

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6523873号
(P6523873)

(45) 発行日 令和1年6月5日 (2019. 6. 5)

(24) 登録日 令和1年5月10日 (2019. 5. 10)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 1/68 (2012. 01)

G O 3 F 1/54 (2012. 01)

G O 3 F 1/26 (2012. 01)

G O 3 F 1/68

G O 3 F 1/54

G O 3 F 1/26

請求項の数 11 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2015-167664 (P2015-167664)	(73) 特許権者	000113263
(22) 出願日	平成27年8月27日 (2015. 8. 27)		H O Y A 株式会社
(65) 公開番号	特開2017-44892 (P2017-44892A)		東京都新宿区西新宿六丁目 1 〇 番 1 号
(43) 公開日	平成29年3月2日 (2017. 3. 2)	(74) 代理人	110000925
審査請求日	平成30年4月12日 (2018. 4. 12)		特許業務法人信友国際特許事務所
		(72) 発明者	福井 亨
			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	田口 孝明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マスクブランクの製造方法、転写用マスクの製造方法、およびマスクブランク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、パターニング材料膜と、ケイ素を含有するハードマスク膜とをこの順に成膜する成膜工程と、

有機ケイ素化合物を用いた処理により、前記ハードマスク膜の表面のシラノール基を化学修飾基で修飾する改質処理工程と、

前記改質処理された前記ハードマスク膜上にレジスト膜を形成する工程とを有し、

前記改質処理は、室温 2 3 における前記ハードマスク膜の表面の水接触角が 4 0 ° 以上 5 5 ° 以下の範囲となるように行う

マスクブランクの製造方法。

【請求項 2】

前記成膜工程では、前記パターニング材料膜として、クロムを含有する材料膜を成膜する

ことを特徴とする請求項 1 記載のマスクブランクの製造方法。

【請求項 3】

前記有機ケイ素化合物は、アミノ基を有している

ことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のマスクブランクの製造方法。

【請求項 4】

前記有機ケイ素化合物は、ヘキサメチルジシラザンである

ことを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のマスクブランクの製造方法。

【請求項 5】

前記ハードマスク膜の膜厚は、1.5 nm以上15 nm未満である
ことを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れかに記載のマスクブランクの製造方法。

【請求項 6】

前記ハードマスク膜は、酸素および窒素のうちの少なくとも一方とケイ素とからなる
ことを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れかに記載のマスクブランクの製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 の何れかに記載のマスクブランクの製造方法によって製造されたマスクブランクを用いる転写用マスクの製造方法であって、

リソグラフィ法により前記レジスト膜にレジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターンをマスクとし、フッ素系ガスを用いたドライエッチングにより、
前記ハードマスク膜をパターニングする工程と、

前記パターニングされたハードマスク膜をマスクとして前記パターニング材料膜をエッチングすることにより、当該パターニング材料膜をパターニングする工程とを有する
転写用マスクの製造方法。

【請求項 8】

前記成膜工程では、前記パターニング材料膜として、クロムを含有する材料膜を成膜し

、
前記パターニング材料膜をパターニングする工程では、前記ハードマスク膜をマスクとし、塩素系ガスを用いたドライエッチングより、前記クロムを含有する材料膜をパターニングする

ことを特徴とする請求項 7 記載の転写用マスクの製造方法。

【請求項 9】

基板上に、パターニング材料膜と、ケイ素を含有するハードマスク膜とがこの順で成膜されたマスクブランクであって、

前記ハードマスク膜は、有機ケイ素化合物を用いた処理によって、表面のシラノール基が化学修飾基で修飾されており、修飾された表面の室温 23 °における水接触角が 40 °以上 55 °以下である

ことを特徴とするマスクブランク。

【請求項 10】

前記有機ケイ素化合物は、アミノ基を有している

ことを特徴とする請求項 9 記載のマスクブランク。

【請求項 11】

前記有機ケイ素化合物は、ヘキサメチルジシラザンである

ことを特徴とする請求項 9 または 10 記載のマスクブランク。

【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、転写用マスクの製造方法、およびマスクブランクに関する。

【背景技術】

【0002】

マスクブランクにおいて基板上に設けられた薄膜の中には、その最表面にケイ素化合物からなるハードマスク膜を有するものがある。ケイ素化合物からなる薄膜は、塩素系ガスに対するドライエッチング耐性に優れることから、遮光膜として用いられるクロム系薄膜等を塩素系ガスでドライエッチングする場合のマスクパターンとして有用である。また、厚さ 5 nm 以下のきわめて薄膜であってもマスクとして機能を果たすことから、ハードマスク膜をエッチングする際にマスクとして用いるレジスト膜を薄膜化することができる。これにより、基板上の薄膜に対して、100 nm 以下の寸法の微細パターンを転写することが可能となる。

【 0 0 0 3 】

ここで、ケイ素系化合物からなるハードマスク膜の表面は極性表面であり、極性の低い有機化合物からなるレジスト膜に対する密着性が十分ではない。このため、例えば線幅 50 nm 以下の微細パターンの形成においては、リソグラフィーによってレジスト膜に形成したレジストパターンのパターン倒れが発生する。そこでマスクブランクの製造工程においては、薄膜の上部にレジスト膜を形成する前に、ハードマスク膜の表面に対して密着性改善のための表面改質処理が行われている。この表面改質処理においては、例えばハードマスク膜に対して例えば窒素ガスを用いて蒸散させた H M D S (ヘキサメチルジシラザン) を接触させ、ハードマスク膜の表面にごく薄い疎水性表面層を形成する(例えば下記特許文献 1 参照)。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 4 - 5 9 5 7 5 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

ところで、マスクブランクを用いた転写用マスクの製造においては、レジスト膜のリソグラフィー処理によってレジストパターンを形成した後には、速やかに当該レジストパターンをマスクにして下層のハードマスク膜をエッチングすることが好ましい。これにより、レジストパターンに異物が付着することによる下層のエッチング形状の劣化が防止されるためである。

20

【 0 0 0 6 】

しかしながら、レジストパターン形成後、直ちに下層のハードマスク膜をエッチングした場合であっても、ハードマスクパターンに欠陥が発生する現象が生じた。

【 0 0 0 7 】

そこで本発明は、レジストパターン形成直後であってもケイ素系化合物を用いて構成されたハードマスク膜を高精度にパターニングすることが可能なマスクブランクの製造方法を提供すること、および形状精度の良好な微細パターンを有する転写用マスクの製造方法を提供することを目的とする。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

< 構成 1 >

基板上に、パターニング材料膜と、ケイ素を含有するハードマスク膜とをこの順に成膜する成膜工程と、

有機ケイ素化合物を用いた処理により、前記ハードマスク膜の表面のシラノール基を化学修飾基で修飾する改質処理工程と、

前記改質処理された前記ハードマスク膜上にレジスト膜を形成する工程とを有し、

前記改質処理は、室温 2 3 における前記ハードマスク膜の表面の水接触角が 4 0 ° 以上 5 5 ° 以下の範囲となるように行う

40

マスクブランクの製造方法。

【 0 0 0 9 】

< 構成 2 >

基板上に、パターニング材料膜と、ケイ素を含有するハードマスク膜とをこの順に成膜する成膜工程と、

有機ケイ素化合物を用いた処理により、前記ハードマスク膜の表面のシラノール基を化学修飾基で修飾する改質処理工程と、

前記改質処理された前記ハードマスク膜上にレジスト膜を形成する工程とを有し、

前記改質処理は、前記シラノール基の前記化学修飾基による被覆率が、飽和被覆率を 1 0 0 % とした場合に 4 5 % 以上 8 5 % 以下の範囲となるように処理を行う

50

マスクブランクの製造方法。

【 0 0 1 0 】

< 構成 3 >

前記成膜工程では、前記パターンニング材料膜として、クロムを含有する材料膜を成膜する

ことを特徴とする構成 1 または 2 記載のマスクブランクの製造方法。

【 0 0 1 1 】

< 構成 4 >

前記有機ケイ素化合物は、アミンを有している

ことを特徴とする構成 1 ~ 3 の何れかに記載のマスクブランクの製造方法。

10

【 0 0 1 2 】

< 構成 5 >

前記有機ケイ素化合物は、ヘキサメチルジシラザンである

ことを特徴とする構成 1 ~ 4 の何れかに記載のマスクブランクの製造方法。

【 0 0 1 3 】

< 構成 6 >

前記ハードマスク膜の膜厚は、1 . 5 n m 以上 1 5 n m 未満である

ことを特徴とする構成 1 ~ 5 の何れかに記載のマスクブランクの製造方法。

【 0 0 1 4 】

< 構成 7 >

前記ハードマスク膜は、酸素および窒素のうちの少なくとも一方とケイ素とからなる

ことを特徴とする構成 1 ~ 6 の何れかに記載のマスクブランクの製造方法。

20

【 0 0 1 5 】

< 構成 8 >

構成 1 ~ 7 の何れかに記載のマスクブランクの製造方法によって製造されたマスクブランクを用いる転写用マスクの製造方法であって、

リソグラフィー法により前記レジスト膜にレジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターンをマスクとし、フッ素系ガスを用いたドライエッチングにより、前記ハードマスク膜をパターンニングする工程と、

前記パターンニングされたハードマスク膜をマスクとして前記パターンニング材料膜をエッチングすることにより、当該パターンニング材料膜をパターンニングする工程とを有する

30

転写用マスクの製造方法。

【 0 0 1 6 】

< 構成 9 >

前記成膜工程では、前記パターンニング材料膜として、クロムを含有する材料膜を成膜し、

前記パターンニング材料膜をパターンニングする工程では、前記ハードマスク膜をマスクとし、塩素系ガスを用いたドライエッチングより、前記クロムを含有する材料膜をパターンニングする

ことを特徴とする構成 8 記載の転写用マスクの製造方法。

40

【 0 0 1 7 】

< 構成 1 0 >

基板上に、パターンニング材料膜と、ケイ素を含有するハードマスク膜とがこの順で成膜されたマスクブランクであって、

前記ハードマスク膜は、有機ケイ素化合物を用いた処理によって、表面のシラノール基が化学修飾基で修飾されており、修飾された表面の水接触角が 4 0 ° 以上 5 5 ° 未満である

ことを特徴とするマスクブランク。

【 0 0 1 8 】

< 構成 1 1 >

50

基板上に、パターンニング材料膜と、ケイ素を含有するハードマスク膜とがこの順で成膜されたマスクブランクであってり、

前記ハードマスク膜は、有機ケイ素化合物を用いた処理によって、表面のシラノール基が化学修飾基で修飾されており、修飾された表面の前記化学修飾基による被覆率が飽和被覆率を100%とした場合に45%以上85%以下である

ことを特徴とするマスクブランク。

【発明の効果】

【0019】

以上の構成を有する本発明の製造方法によれば、レジスト膜とケイ素系化合物を用いて構成されたハードマスク膜との密着性を確保しつつ、レジストパターン形成直後であってもハードマスク膜を高精度にパターンニングすることが可能なマスクブランクを得ることが可能である。またこの製造方法によって得られたマスクブランクを用いることにより、形状精度の良好な微細パターンを有する転写用マスクを得ることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の実施形態のマスクブランクの製造方法を示す断面工程図である。

【図2】本発明の転写用マスクの製造方法を示す製造工程図（その1）である。

【図3】本発明の転写用マスクの製造方法を示す製造工程図（その2）である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

発明者らは、ケイ素系化合物からなるハードマスク膜上にレジスト膜が設けられた構成のマスクブランクに関し、リソグラフィーの直後に直ちに下層のハードマスク膜をパターンエッチングしてハードマスクパターンを形成した場合に、ハードマスクパターンに生じる欠陥の発生原因について検討を行った。

【0022】

その結果、欠陥の形成分布と、リソグラフィー処理によるレジストパターン形成後に処理表面に残存している水滴の分布とが類似していることを突き止めた。そしてこのことから、レジストパターンをマスクにしてハードマスク膜をドライエッチングする際の減圧処理に伴う低温化の影響で、処理表面に残存している水滴が氷化し、その氷がマスクとなってハードマスク膜のエッチングを阻害していると推測した。詳しく説明すると、次のとおりである。

【0023】

すなわち、リソグラフィー処理によるレジストパターン形成においては、現像・リンス処理後に、処理表面をスピン乾燥する。この際、処理表面にはレジストパターンによる凹凸が形成されているため、微細な水滴がレジストパターン間に残存する。レジストパターン間には、表面改質処理によってごく薄い疎水性表面層が形成されたハードマスク膜の表面が露出した状態となっている。このため、レジストパターン間に残存する水滴は、ハードマスク膜に対して大きな接触角で盛り上がり、体積に対して表面積が小さい形状となっている。

【0024】

ここでリソグラフィー処理によるレジストパターン形成の直後、すなわちスピン乾燥の直後にドライエッチングのための減圧処理を施した場合、平らな形状に付着した水滴であれば、体積に対する表面積が大きいいため減圧環境下で容易に蒸発する。これに対して、大きな接触角で盛り上がった形状の水滴は、表面積が小さいために蒸発効率が悪く、減圧に伴うチャンバー内空間の温度低下と水滴表面からの気化熱により急冷されることによって凝固（氷化）し、その氷がハードマスク膜のエッチングの際の異物要素になっていると推測した。

【0025】

そこで発明者らは、ケイ素系化合物を用いて構成されたハードマスク膜上にレジスト膜を形成する場合のハードマスク膜の表面改質処理として、単なる疎水化処理ではなく、レ

10

20

30

40

50

ジスト膜との密着性を確保しつつも、リソグラフィー処理の後に残存する水滴に有る程度の蒸発（蒸散）効率が得られる範囲の親水性とする処理を行うことにより、上述した欠陥の発生を防止できるという結論に至った。

【 0 0 2 6 】

以下に、上述した効果を得るための本発明の詳細な構成を、図面に基づいて説明する。ここでは、本発明を位相シフト型のマスクブランクの製造方法に適用した実施の形態を説明し、次いでこの製造方法によって得られたマスクブランクを用いた転写用マスクの製造方法の実施の形態を説明する。尚、各図において同様の構成要素には同一の符号を付して説明を行う。

【 0 0 2 7 】

10

マスクブランクの製造方法

図 1 は、実施形態のマスクブランクの製造方法を説明するための断面工程図である。以下に、図 1 に基づき、実施形態のマスクブランクの製造方法を説明する。

【 0 0 2 8 】

先ず図 1 A に示すように、基板 1 0 を用意し、この基板 1 0 上に、ハーフトーン膜 1 1、遮光膜 1 3、およびケイ素系材料からなるハードマスク膜 1 5 をこの順に成膜する成膜工程を行う。このうちハーフトーン膜 1 1 および遮光膜 1 3 は、微細なパターンが転写形成されるパターンニング材料膜として成膜される。また遮光膜 1 3 は、クロムを含有する材料膜として成膜される。次に、各構成要素およびその成膜手順の詳細を説明する。

【 0 0 2 9 】

20

< 基板 1 0 >

ここで用意する基板 1 0 は、一般的にガラス材から構成され、ケイ素を含有する材料からなるものが選択される。例えばバイナリマスクや位相シフトマスク用のマスクブランクの基板 1 であれば、A r F エキシマレーザ光（波長：約 1 9 3 n m）のような露光光に対して透過性を有する材料で構成されればよい。このような材料としては、合成石英ガラスが用いられるが、この他にも、アルミノシリケートガラス、ソーダライムガラスを用いることができる。特に、石英基板は、A r F エキシマレーザ光、またはそれよりも短波長の領域で透明性が高いので、本発明のマスクブランクに特に好適に用いることができる。

また、反射型のマスクブランクの基板 1 であれば、露光時の発熱による熱膨張が低く抑えられた低熱膨張ガラス（S i O₂ - T i O₂ ガラス等）を用いて構成される。

30

【 0 0 3 0 】

以上のような基板 1 0 は、周端面およ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が施されたものである。

【 0 0 3 1 】

尚、ここで言うリソグラフィーにおける露光工程とは、マスクブランクを用いて作製された転写用マスクを用いてのリソグラフィーにおける露光工程であり、以下において露光光とはこの露光工程で用いられる露光光であることとする。転写用マスクがバイナリマスクや位相シフトマスクの場合、この露光光としては、A r F エキシマレーザ光（波長：1 9 3 n m）、K r F エキシマレーザ光（波長：2 4 8 n m）、i 線光（波長：3 6 5 n m）のいずれも適用可能であるが、露光工程における位相シフトパターンの微細化の観点からは、A r F エキシマレーザ光を露光光に適用することが望ましい。また転写用マスクが反射型マスクである場合、この露光光としては、E U V 光（波長：1 3 . 5 6 n m）が適用される。

40

【 0 0 3 2 】

< ハーフトーン膜 1 1 の成膜 >

次に、以上のような基板 1 0 における処理表面上に、例えばスパッタ法によってハーフトーン膜 1 1 を成膜する。ここで成膜するハーフトーン膜 1 1 は、例えばケイ素（S i）を含有する材料膜として成膜する。このハーフトーン膜 1 1 は、ケイ素の他に、窒素（N）を含有する材料で形成されていることが好ましい。このようなハーフトーン膜 1 1 は、フッ素系ガスを用いたドライエッチングによってパターンニングが可能であり、以下に説明

50

するクロム（Cr）を含有する材料で形成された遮光膜13に対して、十分なエッチング選択性を有したパターニングが可能である。

【0033】

またハーフトーン膜11は、フッ素系ガスを用いたドライエッチングによってパターニングが可能であれば、さらに、半金属元素、非金属元素、金属元素から選ばれる1以上の元素を含有していてもよい。

【0034】

このうち、半金属元素は、ケイ素に加え、いずれの半金属元素であってもよい。非金属元素は、窒素に加え、いずれの非金属元素であっても良く、例えば酸素（O）、炭素（C）、フッ素（F）および水素（H）から選ばれる1以上の元素を含有させると好ましい。また金属元素は、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、チタン（Ti）、タンタル（Ta）、ジルコニウム（Zr）、ハフニウム（Hf）、ニオブ（Nb）、バナジウム（V）、コバルト（Co）、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、ルテニウム（Ru）、スズ（Sn）、ホウ素（B）、ゲルマニウム（Ge）が例示される。

【0035】

このような元素を含有するハーフトーン膜11として、例えばMoSiNで構成されたものが例示される。

【0036】

またハーフトーン膜11は、露光光に対して所定の位相差と所定の透過率となるように、屈折率n、消衰係数k、および膜厚が設定され、その屈折率nおよび消衰係数kとなるように、膜材料の組成や成膜条件を調整して成膜される。一例として、露光光がArFエキシマレーザ光である場合、位相差は例えば150[deg]~180[deg]であり、透過率は1%~30%である。

【0037】

またスパッタ法によるハーフトーン膜11の成膜においては、ハーフトーン膜11を構成する材料を所定の組成比で含有するスパッタリングターゲットおよびスパッタガスを用い、さらには必要に応じてアルゴン（Ar）およびヘリウム（He）等の不活性ガスをスパッタガスとして用いた成膜が行われる。

【0038】

スパッタ法によってハーフトーン膜11を成膜した後は、後処理として所定の加熱温度でのアニール処理を行う。

【0039】

<遮光膜13の成膜>

次に、ハーフトーン膜11上に、例えばスパッタ法によって遮光膜13を成膜する。遮光膜13は、ここで成膜する遮光膜13は、クロムを含有する材料膜であって、単層で成膜してもよく、図示したような下層13aと上層13bとの2層構造で成膜してもよく、さらに多層の複数層で成膜してもよい。遮光膜13を複数層として成膜する場合には、クロム（Cr）の含有量を変化させた各層を成膜する。

【0040】

ここでクロム系薄膜は、パターニングの際のエッチングガスに塩素を主体とした酸素との混合ガスを使用するが、次に成膜するケイ素系材料からなるハードマスク膜15は塩素系ガスに対して強靱なエッチング耐性を有する。このため、ケイ素系材料からなるハードマスク膜15をマスクにして、クロム系薄膜によって構成された遮光膜13をエッチングする際には、高いエッチング選択性でパターニングエッチングが可能である。

【0041】

また遮光膜13は、クロム金属のほか、クロムに酸素、窒素、炭素、ホウ素、水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含有していてもよい。さらにこの遮光膜13には、光学濃度（OD）を維持しつつも、膜全体のエッチングレートの低下を抑制することを目的として、インジウム（In）、スズ（Sn）、およびモリブデン（Mo）から選ばれる少なくとも1以上の金属元素（インジウム等金属元素）を含有していても

10

20

30

40

50

よい。

【0042】

このような遮光膜13は、酸素含有塩素系ガスを用いたドライエッチングによってパターンニングが可能である。また、この遮光膜13はケイ素(Si)を含有する材料で形成されたハーフトーン膜11との間で十分なエッチング選択性を有しており、ハーフトーン膜11にほとんどダメージを与えずに遮光膜13をエッチング除去することが可能である。この遮光膜13は、以下に説明するケイ素(Si)を含有する材料で形成されたハードマスク膜15に対して十分なエッチング選択性を有しており、このハードマスク膜15をマスクとした遮光膜13のパターンニングが可能である。

【0043】

また以上のような遮光膜13は、ドライエッチングにおいての形状精度が確保され、かつ露光転写工程で用いられる露光光に対して所定値以上の光学濃度(OD)を有するように、各層の組成や膜厚が設定して成膜される。

【0044】

スパッタ法による遮光膜13の成膜においては、遮光膜13の各層を構成する材料を所定の組成比で含有するスパッタリングターゲットおよびスパッタガスを用い、さらには必要に応じてアルゴン(Ar)およびヘリウム(He)等の不活性ガスをスパッタガスとして用いた成膜が行われる。

【0045】

<ハードマスク膜15の成膜>

次いで遮光膜13上に、例えばスパッタ法によってハードマスク膜15を成膜する。ここで成膜するハードマスク膜15は、ケイ素(Si)を含有する膜であって、遮光膜13にパターンを形成するための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極薄い膜厚を有して成膜される。

【0046】

このようなハードマスク膜15は、ケイ素(Si)の他に、酸素(O)、窒素(N)、炭素(C)、ホウ素(B)および水素(H)から選ばれる1以上の元素を含有する材料を用いて成膜される。

【0047】

このうち、ここではケイ素(Si)と共に、酸素(O)および窒素(N)のうちの少なくとも一方からなるハードマスク膜15を成膜することが好ましい。このようなハードマスク膜15を構成する材料の具体例としては、酸化シリコン(SiO₂)、窒化シリコン(SiN)、酸化窒化シリコン(SiON)等が挙げられる。これらの材料からなるハードマスク膜15は、クロム(Cr)を含有する材料で形成された遮光膜13との間で十分なエッチング選択比を有しており、しかも遮光膜13にほとんどダメージを与えずに、ハードマスク膜15をエッチング除去することが可能である。

【0048】

またこれらの材料からなるハードマスク膜15は、下層のクロム(Cr)を含有する材料で形成された遮光膜13との間で十分なエッチング選択比を有しているため、極薄膜であっても十分にエッチングマスクとして機能する。このため、1.5nm~15nm未満の膜厚で成膜されることとする。

【0049】

またスパッタ法によるハードマスク膜15の成膜においては、ハードマスク膜15を構成する材料を所定の組成比で含有するスパッタリングターゲットおよびスパッタガスを用い、さらには必要に応じてアルゴン(Ar)およびヘリウム(He)等の不活性ガスをスパッタガスとして用いた成膜が行われる。

【0050】

ここで成膜されたハードマスク膜15の表面Sは、ハードマスク膜15を構成するケイ素(Si)に対してヒドロキシル基(-OH)が結合したシラノール基で覆われ、これによって親水性表面となっている。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

< 改質処理工程 >

次に、図 1 B に示すように、有機ケイ素化合物を用いた処理により、ハードマスク膜 15 の表面 S のシラノール基を化学修飾基で修飾する改質処理工程を行う。この改質処理工程は、ハードマスク膜 15 の表面 S の水接触角が、室温 23 ° において 40 ° 以上 55 ° 以下となるように実施するところが重要である。

【 0 0 5 2 】

改質処理工程で用いられる有機ケイ素化合物は、ハードマスク膜 15 の表面 S のシラノール基 (- SiOH) と結合可能な官能基と、次の工程で形成するレジスト膜との親和性に優れる疎水性の官能基とを有する化合物である。

10

【 0 0 5 3 】

シラノール基 (- SiOH) と結合可能な官能基としては、例えば、アミノ基、ヒドロキシル基、クロライド基などが挙げられ、アミノ基、ヒドロキシル基が好ましく例示される。

【 0 0 5 4 】

レジスト膜との親和性に優れる官能基としては、レジスト膜を構成するレジスト材料がいかなる成分であるかに応じて適宜決定することができ、例えばレジスト材料と共有結合または水素結合のような化学結合する官能基、または疎水 疎水相互作用等によって結合する官能基が選択される。

【 0 0 5 5 】

20

例えば、レジスト材料と化学結合する官能基としては、アルキルスルホン酸基、アルキルアミン基、アルキルカルボン酸基が例示される。またレジスト材料と、疎水 疎水相互作用によって結合する官能基としてはアルキル基が例示される。

【 0 0 5 6 】

以上のような官能基を備えた有機ケイ素化合物の具体例としては、1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシラザン、ヘキサメチルジシラザン (H M D S)、ビニルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。

30

【 0 0 5 7 】

また、これらの有機ケイ素化合物の中でも、ヘキサメチルジシラザン (H M D S) が好ましく用いられる。ヘキサメチルジシラザン (H M D S) は、トリメチルシリル基 [- Si (CH3) 3] で置換されたアミン化合物であり、ハードマスク膜 15 の表面 S のシラノール基 (- SiOH) に結合可能な官能基としてアミノ基を有し、レジスト膜との親和性に優れる官能基としてレジスト材料と疎水 疎水相互作用によって結合するメチル基を有する。

【 0 0 5 8 】

このようなヘキサメチルジシラザン (H M D S) を用いた改質処理工程によれば、ハードマスク膜 15 の表面 S のシラノール基 (- SiOH) と、ヘキサメチルジシラザン (H M D S) とが反応し、シラノール基 (- SiOH) に対して、ヘキサメチルジシラザン (H M D S) のトリメチルシリル基 [- Si (CH3) 3] が化学修飾基として結合する。これにより、もともとケイ素 (Si) を含有するハードマスク膜 15 の表面にトリメチルシリル基 [- Si (CH3) 3] が結合する。このため、疎水化度以外の膜質をほとんど変化させることなくハードマスク膜 15 の表面の改質処理が施される。このような改質処理は、ケイ素を含有する材料からなる基板 10 において、ヘキサメチルジシラザン (H M D S) が供給された面も同様に進行する。また、この反応により、発生するアンモニアは、アンモニアガスとして速やかに排出される。

40

【 0 0 5 9 】

以上のような有機ケイ素化合物を用いた改質処理工程は、ハードマスク膜 15 の表面 S

50

に対して、有機ケイ素化合物を供給することによって行われる。

【0060】

このような改質処理工程は、処理時間、ハードマスク膜15の表面Sに対する有機ケイ素化合物の供給流量、および処理温度のうちの少なくとも1つを制御することにより、シラノール基に対する化学修飾基の結合量を調整する。これにより、ハードマスク膜15の表面Sの水接触角を、室温23において40°以上55°以下の範囲とする。またこの改質処理工程、シラノール基に対する化学修飾基による被覆率を、飽和被覆率を100%とした場合に45%以上85%以下の範囲として実施してもよい。尚、水接触角の測定は、接触角計によって測定することができる。また化学修飾基による被覆率は、化学修飾基のイオン等を直接的または間接的に測定できる質量分析装置（例えばTOF-SIMS）によって測定することができる。

10

【0061】

<レジスト膜17の成膜>

次に図1Cに示すように、化学修飾基の結合によって改質処理されたハードマスク膜15の表面S上に、レジスト膜17を形成する。レジスト膜17の形成は、例えばスピコート法のような塗布法によるレジスト材料層の成膜と、その後の処理とを行う。ここで形成するレジスト膜17は、特に材料限定されることはないが、微細パターンを形成する場合に有効であるため、化学増幅型レジストに適用することが好ましい。また、ネガ型、ポジ型のいずれのレジストにも適用可能であるが、ネガ型に適用すると効果的である。

20

【0062】

以上により、基板10上に、ハーフトーン膜11、遮光膜13、ハードマスク膜15、およびレジスト膜17をこの順に積層したマスクブランク1が得られる。

【0063】

転写用マスクの製造方法

図2および図3は、実施形態の転写用マスクの製造方法を説明するための断面工程図である。これらの図に示す転写用マスクの製造方法は、図1を用いて説明した製造方法によって得られたハーフトーン型のマスクブランク1を用いた転写用マスクの製造方法である。以下に、図2および図3に基づき、転写用マスクの製造方法を説明する。尚、図2および図3においては、図1を用いて説明した構成要素と同一の構成要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

30

【0064】

<レジストパターンの形成>

先ず、図2Aに示すように、リソグラフィー法によりレジスト膜17に第1のレジストパターン17aを形成する。ここでは先ず、マスクブランク1におけるレジスト膜17に対して、ハーフトーン膜11に形成すべき位相シフトパターンとアライメントマークパターンとを露光描画する。この露光描画には、電子線が用いられる場合が多い。この際、基板10における中央部分を位相シフトパターン形成領域10aとし、ここに位相シフトパターンに対応するパターンを露光描画する。また、位相シフトパターン形成領域10aの外周領域10bには、位相シフトパターンを形成せずアライメントマーク等のパターンを露光描画する。

40

【0065】

その後、レジスト膜17に対してPEB処理、現像処理、リンス処理、およびスピン乾燥処理を行う。これにより、位相シフトパターンおよびアライメントマークパターンを有する第1のレジストパターン17aを形成する。

【0066】

<ハードマスク膜15のパターニング>

次いで図2Bに示すように、減圧処理室内において、第1のレジストパターン17aをマスクとして、フッ素系ガスを用いたハードマスク膜15のドライエッチングを行い、ハードマスク膜15をパターニングしてハードマスクパターン15aを形成する。しかる後、第1のレジストパターン17aを除去する。なお、ここで、第1のレジストパターン1

50

7 aを除去せず残存させたまま、遮光膜 1 3 のドライエッチングを行ってもよい。この場合でも、遮光膜 1 3 のドライエッチングの途上で第 1 のレジストパターン 1 7 a は消失する。

【0067】

<ハーフトーン膜 1 1 および遮光膜 1 3 のパターンニング>

次に図 2 C に示すように、引き続き減圧処理室内において、ハードマスクパターン 1 5 a をマスクとして、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガス（酸素含有塩素系ガス）を用いた遮光膜 1 3 のドライエッチングを行い、クロムと共にインジウム等金属元素を含有する遮光膜 1 3 をパターンニングする。これにより、ケイ素を含有するハードマスク膜 1 5 に対して、きわめて高いエッチング選択性で遮光膜 1 3 をエッチングし、遮光膜パターン 1 3 a a を形成する。

10

【0068】

その後、図 2 D に示すように、遮光膜パターン 1 3 a a をマスクとして、フッ素系ガスを用いたハーフトーン膜 1 1 のドライエッチングを行ない、ケイ素を含有する材料で形成されたハーフトーン膜 1 1 をパターンニングする。これにより、基板 1 0 における位相シフトパターン形成領域 1 0 a に、ハーフトーン膜 1 1 をパターンニングしてなる位相シフトパターン 2 0 a を形成する。また、基板 1 0 における外周領域 1 0 b に、遮光膜 1 3 とハーフトーン膜 1 1 とを貫通する孔形状のアライメントマークパターン 2 0 b を形成する。尚、このようなケイ素を含有する材料で形成されたハーフトーン膜 1 1 のドライエッチングにおいては、ケイ素を含有する材料で形成されたハードマスクパターン 1 5 a も同時に除去される。

20

【0069】

次に、図 3 E に示すように、基板 1 0 における外周領域 1 0 b を覆う形状で、第 2 のレジストパターン 3 1 を形成する。この際、先ず基板 1 0 上に、レジスト膜をスピン塗布法によって形成する。次に、基板 1 0 における外周領域 1 0 b を覆う形状でレジスト膜が残されるように、当該レジスト膜に対して露光を行い、その後レジスト膜に対して現像処理等の所定の処理を行う。これにより、基板 1 0 における外周領域 1 0 b を覆う形状で、第 2 のレジストパターン 3 1 を形成する。

【0070】

その後、図 3 F に示すように、第 2 のレジストパターン 3 1 をマスクとして、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いた遮光膜 1 3 のドライエッチングを行い、外周領域 1 0 b を覆う帯状に遮光膜 1 3 をパターンニングしてなる遮光パターン 2 0 c を形成する。

30

【0071】

次いで、図 3 G に示すように、第 2 のレジストパターン 3 1 を除去し、洗浄等の所定の処理を行う。以上により、転写用マスク 2 が得られる。

【0072】

実施形態の効果

以上説明した実施形態のマスクブランクの製造方法によれば、ケイ素を含有するハードマスク膜 1 5 の表面の水接触角を 40 ° 以上としたことにより、成膜時には親水性であったハードマスク膜 1 5 の表面が適度に疎水化され、レジスト膜 1 7 との密着性を確保することが可能になる。そして、この製造方法によって作製されたマスクブランク 1 を用いた転写用マスクの製造方法によれば、図 2 A を用いて説明したように、リソグラフィー処理によって第 1 のレジストパターン 1 7 a を形成した場合のパターン倒れを防止することが可能になる。

40

【0073】

これに対し水接触角が 40 ° 未満の場合、すなわち改質処理が不十分な場合、ハードマスク膜 1 5 の表面の親水性が高すぎるため、レジスト膜 1 7 との密着性を確保することが困難であり、パターン倒れを防止することはできない。尚、例えば有機ケイ素化合物としてヘキサメチルジシラザン（HMDS）を用いた場合のハードマスク膜 1 5 の改質処理においては、その処理速度から水接触角を 40 ° 未満の範囲での制御は困難である。したが

50

って、40°以上の範囲での制御が可能である。

【0074】

さらに実施形態のマスクブランクの製造方法によれば、ハードマスク膜15の表面の水接触角を55°以下としたことにより、ハードマスク膜15の表面が疎水化され過ぎることを防止している。ハードマスク膜15上に残存する水滴の高さが制限されて表面積を確保することができる。したがって、水滴が残存した場合であっても、その蒸発（蒸散）効率を確保することができる。そして、この製造方法によって作製されたマスクブランク1を用いた転写用マスクの製造方法によれば、図2Aを用いて説明したリソグラフィー処理の後に第1レジストパターン17a間に水滴が残っていたとしても、図2Bを用いて説明したハードマスク膜15のドライエッチングに際しての減圧処理において、水滴を氷化させることなく蒸発させて除去することができる。

10

【0075】

これに対し水接触角が55°を超えると、付着した水滴の高さが高くなるため、水滴が蒸発し難く処理表面に残存し易いため、上述した減圧処理において氷化し、レジストパターン17a間に異物として残存してしまうのである。

【0076】

以上の結果、実施形態で説明した改質処理を実施するマスクブランクの製造方法およびその後の転写マスクの製造方法によれば、以降の実施例でも示すように、リソグラフィー処理によってレジスト膜17にレジストパターンを形成した場合のパターン倒れを防止しつつも、リソグラフィー処理後にレジストパターン間に残存する水滴を氷化させることなく効率的に蒸発させることができ、これによりレジストパターンをマスクにしたハードマスク膜15のエッチングを形状精度良好に実施することが可能になる。

20

【0077】

尚、以上においてはマスクブランク1の製造方法の実施形態として、ハーフトーン型のマスクブランクの製造方法を例示した。しかしながら、本発明のマスクブランクの製造方法は、ケイ素を含有するハードマスク膜15に接してレジスト膜17を形成する工程を有するマスクブランクの製造方法に広く適用可能であり、同様の効果を得ることが可能である。

【0078】

このような例として、例えばバイナリー型のマスクブランクを例示することができる。バイナリー型のマスクブランクの製造方法に本発明を適用する場合、基板10上に、例えばクロム系材料を用いた遮光膜を成膜し、この上部にケイ素を含有するハードマスク膜を成膜した後、このハードマスク膜の表面に対して上述した改質処理工程を行えばよく、同様の効果を得ることが可能である。

30

【実施例】

【0079】

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。

【0080】

実施例1

[マスクブランクの製造]

40

図1を用いて説明した第1実施形態のマスクブランク1を以下のように製造した。先ず図1Aに示すように、主表面の寸法が約152mm×約152mmで、厚さが約6.25mmの合成石英ガラスからなる透光性基板10を準備した。この基板10は、周端面及び主表面S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る。

【0081】

次に、基板10上に、スパッタ成膜によって、ハーフトーン膜11、遮光膜13の下層13a、遮光膜13の上層13b、ハードマスク膜15をこの順に成膜した。スパッタ成膜には、DCスパッタリング方式の枚葉式成膜装置を用いた。各層の材料構成および膜厚は、次の通りである。

50

【 0 0 8 2 】

- ・ ハーフトーン膜 1 1 : MoSiN 、膜厚 6 9 n m
- ・ 下層 1 3 a : CrON 、膜厚 4 7 n m
- ・ 上層 1 3 b : CrN 、膜厚 5 n m
- ・ ハードマスク膜 1 5 : SiON 、膜厚 5 n m

【 0 0 8 3 】

尚、ハーフトーン膜 1 1 をスパッタ成膜した後は、成膜後の後処理として 4 5 0 で 3 0 分間のアニール処理を行った。アニール処理後のハーフトーン膜 1 1 について、位相シフト量測定装置で ArF エキシマレーザ光の波長 (約 1 9 3 n m) に対する透過率および位相差を測定したところ、透過率は 6 . 4 %、位相差が 1 7 5 ° であった。

10

【 0 0 8 4 】

以上のスパッタ成膜の後、図 1 B に示すように、ハードマスク膜 1 5 の表面に対して、有機ケイ素化合物としてヘキサメチルジシラザン (HMDS) を用いた改質処理を行った。ここでは、複数のサンプル 1 ~ サンプル 1 2 に対して、処理時間、およびヘキサメチルジシラザン (HMDS) の供給量を変化させた各処理条件で改質処理を実施した。これにより、各サンプル 1 ~ サンプル 1 2 におけるハードマスク膜 1 5 の表面 S の水接触角を調整した。この際、サンプル 1 1 の作製においては、ハードマスク膜 1 5 の表面における化学修飾基での修飾が飽和状態となる条件で改質処理を行った。またサンプル 1 2 の作製においては、改質処理の工程を実施しなかった。尚、化学修飾基は、トリメチルシリル基 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] である。

20

【 0 0 8 5 】

下記表 1 には、各サンプル 1 ~ サンプル 1 2 における改質処理後のハードマスク膜 1 5 の表面の水接触角を示す。ハードマスク膜 1 5 の表面の水接触角は、協和界面化学株式会社製全自動接触角計 DM-701 を用い、室温 2 3 の雰囲気内にて測定した。

【 0 0 8 6 】

また下記表 1 には、各サンプル 1 ~ サンプル 1 2 における改質処理後の、化学修飾基 [ヘキサメチルジシラザン (HMDS)] による被覆率を、サンプル 1 1 の被覆率を飽和被覆率 1 0 0 とした場合の相対値として示した。

化学修飾基 [ヘキサメチルジシラザン (HMDS)] による被覆率は、以下のようにして求めた。

30

【 0 0 8 7 】

まず、各サンプル 1 ~ サンプル 1 2 において、ハードマスク膜 1 5 の表面に残ったシラノール基を、臭素を含有するケイ素化合物基によって十分に化学修飾した。次いで、各サンプル 1 ~ サンプル 1 2 について、 TOF-SIMS を用いた表面分析を行い、臭素を含有するケイ素化合物基に由来する二次イオンの検出強度 A を測定した。そして、改質処理を行っていないサンプル 1 2 の検出強度 A を基準値 B とし、(基準値 B - 検出強度 A) / 基準値 B を、各サンプル 1 ~ サンプル 1 2 におけるヘキサメチルジシラザン (HMDS) による被覆率として算出し、算出した被覆率をサンプル 1 1 の被覆率を 1 0 0 とした相対値に換算した。

【 0 0 8 8 】

40

次に図 1 C に示すように、ハードマスク膜 1 5 上に、化学増幅型ネガレジスト (富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製 SLN-009+) をスピン塗布し、その後乾燥処理することにより、膜厚 8 0 n m のレジスト膜 1 7 を形成した。

【 0 0 8 9 】

以上の手順により、基板 1 0 上に、ハーフトーン膜 1 1 、2 層構造の遮光膜 1 3 、ハードマスク膜 1 5 、およびレジスト膜 1 7 をこの順に積層した構造を備えたマスクブランク 1 を製造した。

【 0 0 9 0 】

[ハードマスク膜 1 5 のパターンニング]

次に、電子線描画機を用いて、レジスト膜 1 7 に対して所定のデバイスパターンを描画

50

した。ここでは、デバイスパターンとして、ハーフトーン膜 11 に形成すべき位相シフトパターンに対応するパターンであって、ラインアンドスペースを含むパターンを描画した。ここでの描画は、SRAFパターンのパターン寸法に対応する40nm幅のラインアンドスペースの位相シフトパターンの形成を目的とした。

【0091】

次に、レジスト膜 17 に対して、2.38% TMAH (テトラメチアンモニウムハイドライド) 水溶液を現像液として現像処理を施した後、純水 (イオン交換水) を用いたリンス処理を行った。

【0092】

リンス処理後のレジストパターン付基板をスピン乾燥した。この際、回転数 1500 rpm、乾燥時間 400 秒とした。これにより、レジスト膜 17 をパターンニングしてなる第 1 のレジストパターン 17a (図 2A 参照) を完成させた。

【0093】

次に、第 1 のレジストパターン 17a をマスクとして、ハードマスク膜 15 のドライエッチングを行い、ハードマスクパターン 15a (図 2B 参照) を形成した。ドライエッチングにおいては、エッチングガスとしてフッ素系ガス (SF6) を用い、エッチング時間は 20 秒とした。

【0094】

[ハードマスクパターンの評価]

以上のようにして形成したハードマスクパターン 15a について、その形状を評価した。ここでは、ハードマスクパターン 15a に形成された抜き不良、すなわち第 1 のレジストパターン 17a をマスクとしたハードマスク膜 15 のエッチング不良のうち、パターン残りによる欠陥数をカウントした。この結果を下記表 1 に合わせて示す。欠陥数のカウントは、レーザーテック株式会社製マスクブランク欠陥検査装置 (MAGIC S シリーズ M2351) を使用して実施した。

【0095】

【表 1】

サンプル番号	改質処理後の 水接触角 [θ°]	化学修飾基による 被覆率	欠陥数 [個]	備考
1	42	46	10>	
2	45	60	10>	
3	48	66	10>	
4	50	71	10>	
5	51	75	10>	
6	53	79	10>	
7	55	85	10~50	
8	56	90	500~1000	
9	57	92	500~1000	
10	59	97	100~1500	
11	60	100	200<	飽和被覆率
12	5	0	—	改質処理なし

【0096】

表 1 に示すように、ハードマスク膜 15 の表面に対する改質処理後の水接触角が 40° 以上 55° 以下、化学修飾基による被覆率 45% 以上 85% 以下の範囲のサンプル 1 ~ サンプル 7 では、ハードマスクパターン 15a の欠陥数 50 個以下に抑えられている。これ

に対して、水接触角および化学修飾基による被覆率が上記範囲から外れているサンプル 8 ~ サンプル 11 は、欠陥数が 200 以上であった。尚、サンプル 12 は、ハードマスク膜 15 の表面に対する改質処理後を実施していないため、第 1 レジストパターン 17a にパターン倒れが発生したため、ハードマスク膜 15a のドライエッチングを実施しなかった。

【0097】

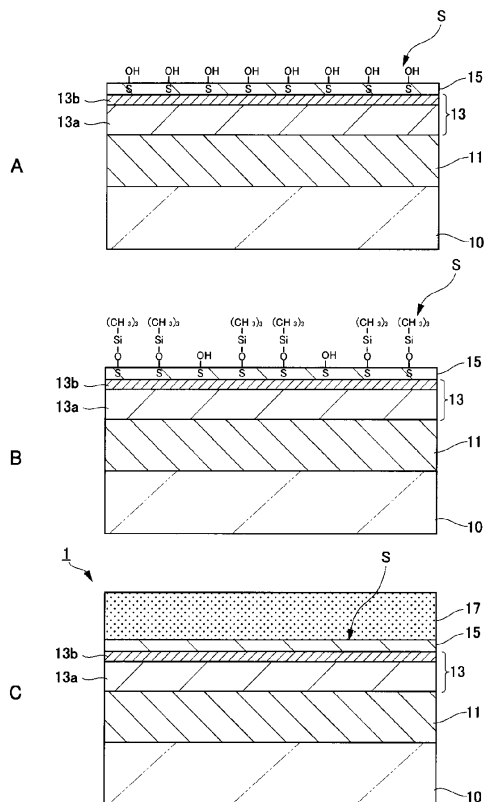
以上の結果から、本発明の適用により、ケイ素系化合物を用いて構成されたハードマスク膜 15 を高精度にパターンニングすることが可能なマスクブランク 1 が得られることが確認された。またハードマスク膜 15 を高精度にパターンニングしてなるハードマスクパターン 15a をマスクとして用いることで、遮光膜 13 およびハーフトーン膜 11 を形状精度良好にエッチングすることができるため、本発明の適用により、形状精度の良好な微細パターンを有する転写用マスクが得られることが確認された。

【符号の説明】

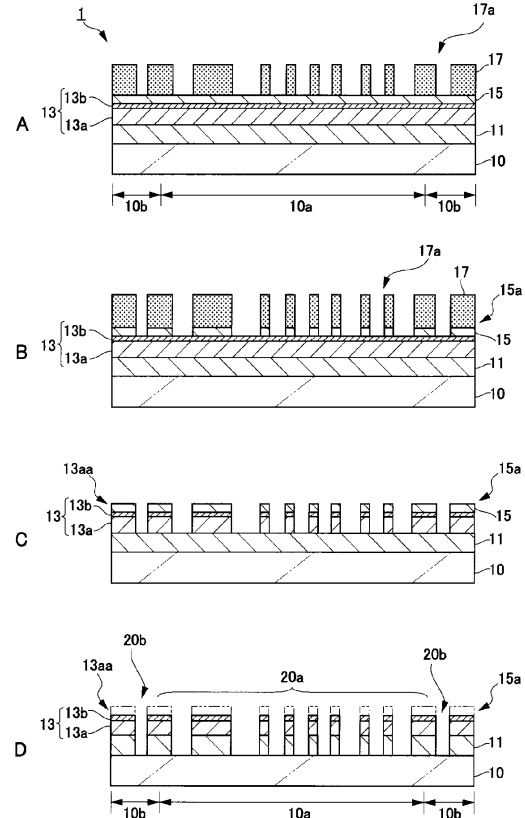
【0098】

- 1 ... マスクブランク
- 2 ... 転写用マスク
- 10 ... 基板、
- 11 ... ハーフトーン膜（パターンニング材料膜）
- 13 ... 遮光膜（パターンニング材料膜、クロムを含有する材料膜）
- 15 ... ハードマスク膜
- 17 ... レジスト膜
- 17a ... 第 1 のレジストパターン
- 31 ... 第 2 のレジストパターン
- d ... ハードマスク膜の膜厚

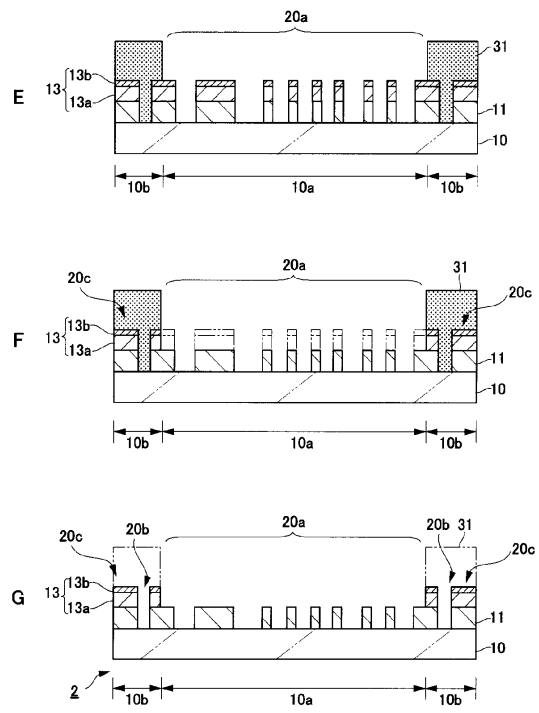
【図 1】



【図 2】



【図3】



フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許出願公開第2015/0086908(US,A1)
特開2012-194216(JP,A)
特開2011-164598(JP,A)
米国特許出願公開第2015/0031210(US,A1)
特開2001-291655(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC H01L 21/30、
21/027、
21/46、
G03F 1/00-1/92