグラフィー法を用いて微細パターンの形成が行われている。また、この微細パターンの形成には通常何枚もの転写用マスクが使用される。半導体デバイスのパターンを微細化するに当たっては、転写用マスクに形成されるマスクパターンの微細化に加え、フォトリソグラフィーで使用される露光光源の波長の短波長化が必要となる。近年、半導体装置を製造する際の露光光源にA r Fエキシマレーザー（波長193nm）が適用されることが増えてきている。

【0003】

40

転写用マスクには、様々な種類があるが、その中でもバイナリマスクとハーフトーン型位相シフトマスクが広く用いられている。従来のバイナリマスクは、透光性基板上にクロム系材料からなる遮光膜パターンを備えたものが一般的であったが、近年、遷移金属シリサイド系材料で遮光膜が形成されたバイナリマスクが用いられ始めている。しかし、特許文献1に開示されている通り、遷移金属シリサイド系材料の遮光膜は、A r Fエキシマレーザーの露光光（A r F露光光）に対する耐性（いわゆるA r F耐光性）が低いということが近年判明している。特許文献1では、遷移金属シリサイドに炭素または水素を含有させた材料を遮光膜に適用することによってA r F耐光性を高めることが行われている。

【0004】

一方、特許文献2では、S i N xの位相シフト膜を備える位相シフトマスクが開示され

50

ている。特許文献3では、 SiN_x の位相シフト膜は高い ArF 耐光性を有することが確認されたことが記されている。他方、特許文献4には、遮光膜の黒欠陥部分に対して、二フッ化キセノン(XeF_2)ガスを供給しつつ、その部分に電子線を照射することで黒欠陥部分をエッチングして除去する欠陥修正技術(以下、このような電子線等の荷電粒子を照射して行う欠陥修正を単に EB 欠陥修正という。)が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開2010/092899公報

【特許文献2】特開平8-220731号公報

10

【特許文献3】特開2014-137388号公報

【特許文献4】特表2004-537758号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献2や特許文献3に開示されているような遷移金属を含有しないケイ素と窒素を含有する材料(以下、 SiN 系材料という。)からなる位相シフト膜は、 ArF 耐光性が高いことが既に知られている。本発明者らは、バイナリマスクの遮光膜にこの SiN 系材料を適用することを試みたところ、遮光膜の ArF 耐光性を高めることができた。しかし、 SiN 系材料の遮光膜のパターンに見つかった黒欠陥部分に対して EB 欠陥修正を行ったところ、2つの大きな問題が生じることが判明した。

20

【0007】

1つの大きな問題は、 EB 欠陥修正を行って遮光膜の黒欠陥部分を除去したときに、黒欠陥が存在していた領域の透光性基板の表面が大きく荒れてしまう(表面粗さが大幅に悪化する)ことであった。 EB 欠陥修正後のバイナリマスクにおける表面が荒れた領域は、 ArF 露光光を透過させる透光部になる領域である。透光部の基板の表面粗さが大幅に悪化すると ArF 露光光の透過率の低下や乱反射などが生じやすく、そのようなバイナリマスクは露光装置のマスクステージに設置して露光転写に使用するときには転写精度の大幅な低下を招く。

【0008】

30

もう1つの大きな問題は、 EB 欠陥修正を行って遮光膜の黒欠陥部分を除去するときに、黒欠陥部分の周囲に存在する遮光膜パターンが側壁からエッチングされてしまうことであった(この現象を自発性エッチングという。)。自発性エッチングが発生した場合、遮光膜パターンが EB 欠陥修正前の幅よりも大幅に細くなってしまうことが生じる。 EB 欠陥修正前の段階で幅が細い遮光膜パターンの場合、パターンの脱落や消失が発生する恐れもある。このような自発性エッチングが生じやすい遮光膜のパターンを備えるバイナリマスクは、露光装置のマスクステージに設置して露光転写に使用するときには、転写精度の大幅な低下を招く。

【0009】

そこで、本発明は、従来の課題を解決するためになされたものであり、 SiN 系材料で形成された遮光膜の黒欠陥部分に対して EB 欠陥修正を行った場合に、透光性基板の表面荒れの発生を抑制でき、かつ遮光膜のパターンに自発性エッチングが発生することを抑制できるマスクブランクを提供することを目的とする。また、本発明は、このマスクブランクを用いた転写用マスクの製造方法を提供することを目的とする。さらに、本発明は、この転写用マスクを用いた半導体デバイスの製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記の課題を達成するため、本発明は以下の構成を有する。

【0011】

(構成1)

50

透光性基板上に、転写パターンを形成するための遮光膜を備えたマスクブランクであって、

前記遮光膜は、ケイ素と窒素とからなる材料、または半金属元素および非金属元素から選ばれる1以上の元素とケイ素と窒素とからなる材料で形成され、

前記遮光膜の前記透光性基板との界面の近傍領域と前記遮光膜の前記透光性基板とは反対側の表層領域を除いた内部領域における Si_3N_4 結合の存在数を、 Si_3N_4 結合、 Si_aN_b 結合(ただし、 $b/[a+b] < 4/7$)および $\text{Si}-\text{Si}$ 結合の合計存在数で除した比率が0.04以下であり、

前記遮光膜の前記内部領域における Si_aN_b 結合の存在数を、 Si_3N_4 結合、 Si_aN_b 結合および $\text{Si}-\text{Si}$ 結合の合計存在数で除した比率が0.1以上であることを特徴とするマスクブランク。

10

【0012】

(構成2)

前記遮光膜の前記表層領域を除いた領域は、酸素含有量が10原子%以下であることを特徴とする構成1記載のマスクブランク。

【0013】

(構成3)

前記表層領域は、前記遮光膜における前記透光性基板とは反対側の表面から前記透光性基板側に向かって5nmの深さまでの範囲にわたる領域であることを特徴とする構成1または2に記載のマスクブランク。

20

【0014】

(構成4)

前記近傍領域は、前記透光性基板との界面から前記表層領域側に向かって5nmの深さまでの範囲にわたる領域であることを特徴とする構成1から3のいずれかに記載のマスクブランク。

【0015】

(構成5)

前記遮光膜は、ケイ素、窒素および非金属元素からなる材料で形成されていることを特徴とする構成1から4のいずれかに記載のマスクブランク。

【0016】

30

(構成6)

前記表層領域は、前記遮光膜の表層領域を除いた領域よりも酸素含有量が多いことを特徴とする構成1から5のいずれかに記載のマスクブランク。

【0017】

(構成7)

前記遮光膜は、ArFエキシマレーザーの露光光に対する光学濃度が2.5以上であることを特徴とする構成1から6のいずれかに記載のマスクブランク。

【0018】

(構成8)

前記遮光膜は、前記透光性基板の主表面に接して設けられていることを特徴とする構成1から7のいずれかに記載のマスクブランク。

40

【0019】

(構成9)

構成1から8のいずれかに記載のマスクブランクを用いた転写用マスクの製造方法であって、ドライエッチングにより前記遮光膜に転写パターンを形成する工程を備えることを特徴とする転写用マスクの製造方法。

【0020】

(構成10)

構成9記載の転写用マスクの製造方法により製造された転写用マスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デ

50

バイスの製造方法。

【発明の効果】

【0021】

本発明のマスクブランクは、SiN系材料で形成された遮光膜パターンの黒欠陥部分に対してEB欠陥修正を行った場合に、透光性基板の表面荒れの発生を抑制でき、かつ遮光膜パターンに自発性エッチングが発生することを抑制できる。

【0022】

本発明の転写用マスクの製造方法は、その転写用マスクの製造途上で遮光膜パターンの黒欠陥部分に対してEB欠陥修正を行った場合においても、透光性基板の表面荒れの発生が抑制でき、かつ黒欠陥部分の近傍の遮光膜パターンに自発性エッチングが発生することを抑制できる。

10

【0023】

このため、本発明の転写用マスクの製造方法で製造された転写用マスクは転写精度の高い転写用マスクとなる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明の実施例1に係るマスクブランクの遮光膜の内部領域に対してX線光電子分光分析を行った結果を示す図である。

【図2】本発明の実施例3に係るマスクブランクの遮光膜の内部領域に対してX線光電子分光分析を行った結果を示す図である。

20

【図3】本発明の実施例5に係るマスクブランクの遮光膜の内部領域に対してX線光電子分光分析を行った結果を示す図である。

【図4】本発明の比較例1に係るマスクブランクの遮光膜の内部領域に対してX線光電子分光分析を行った結果を示す図である。

【図5】本発明の実施形態におけるマスクブランクの構成を示す断面図である。

【図6】本発明の実施形態における転写用マスクの製造工程を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

先ず、本発明の完成に至った経緯を述べる。

【0026】

30

本発明者らは、SiN系材料で形成された遮光膜の黒欠陥部分に対してEB欠陥修正を行った場合に、透光性基板の表面荒れの発生が抑制され、かつ遮光膜のパターンに自発性エッチングが発生することが抑制された遮光膜の構成について鋭意研究を行った。まず、SiN系材料で形成された位相シフト膜のパターンに対してEB欠陥修正を行ったところ、修正レートが大幅に遅いという問題はあったが、自発性エッチングに係る実質的な問題は生じなかった。

【0027】

EB欠陥修正で用いられるXeF₂ガスは、ケイ素系材料に対して等方性エッチングを行うときの非励起状態のエッチングガスとして知られている。そのエッチングは、ケイ素系材料への非励起状態のXeF₂ガスの表面吸着、XeとFに分離、ケイ素の高次フッ化物の生成、揮発というプロセスで行われる。ケイ素系材料の薄膜パターンに対するEB欠陥修正では、薄膜パターンの黒欠陥部分に対してXeF₂ガス等の非励起状態のフッ素系ガスを供給し、黒欠陥部分の表面にそのフッ素系ガスを吸着させてから、黒欠陥部分に対して電子線を照射する。これにより、黒欠陥部分のケイ素は励起してフッ素との結合が促進され、電子線を照射しない場合よりも大幅に速くケイ素の高次フッ化物となって揮発する。黒欠陥部分の周囲の薄膜パターンにフッ素系ガスが吸着しないようにすることは困難であるため、EB欠陥修正時に黒欠陥部分の周囲の薄膜パターンもエッチングはされる。窒素と結合しているケイ素をエッチングする場合、XeF₂ガスのフッ素がケイ素と結合してケイ素の高次フッ化物を生成するには、ケイ素と窒素の結合を断ち切る必要がある。電子線が照射された黒欠陥部分は、ケイ素が励起されるため、窒素との結合を断ち切って

40

50

フッ素と結合して揮発しやすくなる。一方、他の元素と未結合のケイ素は、フッ素と結合しやすい状態といえる。このため、他の元素と未結合のケイ素は、電子線の照射を受けず励起していない状態のものや、黒欠陥部分の周辺の遮光膜パターンであって電子線の照射の影響をわずかに受けた程度のもので、フッ素と結合して揮発しやすい傾向がある。これが自発性エッチングの発生メカニズムと推測される。

【 0 0 2 8 】

ケイ素膜は、A r F 露光光に対する屈折率 n が大幅に小さく、消衰係数 k が大きい、位相シフト膜の材料には適さない。位相シフト膜の材料には、S i N 系材料のうち、窒素を多く含有させて屈折率 n を大きくし、消衰係数 k を小さくした S i N 系材料が適している。このような S i N 系材料で形成された位相シフト膜は、膜中のケイ素が窒素と結合している比率が高く、他の元素と未結合のケイ素の比率は大幅に低いといえる。このため、このような S i N 系材料で形成された位相シフト膜は、E B 欠陥修正時に自発性エッチングの問題が実質的に生じなかったと考えられる。一方、バイナリマスクの遮光膜は、A r F 露光光に対する高い遮光性能、すなわち所定以上の光学濃度 (O D : Optical Density) を有しつつ、厚さが薄いことが求められる。このため、遮光膜の材料は消衰係数 k が大きい材料が求められる。これらの事情から、遮光膜に用いられる S i N 系材料は、位相シフト膜に用いられる S i N 系材料に比べて窒素含有量が大幅に少ない。そして、S i N 系材料の遮光膜は、膜中のケイ素が窒素と結合している比率が低く、他の元素と未結合のケイ素の比率は高いといえる。このため、S i N 系材料の遮光膜は、E B 欠陥修正時に自発性エッチングの問題が生じやすくなっていると考えられる。

【 0 0 2 9 】

次に、本発明者らは、遮光膜を形成する S i N 系材料の窒素含有量を増やすことを検討した。位相シフト膜の S i N 系材料のように窒素含有量を大幅に増やすと、消衰係数 k が大幅に小さくなり、遮光膜の厚さが大幅に厚くなる必要が生じ、E B 欠陥修正時の修正レートが低下する。これらのことを考慮し、窒素含有量のある程度増やした S i N 系材料の遮光膜を透光性基板上に形成し、E B 欠陥修正を試みた。その結果、その遮光膜は、黒欠陥部分の修正レートが十分に大きく、かつ自発性エッチングの発生を抑制することができていたが、修正後の透光性基板の表面に顕著な荒れが発生していた。遮光膜の黒欠陥部分の修正レートが十分に大きいということは、透光性基板との間でのエッチング選択性が十分に高くなっており、透光性基板の表面を顕著に荒らすようなことは生じないはずであった。

【 0 0 3 0 】

本発明者らは、さらに鋭意研究を行った結果、遮光膜を形成する S i N 系材料中の S i₃ N₄ 結合の存在比率が大きくなると、E B 欠陥修正時における透光性基板の表面の荒れが顕著となることを突き止めた。S i N 系材料の内部には、ケイ素以外の元素と未結合の状態である S i - S i 結合と、化学量論的に安定な結合状態である S i₃ N₄ 結合と、比較的不安定な結合状態である S i_a N_b 結合 (ただし、 $b / [a + b] < 4 / 7$ 。以下同様。) が主に存在すると考えられる。S i₃ N₄ 結合はケイ素と窒素の結合エネルギーが特に高いため、S i - S i 結合や S i_a N_b 結合に比べ、電子線を照射してケイ素を励起させたときに、ケイ素が窒素との結合を断ち切ってフッ素と結合した高次のフッ化物を生成しにくい。また、遮光膜を形成する S i N 系材料は位相シフト膜を形成する S i N 系材料に比べて窒素含有量が少ないため、材料中の S i₃ N₄ 結合の存在比率は低い傾向にある。

【 0 0 3 1 】

これらのことから、本発明者らは以下の仮説を立てた。すなわち、遮光膜のような膜中の S i₃ N₄ 結合の存在比率が低い場合、遮光膜 (黒欠陥部分) を平面視したときの S i₃ N₄ 結合の分布はまばら (不均一) になっていると考えられる。このような遮光膜の黒欠陥部分に対し、上方から電子線を照射して E B 欠陥修正を行うと、S i - S i 結合と S i_a N_b 結合のケイ素は早期にフッ素と結合して揮発していくのに対し、S i₃ N₄ 結合のケイ素は窒素との結合を断ち切るのに多くのエネルギーを必要とするため、フッ素と結

合して揮発するまでに時間が掛かる。これによって、黒欠陥部分の膜厚方向の除去量に平面視において大きな差が生じる。このような平面視での除去量の差が膜厚方向の各所で生じた状態でE B欠陥修正を継続すると、電子線が照射される黒欠陥部分において、E B欠陥修正が透光性基板まで早期に到達して透光性基板の表面が露出している領域と、E B欠陥修正が透光性基板まで到達せずに黒欠陥部分がまだ透光性基板の表面上に残っている領域が生じてしまう。そして、この黒欠陥部分が残っている領域にだけ電子線を照射することは技術的に困難であるため、黒欠陥部分が残っている領域を除去するE B欠陥修正を継続している間、透光性基板の表面が露出している領域も電子線の照射を受け続ける。E B欠陥修正に対して透光性基板は全くエッチングされないわけではないので、E B欠陥修正が完了するまでに透光性基板の表面が荒らされてしまう。

10

一方、SiN系材料の位相シフト膜は窒素含有量が多いため、膜中の Si_3N_4 結合の存在比率が比較的高い。このため、E B欠陥修正時の修正レートは大幅に遅くなるものの、位相シフト膜（黒欠陥部分）の平面視したときの Si_3N_4 結合の分布は比較的均一でまばらになりにくいいため、透光性基板の表面荒れの問題は生じにくいと考えられる。

【0032】

この仮説を基に鋭意研究を行った結果、遮光膜を形成するSiN系材料における Si_3N_4 結合の存在数を、 Si_3N_4 結合、 Si_aN_b 結合およびSi-Si結合の合計存在数で除した比率が一定値以下であれば、その遮光膜の黒欠陥部分に対してE B欠陥修正を行ったときに、黒欠陥部分が存在していた領域の透光性基板の表面荒れが、転写用マスクとして用いられるときの露光転写時に実質的な影響がない程度に低減させることができることを突き止めた。SiN系材料の遮光膜は、大気中に露出する側の表層領域（透光性基板とは反対側の表層領域）の酸化が避けられない。しかし、この表層の酸化は平面視ではほぼ均等に進むものであり、酸素と結合したケイ素は、窒素と結合したケイ素に比べ、結合を断ち切ってフッ素と結合させるのに多くのエネルギーが必要になる。これらのことから、この酸化した表層領域の平面視したときの Si_3N_4 結合の不均一性が、E B欠陥修正時の平面視での除去量の不均一に与える影響は小さい。さらに、透光性基板との界面の近傍領域については、この近傍領域と表層領域とを除いた内部領域と同様に構成されることが推定されるものの、ラザフォード後方散乱分析（RBS: Rutherford Back-Scattering Spectrometry）やX線光電子分光分析（XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy）のような組成分析を行っても、透光性基板の組成の影響を不可避免的に受けてしまうため、組成や結合の存在数についての数値の特定が困難である。また、仮にこの近傍領域で Si_3N_4 結合の分布が不均一であったとしても、遮光膜の全体膜厚に対する比率が小さいため、その影響は小さい。よって、遮光膜の透光性基板との界面の近傍領域と透光性基板とは反対側の表層領域を除いた内部領域における Si_3N_4 結合の存在数を、 Si_3N_4 結合、 Si_aN_b 結合（ただし、 $b/[a+b] < 4/7$ ）およびSi-Si結合の合計存在数で除した比率が0.04以下であれば、E B欠陥修正に係る透光性基板の表面荒れを大幅に抑制することができるといえる。

20

30

【0033】

さらに、遮光膜の内部領域における Si_aN_b 結合の存在数を、 Si_3N_4 結合、 Si_aN_b 結合およびSi-Si結合の合計存在数で除した比率が0.1以上であれば、遮光膜の内部領域中に窒素と結合したケイ素が一定比率以上存在することになり、その遮光膜の黒欠陥部分に対してE B欠陥修正を行ったときに、黒欠陥部分の周囲の遮光膜のパターン側壁に自発性エッチングが生じることを大幅に抑制することができることも突き止めた。

40

本発明は、以上の鋭意検討の結果、完成されたものである。

【0034】

次に、本発明の実施の形態について説明する。

図5は、本発明の実施形態に係るマスクブランク100の構成を示す断面図である。

図5に示すマスクブランク100は、透光性基板1上に、遮光膜2およびハードマスク

50

膜 3 がこの順に積層された構造を有する。

【 0 0 3 5 】

[[透光性基板]]

透光性基板 1 は、ケイ素と酸素を含有する材料からなり、合成石英ガラス、石英ガラス、アルミノシリケートガラス、ソーダ石灰ガラス、低熱膨張ガラス ($\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ ガラス等) などのガラス材料で形成することができる。これらの中でも、合成石英ガラスは、ArF 露光光に対する透過率が高く、マスクブランクの透光性基板を形成する材料として特に好ましい。

【 0 0 3 6 】

[[遮光膜]]

遮光膜 2 は、窒化ケイ素系材料で形成された単層膜である。本発明における窒化ケイ素系材料は、ケイ素と窒素とからなる材料、または半金属元素および非金属元素から選ばれる 1 以上の元素とケイ素と窒素とからなる材料である。また、単層膜とすることにより、製造工程数が少なくなつて生産効率が高くなるとともに欠陥を含む製造時の品質管理が容易になる。また、遮光膜 2 は、窒化ケイ素系材料で形成されるため、ArF 耐光性が高い。

【 0 0 3 7 】

遮光膜 2 は、ケイ素に加え、いずれの半金属元素を含有してもよい。この半金属元素の中でも、ホウ素、ゲルマニウム、アンチモン及びテルルから選ばれる 1 以上の元素を含有させると、スパッタリングターゲットとして用いるケイ素の導電性を高めることが期待できるため、好ましい。

【 0 0 3 8 】

また、遮光膜 2 は、窒素に加え、いずれの非金属元素を含有してもよい。本発明における非金属元素は、狭義の非金属元素 (窒素、炭素、酸素、リン、硫黄、セレン、水素)、ハロゲン (フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等) および貴ガスを含むものをいう。この非金属元素の中でも、炭素、フッ素及び水素から選ばれる 1 以上の元素を含有させると好ましい。遮光膜 2 は、後述の表層領域 23 を除き、酸素の含有量を 10 原子% 以下に抑えることが好ましく、5 原子% 以下とすることがより好ましく、積極的に酸素を含有させることをしない (X 線光電子分光分析等による組成分析を行ったときに検出下限値以下。) ことがさらに好ましい。遮光膜 2 の酸素含有量が多いと、EB 欠陥修正をおこなったときの修正レートが大幅に遅くなる。

【 0 0 3 9 】

貴ガスは、反応性スパッタリングで遮光膜 2 を成膜する際に成膜室内に存在することによって成膜速度を大きくし、生産性を向上させることができる元素である。この貴ガスがプラズマ化し、ターゲットに衝突することでターゲットからターゲット構成元素が飛び出し、途中、反応性ガスを取りこみつつ、透光性基板 1 上に遮光膜 2 が形成される。このターゲット構成元素がターゲットから飛び出し、透光性基板 1 に付着するまでの間に成膜室中の貴ガスがわずかに取り込まれる。この反応性スパッタリングで必要とされる貴ガスとして好ましいものとしては、アルゴン、クリプトン、キセノンが挙げられる。また、遮光膜 2 の応力を緩和するために、原子量の小さいヘリウム、ネオンを遮光膜 2 に積極的に取りこませてもよい。

【 0 0 4 0 】

遮光膜 2 は、ケイ素と窒素とからなる材料で形成されることが好ましい。貴ガスは、上記のように、反応性スパッタリングで遮光膜 2 を成膜する際にわずかに取り込まれる。しかしながら、貴ガスは、遮光膜 2 に対してラザフォード後方散乱分析 (RBS: Rutherford Back-Scattering Spectrometry) や X 線光電子分光分析 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) のような組成分析を行っても検出することが容易ではない元素である。このため、上記のケイ素と窒素とからなる材料には、貴ガスを含有する材料も包含しているとみなすことができる。

10

20

30

40

50

【0041】

遮光膜2の内部は、透光性基板1側から基板近傍領域（近傍領域）21、内部領域22および表層領域23の順に3つの領域に分けられる。基板近傍領域21は、遮光膜2と透光性基板1との界面から透光性基板1とは反対側の表面側（すなわち、表層領域23側）に向かって5nmの深さ（より好ましくは4nmの深さであり、さらに好ましくは3nmの深さ）までの範囲にわたる領域である。この基板近傍領域21に対してX線光電子分光分析を行った場合、その下に存在する透光性基板1の影響を受けやすく、取得された基板近傍領域21のSi2pナロースペクトルにおける光電子強度の最大ピークの精度が低い。

【0042】

10

表層領域23は、透光性基板1とは反対側の表面から透光性基板1側に向かって5nmの深さ（より好ましくは4nmの深さであり、さらに好ましくは3nmの深さ）までの範囲にわたる領域である。表層領域23は、遮光膜2の表面から取り込まれた酸素を含んだ領域であるため、膜の厚さ方向で酸素含有量が組成傾斜した構造（透光性基板1から遠ざかっていくに従って膜中の酸素含有量が増加していく組成傾斜を有する構造。）を有している。すなわち、表層領域23は、内部領域22に比べて酸素含有量が多い。このため、この酸化した表層領域23のEB欠陥修正時の平面視での除去量の不均一は生じにくい。

【0043】

内部領域22は、基板近傍領域21と表層領域23を除いた遮光膜2の領域である。この内部領域22では、 Si_3N_4 結合、 Si_aN_b 結合（ただし、 $b/[a+b] < 4/7$ ）およびSi-Si結合の合計存在数で Si_3N_4 結合の存在数を除した比率が0.04以下であり、 Si_3N_4 結合、 Si_aN_b 結合およびSi-Si結合の合計存在数で Si_aN_b 結合の存在数を除した比率が0.1以上である。これらの点について、図1～図3を用いて後述する。ここで、内部領域22では、ケイ素および窒素の合計含有量が97原子%以上であることが好ましく、98原子%以上である材料で形成されることがより好ましい。一方、内部領域22は、その内部領域22を構成する各元素の含有量の膜厚方向での差が、いずれも10%未満であることが好ましい。内部領域22をEB欠陥修正で除去するときの修正レートのバラつきを小さくするためである。

20

【0044】

透光性基板との界面の基板近傍領域21は、ラザフォード後方散乱分析（RBS：Rutherford Back-Scattering Spectrometry）やX線光電子分光分析（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）のような組成分析を行っても、透光性基板の組成の影響を不可避免的に受けてしまうため、組成や結合の存在数についての数値の特定が困難である。しかしながら、上述した内部領域22と同様に構成されることが推定される。

30

【0045】

遮光膜2は、エッチングでパターンを形成したときのパターンエッジラフネスが良好になるなどの理由からアモルファス構造であることが最も好ましい。遮光膜2をアモルファス構造にすることが難しい組成である場合は、アモルファス構造と微結晶構造が混在した状態であることが好ましい。

40

【0046】

遮光膜2の厚さは、80nm以下であり、70nm以下であると好ましく、60nm以下であるとより好ましい。厚さが80nm以下であると微細な遮光膜のパターンを形成しやすくなり、また、この遮光膜を有するマスクブランクから転写用マスクを製造するときの負荷も軽減される。また、遮光膜2の厚さは、40nm以上であると好ましく、45nm以上であるとより好ましい。厚さが40nm未満であると、ArF露光光に対する十分な遮光性能が得られにくくなる。一方、内部領域22の厚さは、遮光膜2の全体の厚さに対する比率が0.7以上であることが好ましく、0.75以上であるとより好ましい。

【0047】

ArF露光光に対する遮光膜2の光学濃度は、2.5以上であることが好ましく、3.

50

0以上であるとより好ましい。光学濃度が2.5以上であると十分な遮光性能が得られる。このため、このマスクブランクを用いて製造された転写用マスクを用いて露光を行ったとき、その投影光学像(転写像)の十分なコントラストが得られやすくなる。また、ArF露光光に対する遮光膜2の光学濃度は、4.0以下であると好ましく、3.5以下であるとより好ましい。光学濃度が4.0を超えると、遮光膜2の膜厚が厚くなり、微細な遮光膜のパターンを形成しにくくなる。

【0048】

なお、遮光膜2は、透光性基板1とは反対側の表層の酸化が進行している。このため、この遮光膜2の表層は、それ以外の遮光膜2の領域とは組成が異なっており、光学特性も異なっている。

10

また、遮光膜2の上部には、反射防止膜が積層されていてもよい。反射防止膜は、表面から取り込まれた酸素を含み、遮光膜2よりも酸素を多く含有するため、EB欠陥修正時の平面視での除去量の不均一は生じにくい。

【0049】

上記のX線光電子分光分析において、遮光膜2に対して照射するX線としては、AlK線およびMgK線のいずれも適用可能であるが、AlK線を用いることが好ましい。なお、本明細書ではAlK線のX線を用いたX線光電子分光分析を行う場合について述べている。

【0050】

遮光膜2に対してX線光電子分光分析を行ってSi2pナロースペクトルを取得する方法は、一般的には以下の手順で行われる。すなわち、最初に、幅広い結合エネルギーのバンド幅で光電子強度(X線を照射した測定対象物からの単位時間当たりの光電子の放出数)を取得するワイドスキャンを行ってワイドスペクトルを取得し、その遮光膜2の構成元素に由来するピークを特定する。その後、ワイドスキャンよりも高分解能であるが取得できる結合エネルギーのバンド幅が狭いナロースキャンを注目するピーク(この場合はSi2p)の周囲のバンド幅で行うことでナロースペクトルを取得する。一方、本発明でX線光電子分光分析を用いる測定対象物である遮光膜2は構成元素があらかじめ分かっている。また、本発明で必要となるナロースペクトルはSi2pナロースペクトルやN1sナロースペクトルに限られる。このため、本発明の場合、ワイドスペクトルの取得の工程を省略して、Si2pナロースペクトルを取得してもよい。

20

30

【0051】

遮光膜2に対してX線光電子分光分析を行って取得されるSi2pナロースペクトルにおける光電子強度の最大ピークは、結合エネルギーが97[eV]以上103[eV]以下の範囲での最大ピークであることが好ましい。この結合エネルギーの範囲外のピークは、Si-N結合から放出された光電子ではない恐れがあるためである。

【0052】

遮光膜2は、スパッタリングによって形成されるが、DCスパッタリング、RFスパッタリングおよびイオンビームスパッタリングなどのいずれのスパッタリングも適用可能である。導電性が低いターゲット(ケイ素ターゲット、半金属元素を含有しないあるいは含有量の少ないケイ素化合物ターゲットなど)を用いる場合においては、RFスパッタリングやイオンビームスパッタリングを適用することが好ましいが、成膜レートを考慮すると、RFスパッタリングを適用することがより好ましい。マスクブランク100を製造する方法は、ケイ素ターゲットまたはケイ素に半金属元素および非金属元素から選ばれる1以上の元素を含有する材料からなるターゲットを用い、窒素系ガスと貴ガスを含むスパッタリングガス中での反応性スパッタリングによって、透光性基板1上に遮光膜2を形成する工程を少なくとも有することが好ましい。

40

【0053】

遮光膜2の光学濃度は、その遮光膜2の組成だけで決まるものではない。その遮光膜2の膜密度および結晶状態なども、光学濃度を左右する要素である。このため、反応性スパッタリングで遮光膜2を成膜するときの諸条件を調整して、ArF露光光に対する光学濃

50

度が規定の値に収まるように成膜する。遮光膜 2 の光学濃度を規定の範囲にするには、反応性スパッタリングで成膜する際に、貴ガスと反応性ガスの混合ガスの比率を調整することだけに限られない。反応性スパッタリングで成膜する際における成膜室内の圧力、ターゲットに印加する電力、ターゲットと透光性基板との間の距離等の位置関係など多岐にわたる。また、これらの成膜条件は成膜装置に固有のものであり、形成される遮光膜 2 が所望の光学濃度になるように適宜調整されるものである。

【 0 0 5 4 】

遮光膜 2 を形成する際にスパッタリングガスとして用いる窒素系ガスは、窒素を含有するガスであればいずれのガスも適用可能である。上記の通り、遮光膜 2 は、その表層を除いて酸素含有量を低く抑えることが好ましいため、酸素を含有しない窒素系ガスを適用することが好ましく、窒素ガス (N_2 ガス) を適用することがより好ましい。また、遮光膜 2 を形成する際にスパッタリングガスとして用いる貴ガスの種類に制限はないが、アルゴン、クリプトン、キセノンを用いることが好ましい。また、遮光膜 2 の応力を緩和するために、原子量の小さいヘリウム、ネオンを遮光膜 2 に積極的に取りこませることができる。

【 0 0 5 5 】

[[ハードマスク膜]]

遮光膜 2 を備えるマスクブランク 100 において、遮光膜 2 の上に遮光膜 2 をエッチングするときに用いられ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で形成されたハードマスク膜 3 をさらに積層させた構成としてもよい。遮光膜 2 は、所定の光学濃度を確保する必要があるため、その厚さを低減するには限界がある。ハードマスク膜 3 は、その直下の遮光膜 2 にパターンを形成するドライエッチングが終わるまでの間、エッチングマスクとして機能することができるだけの膜の厚さがあれば十分であり、基本的に光学特性の制限を受けない。このため、ハードマスク膜 3 の厚さは遮光膜 2 の厚さに比べて大幅に薄くすることができる。そして、有機系材料のレジスト膜は、このハードマスク膜 3 にパターンを形成するドライエッチングが終わるまでの間、エッチングマスクとして機能するだけの膜の厚さがあれば十分であるので、従来よりも大幅にレジスト膜の厚さを薄くすることができる。このため、レジストパターン倒れなどの問題を抑制することができる。

【 0 0 5 6 】

ハードマスク膜 3 は、クロム (Cr) を含有する材料で形成されていることが好ましい。クロムを含有する材料は、 SF_6 などのフッ素系ガスを用いたドライエッチングに対して特に高いドライエッチング耐性を有している。クロムを含有する材料からなる薄膜は、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングでパターニングされるのが一般的である。しかし、このドライエッチングは異方性があまり高くないため、クロムを含有する材料からなる薄膜をパターニングするときのドライエッチング時、パターンの側壁方向へのエッチング (サイドエッチング) が進行しやすい。

クロムを含有する材料を遮光膜に用いた場合は、遮光膜 2 の膜厚が相対的に厚いので、遮光膜 2 のドライエッチングの際にサイドエッチングの問題が生じるが、ハードマスク膜 3 としてクロムを含有する材料を用いた場合は、ハードマスク膜 3 の膜厚が相対的に薄いので、サイドエッチングに起因する問題は生じにくい。

【 0 0 5 7 】

クロムを含有する材料としては、クロム金属のほか、クロムに酸素、窒素、炭素、ホウ素およびフッ素から選ばれる 1 以上の元素を含有する材料、たとえば CrN 、 CrC 、 $CrON$ 、 $CrCO$ 、 $CrCON$ などが挙げられる。クロム金属にこれらの元素が添加されるとその膜はアモルファス構造の膜になりやすく、その膜の表面ラフネスおよび遮光膜 2 をドライエッチングしたときのラインエッジラフネスが抑えられるので好ましい。

【 0 0 5 8 】

また、ハードマスク膜 3 のドライエッチングの観点からも、ハードマスク膜 3 を形成する材料としては、クロムに酸素、窒素、炭素、ホウ素およびフッ素から選ばれる 1 以上の

元素を含有する材料を用いることが好ましい。

クロム系材料は、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスでエッチングされるが、クロム金属はこのエッチングガスに対するエッチングレートがあまり高くない。クロムに酸素、窒素、炭素、ホウ素およびフッ素から選ばれる1以上の元素を含有させることによって、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスのエッチングガスに対するエッチングレートを高めることが可能になる。

【0059】

なお、CrCOからなるハードマスク膜3は、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングに対し、サイドエッチングが大きくなりやすい窒素を含有せず、サイドエッチングを抑制する炭素を含有し、さらにエッチングレートが向上する酸素を含有しているため、特に好ましい。また、ハードマスク膜3を形成するクロムを含有する材料に、インジウム、モリブデンおよびスズのうち1以上の元素を含有させてもよい。インジウム、モリブデンおよびスズのうち1以上の元素を含有させることで、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスに対するエッチングレートをより高くすることができる。

【0060】

マスクブランク100において、ハードマスク膜3の表面に接して、有機系材料のレジスト膜が100nm以下の膜厚で形成されていることが好ましい。DRAM hp32nm世代に対応する微細パターンの場合、ハードマスク膜3に形成すべき転写パターンに、線幅が40nmのSRAF(Sub-Resolution Assist Feature)が設けられることがある。しかし、この場合でも、レジストパターンの断面アスペクト比が1:2.5と低くすることができるので、レジスト膜の現像時、リンス時等にレジストパターンが倒壊することや脱離することを抑制することができる。なお、レジスト膜は、膜厚が80nm以下であるとより好ましい。

【0061】

マスクブランク100においてハードマスク膜3を設けず遮光膜2に接してレジスト膜を直接形成することも可能である。この場合は、構造が簡単で、転写用マスクを製造するときもハードマスク膜3のドライエッチングが不要になるため、製造工程数を削減することが可能になる。なお、この場合、遮光膜2に対してHMDS(hexamethyldisilazane)等の表面処理を行ってからレジスト膜を形成することが好ましい。

【0062】

また、本発明のマスクブランクは、下記に記載するように、バイナリマスク用途に適するマスクブランクであるが、バイナリマスク用に限るものではなく、レベンソン型位相シフトマスク用のマスクブランク、あるいはCPL(Chromelless Phase Lithography)マスク用のマスクブランクとしても使用できる。

【0063】

[転写用マスク]

図6に、本発明の実施形態であるマスクブランク100から転写用マスク(バイナリマスク)200を製造する工程の断面模式図を示す。

【0064】

図6に示す転写用マスク200の製造方法は、上記のマスクブランク100を用いるものであって、ドライエッチングによりハードマスク膜3に転写パターンを形成する工程と、転写パターンを有するハードマスク膜3(ハードマスクパターン3a)をマスクとするドライエッチングにより遮光膜2に転写パターンを形成する工程と、ハードマスクパターン3aを除去する工程とを備えることを特徴とするものである。

【0065】

以下、図6に示す製造工程にしたがって、転写用マスク200の製造方法の一例を説明する。なお、この例では、遮光膜2にはケイ素と窒素を含有する材料を適用し、ハードマスク膜3にはクロムを含有する材料を適用している。

【0066】

まず、マスクブランク100(図6(a)参照)を準備し、ハードマスク膜3に接して

10

20

30

40

50

、レジスト膜をスピン塗布法によって形成する。次に、レジスト膜に対して、遮光膜 2 に形成すべき転写パターンを露光描画し、さらに現像処理等の所定の処理を行い、レジストパターン 4 a を形成する（図 6（b）参照）。なお、このとき、電子線描画したレジストパターン 4 a には、遮光膜 2 に黒欠陥が形成されるように、本来形成されるべき遮光膜パターンの他にプログラム欠陥を加えておいた。

【0067】

続いて、レジストパターン 4 a をマスクとし、塩素と酸素との混合ガスなどの塩素系ガスを用いたドライエッチングを行い、ハードマスク膜 3 にパターン（ハードマスクパターン 3 a）を形成する（図 6（c）参照）。塩素系ガスとしては、Cl が含まれていれば特に制限はなく、たとえば、 Cl_2 、 SiCl_2 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 BCl_3 等を挙げることができる。塩素と酸素との混合ガスを用いる場合は、たとえば、そのガス流量比を $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ にするとよい。

10

次に、アッシングやレジスト剥離液を用いてレジストパターン 4 a を除去する（図 6（d）参照）。

【0068】

続いて、ハードマスクパターン 3 a をマスクとし、フッ素系ガスを用いたドライエッチングを行い、遮光膜 2 にパターン（遮光膜パターン 2 a）を形成する（図 6（e）参照）。フッ素系ガスとしては、F を含むものであれば用いることができるが、 SF_6 が好適である。 SF_6 以外に、たとえば、 CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_4F_8 等を挙げることができるが、C を含むフッ素系ガスは、ガラス材料の透光性基板 1 に対するエッチングレートが比較的高い。 SF_6 は透光性基板 1 へのダメージが小さいので好ましい。なお、 SF_6 に He などを加えるとさらにより。

20

【0069】

その後、クロムエッチング液を用いてハードマスクパターン 3 a を除去し、洗浄等の所定の処理を経て、転写用マスク 200 を得る（図 6（f）参照）。なお、このハードマスクパターン 3 a の除去工程は、塩素と酸素との混合ガスを用いたドライエッチングで行ってもよい。ここで、クロムエッチング液としては、硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸を含む混合物を挙げることができる。

【0070】

図 6 に示す製造方法によって製造された転写用マスク 200 は、透光性基板 1 上に、転写パターンを有する遮光膜 2（遮光膜パターン 2 a）を備えたバイナリマスクである。製造した実施例 1 の転写用マスク 200 に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の遮光膜パターン 2 a に黒欠陥の存在が確認された。このため、EB 欠陥修正によりその黒欠陥部分を除去した。

30

【0071】

このように転写用マスク 200 を製造することにより、その転写用マスク 200 の製造途上で遮光膜パターン 2 a の黒欠陥部分に対して EB 欠陥修正を行った場合においても、黒欠陥部分の近傍の透光性基板 1 の表面荒れの発生が抑制でき、かつ遮光膜パターン 2 a に自発性エッチングが発生することを抑制できる。

【0072】

40

なお、ここでは転写用マスク 200 がバイナリマスクの場合を説明したが、本発明の転写用マスクはバイナリマスクに限らず、レベンソン型位相シフトマスクおよび CPL マスクに対しても適用することができる。すなわち、レベンソン型位相シフトマスクの場合は、その遮光膜に本発明の遮光膜を用いることができる。また、CPL マスクの場合は、主に外周の遮光帯を含む領域に本発明の遮光膜を用いることができる。

【0073】

さらに、本発明の半導体デバイスの製造方法は、前記の転写用マスク 200 または前記のマスクブランク 100 を用いて製造された転写用マスク 200 を用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写することを特徴としている。

【0074】

50

本発明の転写用マスク 200 やマスクブランク 100 は、上記の通りの効果を有するため、ArFエキシマレーザーを露光光とする露光装置のマスクステージに転写用マスク 200 をセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に転写パターンを露光転写する際、半導体デバイス上のレジスト膜に、高いCD精度で転写パターンを転写することができる。このため、このレジスト膜のパターンをマスクとして、その下層膜をドライエッチングして回路パターンを形成した場合、精度不足に起因する配線短絡や断線の無い高精度の回路パターンを形成することができる。

【実施例】

【0075】

以下、実施例により、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。

10

(実施例 1)

[マスクブランクの製造]

主表面の寸法が約 152 mm × 約 152 mm で、厚さが約 6.25 mm の合成石英ガラスからなる透光性基板 1 を準備した。この透光性基板 1 は、端面及び主表面が所定の表面粗さに研磨され、その後、所定の洗浄処理および乾燥処理を施されたものであった。

【0076】

次に、枚葉式 RF スパッタ装置内に透光性基板 1 を設置し、ケイ素 (Si) ターゲットを用い、アルゴン (Ar)、窒素 (N₂) およびヘリウム (He) の混合ガス (流量比 Ar : N₂ : He = 30 : 3 : 100) をスパッタリングガスとし、RF 電源による反応性スパッタリング (RF スパッタリング) により、透光性基板 1 上に、ケイ素および窒素からなる遮光膜 2 を 50.0 nm の厚さで形成した。また、スパッタリング時の RF 電源の電力は 1500 W とした。

20

【0077】

次に、膜の応力調整を目的に、この遮光膜 2 が形成された透光性基板 1 に対し、大気中において加熱温度 500、処理時間 1 時間の条件で加熱処理を行った。

【0078】

分光光度計 (アジレントテクノロジー社製 Cary 4000) を用いて、波長 193 nm における加熱処理後の遮光膜 2 の光学濃度 (OD) を測定したところ、その値は 3.02 であった。この結果から、実施例 1 のマスクブランクは、必要とされる高い遮光性能を有している。

30

【0079】

別の透光性基板の主表面上に、上記の実施例 1 の遮光膜 2 と同じ成膜条件で別の遮光膜を形成し、さらに同じ条件で加熱処理を行った。次に、その加熱処理後の別の透光性基板の遮光膜に対して、X線光電子分光分析を行った。この X線光電子分光分析では、遮光膜の表面に対して X線 (Al K 線: 1486 eV) を照射してその遮光膜から放出される光電子の強度を測定し、Ar ガススパッタリングで遮光膜の表面を約 0.65 nm の深さだけ掘り込み、掘り込んだ領域の遮光膜に対して X線 を照射してその領域から放出される光電子の強度を測定するというステップを繰り返すことで、遮光膜の各深さにおける Si 2p ナロースペクトルをそれぞれ取得した。ここで、取得された Si 2p ナロースペクトルは、透光性基板 1 が絶縁体であるため、導電体上で分析する場合のスペクトルに対してエネルギーが低めに変位している。この変位を修正するため、導電体であるカーボンのピークに合わせた修正を行っている (以降の実施例 2 ~ 5、比較例 1 ~ 2 も同様。)。

40

【0080】

この取得した Si 2p ナロースペクトルには、Si-Si 結合、Si_aN_b 結合および Si₃N₄ 結合のピークがそれぞれ含まれている。そして、Si-Si 結合、Si_aN_b 結合および Si₃N₄ 結合のそれぞれのピーク位置と、半値全幅 FWHM (full width at half maximum) を固定して、ピーク分離を行った。具体的には、Si-Si 結合のピーク位置を 99.35 eV、Si_aN_b 結合のピーク位置を 100.6 eV、Si₃N₄ 結合のピーク位置を 101.81 eV とし、それぞれの半値全幅 FWHM を 1.71 とし、ピーク分離を行った (以降の実施例 2 ~ 5、比較例 1 ~ 2 も同様。)。そして、ピーク

50

分離された $\text{Si}-\text{Si}$ 結合、 Si_aN_b 結合および Si_3N_4 結合のそれぞれのスペクトルについて、分析装置が備えている公知の手法のアルゴリズムにより算出されたバックグラウンドを差し引いた面積をそれぞれ算出し、算出されたそれぞれの面積に基づき、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合、 Si_aN_b 結合および Si_3N_4 結合の存在数の比率を算出した。

【0081】

図1は、実施例1に係るマスクブランクの遮光膜に対してX線光電子分光分析を行った結果のうち、内部領域の範囲内にある所定深さにおける $\text{Si}2\text{p}$ ナロースペクトルを示す図である。同図に示すように、 $\text{Si}2\text{p}$ ナロースペクトルに対し、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合、 Si_aN_b 結合および Si_3N_4 結合のそれぞれにピーク分離を行い、バックグラウンドを差し引いた面積をそれぞれ算出し、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合、 Si_aN_b 結合および Si_3N_4 結合の存在数の比率を算出した。その結果、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合の存在数の比率が0.746、 Si_aN_b 結合の存在数の比率が0.254、 Si_3N_4 結合の存在数の比率が0.000であった。すなわち、 Si_3N_4 結合の存在数を、 Si_3N_4 結合、 Si_aN_b 結合および $\text{Si}-\text{Si}$ 結合の合計存在数で除した比率が0.04以下という条件と、 Si_aN_b 結合の存在数を、 Si_3N_4 結合、 Si_aN_b 結合および $\text{Si}-\text{Si}$ 結合の合計存在数で除した比率が0.1以上という条件のいずれをも満たすものであった（前者の条件は0.000で満たし、後者の条件は0.254で満たす）。

【0082】

また、取得した遮光膜の各深さの $\text{Si}2\text{p}$ ナロースペクトルのうち、遮光膜の内部領域に該当する図1に図示した以外の深さの各 $\text{Si}2\text{p}$ ナロースペクトルに対して、同様の手順で $\text{Si}-\text{Si}$ 結合、 Si_aN_b 結合および Si_3N_4 結合の存在数の比率を算出した。その結果、いずれの内部領域の深さの $\text{Si}-\text{Si}$ 結合、 Si_aN_b 結合および Si_3N_4 結合の存在数の比率においても、図1に図示した深さの $\text{Si}-\text{Si}$ 結合、 Si_aN_b 結合および Si_3N_4 結合の存在数の比率と同様の傾向を有していた。また、いずれも、上述した存在数の比率に関する2つの条件を満たすものであった。

【0083】

また、これらのX線光電子分光分析の結果から、この遮光膜の内部領域の平均の組成は、 $\text{Si}:\text{N}:\text{O}=75.5:23.2:1.3$ （原子%比）であることがわかった。なお、このX線光電子分光分析では、X線に AlK 線（1486.6 eV）を用い、光電子の検出領域は、 $200\mu\text{m}$ 、取り出し角度が 45deg の条件で行った（以降の実施例2～5、比較例1～2も同様。）。

【0084】

次に、枚葉式DCスパッタ装置内に加熱処理後の遮光膜2が形成された透光性基板1を設置し、クロム（Cr）ターゲットを用い、アルゴン（Ar）と窒素（ N_2 ）との混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリング（DCスパッタリング）を行い、膜厚5nmのCrN膜からなるハードマスク膜3を成膜した。XPSで測定したこの膜の膜組成比は、Crが75原子%、Nが25原子%であった。そして、遮光膜2で行った加熱処理より低い温度（280）で熱処理を行い、ハードマスク膜3の応力調整を行った。

【0085】

以上の手順により、透光性基板1上に、遮光膜2およびハードマスク膜3が積層した構造を備えるマスクブランク100を製造した。

【0086】

[転写用マスクの製造]

次に、この実施例1のマスクブランク100を用い、以下の手順で実施例1の転写用マスク（バイナリマスク）200を製造した。

まず、実施例1のマスクブランク100（図6（a）参照）を準備し、ハードマスク膜3の表面に接して、電子線描画用化学増幅型レジストからなるレジスト膜を膜厚80nmで形成した。次に、このレジスト膜に対して、遮光膜2に形成すべき転写パターンを電子線描画し、所定の現像処理および洗浄処理を行い、レジストパターン4aを形成した（図6（b）参照）。なお、このとき、電子線描画したレジストパターン4aには、遮光膜2

に黒欠陥が形成されるように、本来形成されるべき遮光膜パターンのほかにプログラム欠陥を加えておいた。

【0087】

次に、レジストパターン4aをマスクとし、塩素と酸素との混合ガス（ガス流量比 $Cl_2 : O_2 = 4 : 1$ ）を用いたドライエッチングを行い、ハードマスク膜3にパターン（ハードマスクパターン3a）を形成した（図6（c）参照）。

【0088】

次に、レジストパターン4aを除去した（図6（d）参照）。続いて、ハードマスクパターン3aをマスクとし、フッ素系ガス（ SF_6 とHeの混合ガス）を用いたドライエッチングを行い、遮光膜2にパターン（遮光膜パターン2a）を形成した（図6（e）参照）。

10

【0089】

その後、硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸を含むクロムエッチング液を用いてハードマスクパターン3aを除去し、洗浄等の所定の処理を経て、転写用マスク200を得た（図6（f）参照）。

【0090】

製造した実施例1の転写用マスク200に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の遮光膜パターン2aに黒欠陥の存在が確認された。その黒欠陥部分に対してEB欠陥修正を行ったところ、透光性基板1に対する遮光膜パターン2aの修正レート比（透光性基板1の修正レートに対する遮光膜パターン2aの修正レート）が十分に高く、透光性基板1の表面へのエッチングを最小限にとどめることができた。

20

【0091】

次に、このEB欠陥修正後の実施例1の転写用マスク200に対し、AIMS193（Carl Zeiss社製）を用いて、波長193nmの露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、設計仕様を十分に満たしていた。また、EB欠陥修正を行った部分の転写像は、それ以外の領域の転写像に比べてそんな色のないものであった。この結果から、実施例1の転写用マスク200に対し、遮光膜パターン2aの黒欠陥部分に対してEB欠陥修正を行った場合に、透光性基板1の表面荒れの発生を抑制でき、かつ遮光膜パターン2aに自発性エッチングが発生することを抑制できるといえる。また、EB欠陥修正を行った後の実施例1の転写用マスク200を露光装置のマスクステージにセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写した場合でも、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンは高精度で形成できるといえる。このため、実施例1の転写用マスクの製造方法で製造された転写用マスク200は転写精度の高い転写用マスクとなるといえる。

30

【0092】

（実施例2）

〔マスクブランクの製造〕

実施例2のマスクブランクは、遮光膜を下記のようにした以外は、実施例1のマスクブランク100と同様の手順で製造された。

40

【0093】

実施例2の遮光膜の形成方法は以下の通りである。

枚葉式RFスパッタ装置内に透光性基板1を設置し、ケイ素（Si）ターゲットを用い、アルゴン（Ar）、窒素（ N_2 ）およびヘリウム（He）の混合ガス（流量比 $Ar : N_2 : He = 30 : 2.3 : 100$ ）をスパッタリングガスとし、RF電源による反応性スパッタリング（RFスパッタリング）により、透光性基板1上に、ケイ素および窒素からなる遮光膜2を41.5nmの厚さで形成した。また、スパッタリング時のRF電源の電力は1500Wとした。

【0094】

50

実施例 1 と同様に、この遮光膜 2 が形成された透光性基板 1 に対し加熱処理を行い、加熱処理後の遮光膜 2 の光学濃度 (OD) を測定したところ、その値は 2.58 であった。この結果から、実施例 2 のマスクブランクは、必要とされる遮光性能を有している。

【0095】

実施例 1 と同様に、別の透光性基板の主表面上に、上記の実施例 2 の遮光膜 2 と同じ成膜条件で別の遮光膜を形成し、さらに同じ条件で加熱処理を行った。次に、実施例 1 と同様の手順で、実施例 2 に係る加熱処理後の別の透光性基板の遮光膜に対して、X 線光電子分光分析を行った。さらに、取得した遮光膜の各深さの Si 2p ナロースペクトルのうち、遮光膜の内部領域に該当する所定深さにおける Si 2p ナロースペクトルを基に、実施例 1 と同様の手順によって、Si-Si 結合、Si_aN_b 結合および Si₃N₄ 結合の存在数の比率を算出した。その結果、Si-Si 結合の存在数の比率が 0.898、Si_aN_b 結合の存在数の比率が 0.102、Si₃N₄ 結合の存在数の比率が 0.000 であった。すなわち、Si₃N₄ 結合の存在数を、Si₃N₄ 結合、Si_aN_b 結合および Si-Si 結合の合計存在数で除した比率が 0.04 以下という条件と、Si_aN_b 結合の存在数を、Si₃N₄ 結合、Si_aN_b 結合および Si-Si 結合の合計存在数で除した比率が 0.1 以上という条件のいずれをも満たすものであった (前者の条件は 0.000 で満たし、後者の条件は 0.102 で満たす)。

【0096】

また、実施例 1 と同様に、実施例 2 において取得した遮光膜の各深さの Si 2p ナロースペクトルのうち、遮光膜の内部領域に該当する上記の所定深さ以外の深さの各 Si 2p ナロースペクトルに対して、同様の手順で Si-Si 結合、Si_aN_b 結合および Si₃N₄ 結合の存在数の比率を算出した。いずれの内部領域の深さの Si-Si 結合、Si_aN_b 結合および Si₃N₄ 結合の存在数の比率においても、上記の所定深さの Si-Si 結合、Si_aN_b 結合および Si₃N₄ 結合の存在数の比率と同様の傾向を有していた。また、いずれも、上述した存在数の比率に関する 2 つの条件を満たすものであった。

その後、実施例 1 と同様の手順で、透光性基板 1 上に、遮光膜 2 およびハードマスク膜 3 が積層した構造を備えるマスクブランク 100 を製造した。

【0097】

[転写用マスクの製造]

次に、この実施例 2 のマスクブランクを用い、実施例 1 と同様の手順で、実施例 2 の転写用マスク (バイナリマスク) を製造した。

製造した実施例 1 の転写用マスク 200 に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の遮光膜パターン 2a に黒欠陥の存在が確認された。その黒欠陥部分に対して EB 欠陥修正を行ったところ、透光性基板 1 に対する遮光膜パターン 2a の修正レート比が十分に高く、透光性基板 1 の表面へのエッチングを最小限にとどめることができた。

【0098】

この EB 欠陥修正後の実施例 2 の転写用マスク 200 に対し、AIMS193 (Carl Zeiss 社製) を用いて、波長 193 nm の露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、設計仕様を十分に満たしていた。また、EB 欠陥修正を行った部分の転写像は、それ以外の領域の転写像に比べてそん色のないものであった。この結果から、実施例 2 の転写用マスク 200 に対し、遮光膜パターン 2a の黒欠陥部分に対して EB 欠陥修正を行った場合に、透光性基板 1 の表面荒れの発生を抑制でき、かつ遮光膜パターン 2a に自発性エッチングが発生することを抑制できるといえる。また、EB 欠陥修正を行った後の実施例 2 の転写用マスク 200 を露光装置のマスクステージにセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写した場合でも、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンは高精度で形成できるといえる。このため、実施例 2 の転写用マスクの製造方法で製造された転写用マスク 200 は転写精度の高い転写用マスクとなるといえる。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 9 】

(実施例 3)

[マスクブランクの製造]

実施例 3 のマスクブランクは、遮光膜を下記のようにした以外は、実施例 1 のマスクブランク 1 0 0 と同様の手順で製造された。

【 0 1 0 0 】

実施例 3 の遮光膜の形成方法は以下の通りである。

枚葉式 R F スパッタ装置内に透光性基板 1 を設置し、ケイ素 (S i) ターゲットを用い、アルゴン (A r) 、窒素 (N ₂) およびヘリウム (H e) の混合ガス (流量比 A r : N ₂ : H e = 3 0 : 5 . 8 : 1 0 0) をスパッタリングガスとし、R F 電源による反応性スパッタリング (R F スパッタリング) により、透光性基板 1 上に、ケイ素および窒素からなる遮光膜 2 を 5 2 . 4 n m の厚さで形成した。また、スパッタリング時の R F 電源の電力は 1 5 0 0 W とした。

10

【 0 1 0 1 】

実施例 1 と同様に、この遮光膜 2 が形成された透光性基板 1 に対し加熱処理を行い、加熱処理後の遮光膜 2 の光学濃度 (O D) を測定したところ、その値は 3 . 0 5 であった。この結果から、実施例 3 のマスクブランクは、必要とされる高い遮光性能を有している。

【 0 1 0 2 】

実施例 1 と同様に、別の透光性基板の主表面上に、上記の実施例 3 の遮光膜 2 と同じ成膜条件で別の遮光膜を形成し、さらに同じ条件で加熱処理を行った。次に、実施例 1 と同様の手順で、実施例 3 に係る加熱処理後の別の透光性基板の遮光膜に対して、X 線光電子分光分析を行った。さらに、取得した遮光膜の各深さの S i 2 p ナロースペクトルのうち、遮光膜の内部領域に該当する所定深さにおける S i 2 p ナロースペクトル (図 2 参照) を基に、実施例 1 と同様の手順によって、S i - S i 結合、S i _a N _b 結合および S i ₃ N ₄ 結合の存在数の比率を算出した。その結果、S i - S i 結合の存在数の比率が 0 . 6 0 5 、S i _a N _b 結合の存在数の比率が 0 . 3 7 3 、S i ₃ N ₄ 結合の存在数の比率が 0 . 0 2 2 であった。すなわち、S i ₃ N ₄ 結合の存在数を、S i ₃ N ₄ 結合、S i _a N _b 結合および S i - S i 結合の合計存在数で除した比率が 0 . 0 4 以下という条件と、S i _a N _b 結合の存在数を、S i ₃ N ₄ 結合、S i _a N _b 結合および S i - S i 結合の合計存在数で除した比率が 0 . 1 以上という条件のいずれをも満たすものであった (前者の条件は 0 . 0 2 2 で満たし、後者の条件は 0 . 3 7 3 で満たす) 。

20

30

【 0 1 0 3 】

また、実施例 1 と同様に、実施例 3 において取得した遮光膜の各深さの S i 2 p ナロースペクトルのうち、遮光膜の内部領域に該当する上記の所定深さ以外の深さの各 S i 2 p ナロースペクトルに対して、同様の手順で S i - S i 結合、S i _a N _b 結合および S i ₃ N ₄ 結合の存在数の比率を算出した。いずれの内部領域の深さの S i - S i 結合、S i _a N _b 結合および S i ₃ N ₄ 結合の存在数の比率においても、上記の所定深さの S i - S i 結合、S i _a N _b 結合および S i ₃ N ₄ 結合の存在数の比率と同様の傾向を有していた。また、いずれも、上述した存在数の比率に関する 2 つの条件を満たすものであった。

その後、実施例 1 と同様の手順で、透光性基板 1 上に、遮光膜 2 およびハードマスク膜 3 が積層した構造を備えるマスクブランク 1 0 0 を製造した。

40

【 0 1 0 4 】

[転写用マスクの製造]

次に、この実施例 3 のマスクブランクを用い、実施例 1 と同様の手順で、実施例 3 の転写用マスク (バイナリマスク) を製造した。

製造した実施例 3 の転写用マスク 2 0 0 に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の遮光膜パターン 2 a に黒欠陥の存在が確認された。その黒欠陥部分に対して E B 欠陥修正を行ったところ、透光性基板 1 に対する遮光膜パターン 2 a の修正レート比が十分に高く、透光性基板 1 の表面へのエッチングを最小限にとどめることができた。

50

【0105】

このEB欠陥修正後の実施例3の転写用マスク200に対し、AIMS193(Carl Zeiss社製)を用いて、波長193nmの露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、設計仕様を十分に満たしていた。また、EB欠陥修正を行った部分の転写像は、それ以外の領域の転写像に比べてそんな色のないものであった。この結果から、実施例3の転写用マスク200に対し、遮光膜パターン2aの黒欠陥部分に対してEB欠陥修正を行った場合に、透光性基板1の表面荒れの発生を抑制でき、かつ遮光膜パターン2aに自発性エッチングが発生することを抑制できるといえる。また、EB欠陥修正を行った後の実施例3の転写用マスク200を露光装置のマスクステージにセ

10

【0106】

(実施例4)

[マスクブランクの製造]

実施例4のマスクブランクは、遮光膜を下記のようにした以外は、実施例1のマスクブランク100と同様の手順で製造された。

【0107】

実施例4の遮光膜の形成方法は以下の通りである。

枚葉式RFスパッタ装置内に透光性基板1を設置し、ケイ素(Si)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)、窒素(N₂)およびヘリウム(He)の混合ガス(流量比 Ar : N₂ : He = 30 : 6.6 : 100)をスパッタリングガスとし、RF電源による反応性スパッタリング(RFスパッタリング)により、透光性基板1上に、ケイ素および窒素からなる遮光膜2を45.1nmの厚さで形成した。また、スパッタリング時のRF電源の電力は1500Wとした。

20

【0108】

実施例1と同様に、この遮光膜2が形成された透光性基板1に対し加熱処理を行い、加熱処理後の遮光膜2の光学濃度(OD)を測定したところ、その値は2.54であった。この結果から、実施例4のマスクブランクは、必要とされる遮光性能を有している。

30

【0109】

実施例1と同様に、別の透光性基板の主表面上に、上記の実施例4の遮光膜2と同じ成膜条件で別の遮光膜を形成し、さらに同じ条件で加熱処理を行った。次に、実施例1と同様の手順で、実施例4に係る加熱処理後の別の透光性基板の遮光膜に対して、X線光電子分光分析を行った。さらに、取得した遮光膜の各深さのSi2pナロースペクトルのうち、遮光膜の内部領域に該当する所定深さにおけるSi2pナロースペクトルを基に、実施例1と同様の手順によって、Si-Si結合、Si_aN_b結合およびSi₃N₄結合の存在数の比率を算出した。その結果、Si-Si結合の存在数の比率が0.584、Si_aN_b結合の存在数の比率が0.376、Si₃N₄結合の存在数の比率が0.040であ

40

【0110】

また、実施例1と同様に、実施例4において取得した遮光膜の各深さのSi2pナロースペクトルのうち、遮光膜の内部領域に該当する上記の所定深さ以外の深さの各Si2pナロースペクトルに対して、同様の手順でSi-Si結合、Si_aN_b結合およびSi₃N₄結合の存在数の比率を算出した。いずれの内部領域の深さのSi-Si結合、Si_a

50

N_b 結合および Si_3N_4 結合の存在数の比率においても、上記の所定深さの $Si-Si$ 結合、 Si_aN_b 結合および Si_3N_4 結合の存在数の比率と同様の傾向を有していた。
また、いずれも、上述した存在数の比率に関する 2 つの条件を満たすものであった。

その後、実施例 1 と同様の手順で、透光性基板 1 上に、遮光膜 2 およびハードマスク膜 3 が積層した構造を備えるマスクブランク 100 を製造した。

【0111】

[転写用マスクの製造]

次に、この実施例 4 のマスクブランクを用い、実施例 1 と同様の手順で、実施例 4 の転写用マスク (バイナリマスク) を製造した。

製造した実施例 1 の転写用マスク 200 に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の遮光膜パターン 2a に黒欠陥の存在が確認された。その黒欠陥部分に対して EB 欠陥修正を行ったところ、透光性基板 1 に対する遮光膜パターン 2a の修正レート比が十分に高く、透光性基板 1 の表面へのエッチングを最小限にとどめることができた。

【0112】

この EB 欠陥修正後の実施例 4 の転写用マスク 200 に対し、AIMS193 (Carl Zeiss 社製) を用いて、波長 193 nm の露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、設計仕様を十分に満たしていた。また、EB 欠陥修正を行った部分の転写像は、それ以外の領域の転写像に比べてそんな色のないものであった。この結果から、実施例 4 の転写用マスク 200 に対し、遮光膜パターン 2a の黒欠陥部分に対して EB 欠陥修正を行った場合に、透光性基板 1 の表面荒れの発生を抑制でき、かつ遮光膜パターン 2a に自発性エッチングが発生することを抑制できるといえる。また、EB 欠陥修正を行った後の実施例 4 の転写用マスク 200 を露光装置のマスクステージにセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写した場合でも、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンは高精度で形成できるといえる。このため、実施例 4 の転写用マスクの製造方法で製造された転写用マスク 200 は転写精度の高い転写用マスクとなるといえる。

【0113】

(実施例 5)

[マスクブランクの製造]

実施例 5 のマスクブランクは、遮光膜を下記のようにした以外は、実施例 1 のマスクブランク 100 と同様の手順で製造された。

【0114】

実施例 5 の遮光膜の形成方法は以下の通りである。

枚葉式 RF スパッタ装置内に透光性基板 1 を設置し、ケイ素 (Si) ターゲットを用い、アルゴン (Ar)、窒素 (N_2) およびヘリウム (He) の混合ガス (流量比 $Ar : N_2 : He = 30 : 7.0 : 100$) をスパッタリングガスとし、RF 電源による反応性スパッタリング (RF スパッタリング) により、透光性基板 1 上に、ケイ素および窒素からなる遮光膜 2 を 52.1 nm の厚さで形成した。また、スパッタリング時の RF 電源の電力は 1500 W とした。ここで、実施例 5 における枚葉式 RF スパッタ装置は、実施例 1 ~ 4 で用いたものと同じ設計仕様ではあるが、実施例 1 ~ 4 とは別の枚葉式 RF スパッタ装置である。

【0115】

実施例 1 と同様に、この遮光膜 2 が形成された透光性基板 1 に対し加熱処理を行い、加熱処理後の遮光膜 2 の光学濃度 (OD) を測定したところ、その値は 3.04 であった。この結果から、実施例 5 のマスクブランクは、必要とされる高い遮光性能を有している。

【0116】

実施例 1 と同様に、別の透光性基板の主表面上に、上記の実施例 5 の遮光膜 2 と同じ成膜条件で別の遮光膜を形成し、さらに同じ条件で加熱処理を行った。次に、実施例 1 と同

様の手順で、実施例 5 に係る加熱処理後の別の透光性基板の遮光膜に対して、X 線光電子分光分析を行った。さらに、取得した遮光膜の各深さの Si 2 p ナロースペクトルのうち、遮光膜の内部領域に該当する所定深さにおける Si 2 p ナロースペクトル（図 3 参照）を基に、実施例 1 と同様の手順によって、Si - Si 結合、Si_aN_b 結合および Si₃N₄ 結合の存在数の比率を算出した。その結果、Si - Si 結合の存在数の比率が 0.700、Si_aN_b 結合の存在数の比率が 0.284、Si₃N₄ 結合の存在数の比率が 0.016 であった。すなわち、Si₃N₄ 結合の存在数を、Si₃N₄ 結合、Si_aN_b 結合および Si - Si 結合の合計存在数で除した比率が 0.04 以下という条件と、Si_aN_b 結合の存在数を、Si₃N₄ 結合、Si_aN_b 結合および Si - Si 結合の合計存在数で除した比率が 0.1 以上という条件のいずれをも満たすものであった（前者の条件は 0.016 で満たし、後者の条件は 0.284 で満たす）。

10

【0117】

また、実施例 1 と同様に、実施例 5 において取得した遮光膜の各深さの Si 2 p ナロースペクトルのうち、遮光膜の内部領域に該当する上記の所定深さ以外の深さの各 Si 2 p ナロースペクトルに対して、同様の手順で Si - Si 結合、Si_aN_b 結合および Si₃N₄ 結合の存在数の比率を算出した。いずれの内部領域の深さの Si - Si 結合、Si_aN_b 結合および Si₃N₄ 結合の存在数の比率においても、上記の所定深さの Si - Si 結合、Si_aN_b 結合および Si₃N₄ 結合の存在数の比率と同様の傾向を有していた。また、いずれも、上述した存在数の比率に関する 2 つの条件を満たすものであった。

その後、実施例 1 と同様の手順で、透光性基板 1 上に、遮光膜 2 およびハードマスク膜 3 が積層した構造を備えるマスクブランク 100 を製造した。

20

【0118】

[転写用マスクの製造]

次に、この実施例 5 のマスクブランクを用い、実施例 1 と同様の手順で、実施例 5 の転写用マスク（バイナリマスク）を製造した。

製造した実施例 5 の転写用マスク 200 に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の遮光膜パターン 2 a に黒欠陥の存在が確認された。その黒欠陥部分に対して E B 欠陥修正を行ったところ、透光性基板 1 に対する遮光膜パターン 2 a の修正レート比が十分に高く、透光性基板 1 の表面へのエッチングを最小限にとどめることができた。

30

【0119】

この E B 欠陥修正後の実施例 5 の転写用マスク 200 に対し、A I M S 1 9 3（Carl Zeiss 社製）を用いて、波長 193 nm の露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、設計仕様を十分に満たしていた。また、E B 欠陥修正を行った部分の転写像は、それ以外の領域の転写像に比べてそん色のないものであった。この結果から、実施例 5 の転写用マスク 200 に対し、遮光膜パターン 2 a の黒欠陥部分に対して E B 欠陥修正を行った場合に、透光性基板 1 の表面荒れの発生を抑制でき、かつ遮光膜パターン 2 a に自発性エッチングが発生することを抑制できるといえる。また、E B 欠陥修正を行った後の実施例 5 の転写用マスク 200 を露光装置のマスクステージにセ

40

【0120】

（比較例 1）

[マスクブランクの製造]

比較例 1 のマスクブランクは、遮光膜を下記のようにした以外は、実施例 1 のマスクブランク 100 と同様の手順で製造された。

【0121】

50

比較例 1 の遮光膜の形成方法は以下の通りである。

枚葉式 R F スパッタ装置内に透光性基板を設置し、ケイ素 (S i) ターゲットを用い、アルゴン (A r) 、窒素 (N ₂) およびヘリウム (H e) の混合ガス (流量比 A r : N ₂ : H e = 3 0 : 7 . 0 : 1 0 0) をスパッタリングガスとし、R F 電源による反応性スパッタリング (R F スパッタリング) により、透光性基板上に、ケイ素および窒素からなる遮光膜を 5 2 . 8 n m の厚さで形成した。また、スパッタリング時の R F 電源の電力は 1 5 0 0 W とした。このように、実施例 5 と同じガス流量、スパッタリングの出力で比較例 1 の遮光膜を形成した。比較例 1 における枚葉式 R F スパッタ装置は、実施例 1 ~ 4 で用いたものと同じ枚葉式 R F スパッタ装置である。

【 0 1 2 2 】

実施例 1 と同様に、この遮光膜が形成された透光性基板に対し加熱処理を行い、加熱処理後の遮光膜の光学濃度 (O D) を測定したところ、その値は 2 . 9 8 であった。この結果から、比較例 1 のマスクブランクは、必要とされる遮光性能を有している。

【 0 1 2 3 】

実施例 1 と同様に、別の透光性基板の主表面上に、上記の比較例 1 の遮光膜と同じ成膜条件で別の遮光膜を形成し、さらに同じ条件で加熱処理を行った。次に、実施例 1 と同様の手順で、比較例 1 に係る加熱処理後の別の透光性基板の遮光膜に対して、X 線光電子分光分析を行った。さらに、取得した遮光膜の各深さの S i 2 p ナロースペクトルのうち、遮光膜の内部領域に該当する所定深さにおける S i 2 p ナロースペクトル (図 4 参照) を基に、実施例 1 と同様の手順によって、S i - S i 結合、S i _a N _b 結合および S i ₃ N ₄ 結合の存在数の比率を算出した。その結果、S i - S i 結合の存在数の比率が 0 . 5 7 4、S i _a N _b 結合の存在数の比率が 0 . 3 8 2、S i ₃ N ₄ 結合の存在数の比率が 0 . 0 4 4 であった。すなわち、S i _a N _b 結合の存在数を、S i ₃ N ₄ 結合、S i _a N _b 結合および S i - S i 結合の合計存在数で除した比率が 0 . 1 以上という条件は満たすものの、S i ₃ N ₄ 結合の存在数を、S i ₃ N ₄ 結合、S i _a N _b 結合および S i - S i 結合の合計存在数で除した比率が 0 . 0 4 以下という条件を満たすものではなかった (前者の条件は 0 . 3 8 2 で満たすものの、後者の条件は 0 . 0 4 4 で満たさなかった) 。

【 0 1 2 4 】

また、実施例 1 と同様に、この比較例 1 において取得した遮光膜の各深さの S i 2 p ナロースペクトルのうち、遮光膜の内部領域に該当する上記の所定深さ以外の深さの各 S i 2 p ナロースペクトルに対して、同様の手順で S i - S i 結合、S i _a N _b 結合および S i ₃ N ₄ 結合の存在数の比率を算出した。いずれの内部領域の深さの S i - S i 結合、S i _a N _b 結合および S i ₃ N ₄ 結合の存在数の比率においても、上記の所定深さの S i - S i 結合、S i _a N _b 結合および S i ₃ N ₄ 結合の存在数の比率と同様の傾向を有していた。また、いずれも、S i ₃ N ₄ 結合の存在数を、S i ₃ N ₄ 結合、S i _a N _b 結合および S i - S i 結合の合計存在数で除した比率が 0 . 0 4 以下という条件を満たしてはいなかった。

【 0 1 2 5 】

これらの X 線光電子分光分析の結果から、この遮光膜の内部領域の平均の組成は、S i : N : O = 6 8 . 2 : 2 8 . 8 : 3 . 0 (原子 % 比) であることがわかった。

その後、実施例 1 と同様の手順で、透光性基板上に、遮光膜およびハードマスク膜が積層した構造を備えるマスクブランクを製造した。

【 0 1 2 6 】

[転写用マスクの製造]

次に、この比較例 1 のマスクブランクを用い、実施例 1 と同様の手順で、比較例 1 の転写用マスク (バイナリマスク) を製造した。

製造した比較例 1 の転写用マスクに対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の遮光膜パターンに黒欠陥の存在が確認された。その黒欠陥部分に対して E B 欠陥修正を行ったところ、透光性基板に対する遮光膜パターンの修正レート比が低く、透光性基板の表面へのエッチング (表面荒れ)

10

20

30

40

50

が進んでいた。

【 0 1 2 7 】

この E B 欠陥修正後の比較例 1 の転写用マスクに対し、A I M S 1 9 3 (C a r l Z e i s s 社製) を用いて、波長 1 9 3 n m の露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、E B 欠陥修正を行った部分以外でも、遮光膜にパターンを形成するときのドライエッチングでのエッチングレートの遅さに起因すると見られる遮光膜パターンの C D の低下が発生していた。さらに、E B 欠陥修正を行った部分の転写像は、透光性基板の表面荒れの影響等に起因して転写不良が発生するレベルのものであった。この結果から、E B 欠陥修正を行った後の比較例 1 の転写用マスクを露光装置のマスクステージにセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写した場合、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンには、回路パターンの断線や短絡が発生することが予想される。

10

【 0 1 2 8 】

(比較例 2)

[マスクブランクの製造]

比較例 2 のマスクブランクは、遮光膜を下記のようにした以外は、実施例 1 のマスクブランク 1 0 0 と同様の手順で製造された。

【 0 1 2 9 】

比較例 2 の遮光膜の形成方法は以下の通りである。

20

枚葉式 R F スパッタ装置内に透光性基板を設置し、ケイ素 (S i) ターゲットを用い、アルゴン (A r) 、窒素 (N ₂) およびヘリウム (H e) の混合ガス (流量比 A r : N ₂ : H e = 3 0 : 2 . 0 : 1 0 0) をスパッタリングガスとし、R F 電源による反応性スパッタリング (R F スパッタリング) により、透光性基板上に、ケイ素および窒素からなる遮光膜を 4 8 . 0 n m の厚さで形成した。また、スパッタリング時の R F 電源の電力は 1 5 0 0 W とした。このように、比較例 2 における枚葉式 R F スパッタ装置は、実施例 1 ~ 4 、比較例 1 で用いたものと同じ枚葉式 R F スパッタ装置である。

【 0 1 3 0 】

実施例 1 と同様に、この遮光膜が形成された透光性基板に対し加熱処理を行い、加熱処理後の遮光膜の光学濃度 (O D) を測定したところ、その値は 3 . 0 4 であった。この結果から、比較例 2 のマスクブランクは、必要とされる高い遮光性能を有している。

30

【 0 1 3 1 】

実施例 1 と同様に、別の透光性基板の主表面上に、上記の比較例 2 の遮光膜と同じ成膜条件で別の遮光膜を形成し、さらに同じ条件で加熱処理を行った。次に、実施例 1 と同様の手順で、比較例 2 に係る加熱処理後の別の透光性基板の遮光膜に対して、X 線光電子分光分析を行った。さらに、取得した遮光膜の各深さの S i 2 p ナロースペクトルのうち、遮光膜の内部領域に該当する所定深さにおける S i 2 p ナロースペクトルを基に、実施例 1 と同様の手順によって、S i - S i 結合、S i _a N _b 結合および S i ₃ N ₄ 結合の存在数の比率を算出した。その結果、S i - S i 結合の存在数の比率が 0 . 9 7 8 、S i _a N _b 結合の存在数の比率が 0 . 0 2 2 、S i ₃ N ₄ 結合の存在数の比率が 0 . 0 0 0 であった。すなわち、S i ₃ N ₄ 結合の存在数を、S i ₃ N ₄ 結合、S i _a N _b 結合および S i - S i 結合の合計存在数で除した比率が 0 . 0 4 以下という条件は満たすものの、S i _a N _b 結合の存在数を、S i ₃ N ₄ 結合、S i _a N _b 結合および S i - S i 結合の合計存在数で除した比率が 0 . 1 以上という条件を満たすものではなかった (前者の条件は 0 . 0 0 0 で満たすものの、後者の条件は 0 . 0 2 2 で満たさなかった) 。

40

【 0 1 3 2 】

また、実施例 1 と同様に、この比較例 2 において取得した遮光膜の各深さの S i 2 p ナロースペクトルのうち、遮光膜の内部領域に該当する上記の所定深さ以外の深さの各 S i 2 p ナロースペクトルに対して、同様の手順で S i - S i 結合、S i _a N _b 結合および S i ₃ N ₄ 結合の存在数の比率を算出した。いずれの内部領域の深さの S i - S i 結合、S

50

$i_a N_b$ 結合および $S i_3 N_4$ 結合の存在数の比率においても、上記の所定深さの $S i - S i$ 結合、 $S i_a N_b$ 結合および $S i_3 N_4$ 結合の存在数の比率と同様の傾向を有していた。また、いずれの箇所においても、 $S i_a N_b$ 結合の存在数を、 $S i_3 N_4$ 結合、 $S i_a N_b$ 結合および $S i - S i$ 結合の合計存在数で除した比率が 0.1 以上という条件を満たすものではなかった。

その後、実施例 1 と同様の手順で、透光性基板上に、遮光膜およびハードマスク膜が積層した構造を備えるマスクブランクを製造した。

【0133】

[転写用マスクの製造]

次に、この比較例 2 のマスクブランクを用い、実施例 1 と同様の手順で、比較例 2 の転写用マスク（バイナリマスク）を製造した。

10

製造した比較例 2 の転写用マスクに対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の遮光膜パターンに黒欠陥の存在が確認された。その黒欠陥部分に対して E B 欠陥修正を行ったところ、修正レートが速すぎてアンダーカットが発生していた。さらに、黒欠陥部分の周囲の遮光膜パターンの側壁が E B 欠陥修正時に供給される非励起状態の $X e F_2$ ガスが接触することによってエッチングされる現象、すなわち自発性エッチングが進んでいた。

【0134】

この E B 欠陥修正後の比較例 2 の転写用マスクに対し、A I M S 193 (C a r l Z e i s s 社製)を用いて、波長 193 nm の露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したときにおける転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、E B 欠陥修正を行った部分での透光性基板 1 の表面荒れは発生していなかった。しかし、E B 欠陥修正を行った部分の周囲の転写像は、自発性エッチングの影響等に起因して転写不良が発生するレベルのものであった。この結果から、E B 欠陥修正を行った後の比較例 2 の位相シフトマスクを露光装置のマスクステージにセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写した場合、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンには、回路パターンの断線や短絡が発生することが予想される。

20

【符号の説明】

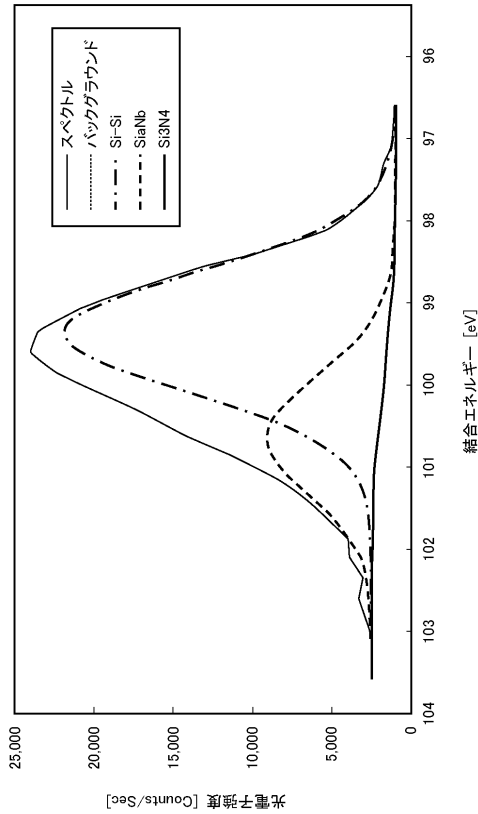
【0135】

30

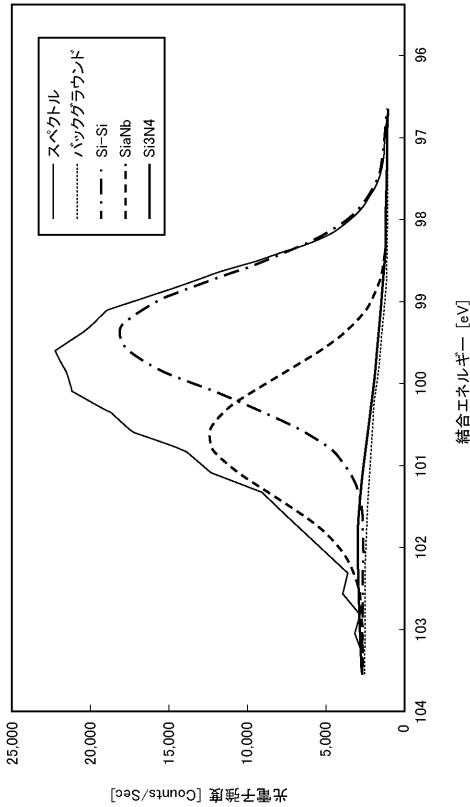
- 1 透光性基板
- 2 遮光膜
- 2 a 遮光膜パターン
- 2 1 基板近傍領域
- 2 2 内部領域
- 2 3 表層領域
- 3 ハードマスク膜
- 3 a ハードマスクパターン
- 4 a レジストパターン
- 1 0 0 マスクブランク
- 2 0 0 転写用マスク（バイナリマスク）

40

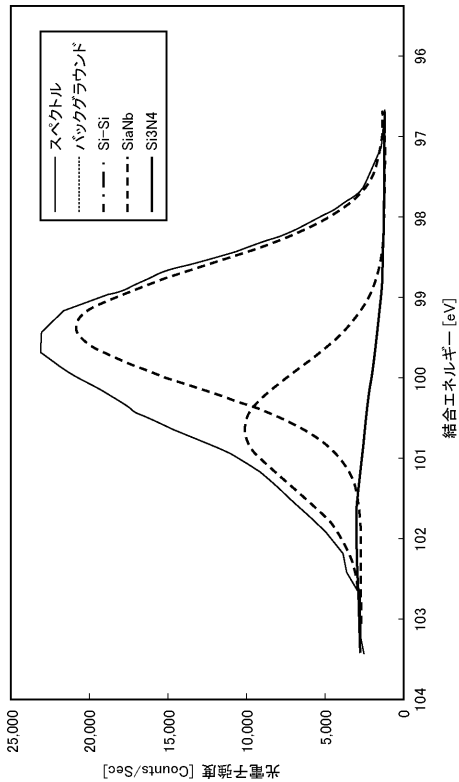
【図 1】



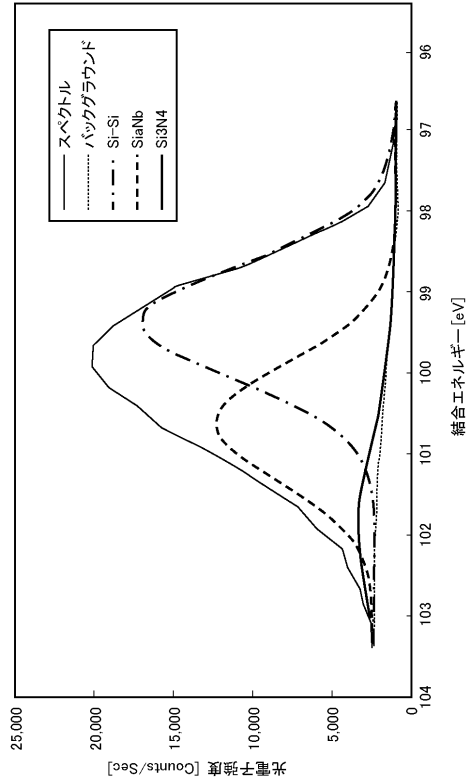
【図 2】



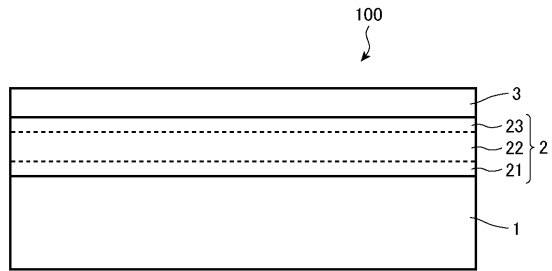
【図 3】



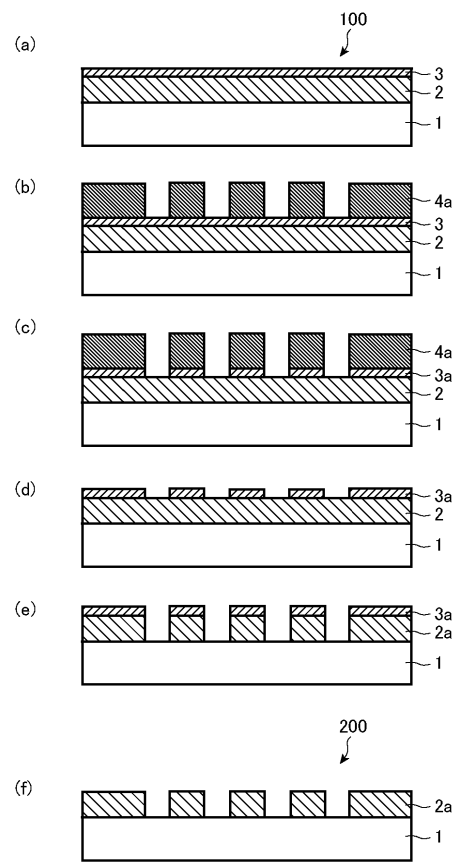
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(74)代理人 100098268

弁理士 永田 豊

(74)代理人 100130384

弁理士 大島 孝文

(74)代理人 100150865

弁理士 太田 司

(72)発明者 橋本 雅広

東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 HOYA株式会社内

(72)発明者 内田 真理子

シンガポール共和国 528603 クレセント インダストリアル タンピネス10 ホーヤ
エレクトロニクス シンガポール プライベート リミテッド内

審査官 今井 彰

(56)参考文献 特開2009-122566(JP,A)

特開2004-109592(JP,A)

特開平09-203710(JP,A)

特開平07-134392(JP,A)

特開2015-096973(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 1/00 - 1/86