

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年3月1日(01.03.2018)



(10) 国際公開番号

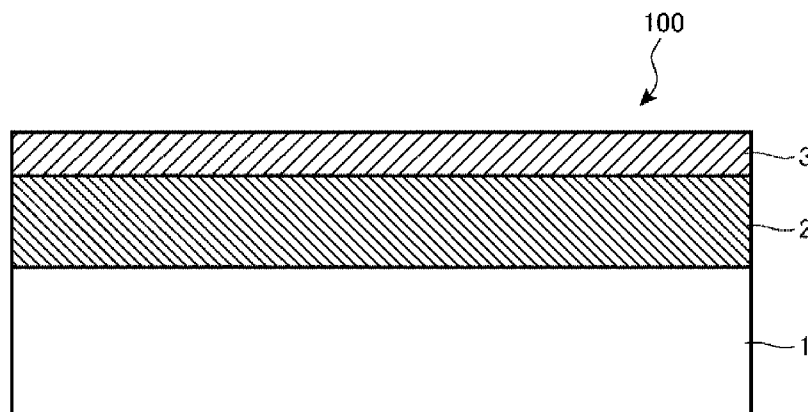
WO 2018/037863 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/50 (2012.01) *G03F 7/20* (2006.01)
G03F 1/54 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/028043
- (22) 国際出願日: 2017年8月2日(02.08.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-165550 2016年8月26日(26.08.2016) JP
- (71) 出願人: H O Y A 株 式 会 社 (HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 穴 戸 博 明 (SHISHIDO, Hiroaki);
〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 HOYA株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 永 田 豊, 外 (NAGATA, Yutaka et al.);
〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目13番3号 虎ノ門東洋共同ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) **Title:** MASK BLANK, TRANSFER MASK, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

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

[図1]



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a mask blank (100) of which a light-shielding film pattern (2a) has high ArF light resistance, and which solves the problem of detection sensitivity being insufficient when mask detection is performed using long-wavelength light having a wavelength of 800-900 nm. The present invention provides a mask blank having a light-shielding film (2) provided on a transmissive substrate (1), wherein the mask blank is characterized in that the light-shielding film is a single-layer film formed from a material containing silicon and nitrogen, the optical density of an ArF excimer laser relative to exposed light is 2.5 or greater, the obverse-surface reflectance is 40% or less, the reverse-surface reflectance is 40% or less, the transmittance with respect to light having a wavelength of 900 nm is 50% or less, the extinction coefficient is 0.04 or greater, and the thickness is 60 nm or less.

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、遮光膜パターン(2a)が高いArF耐光性を有し、且つ、波長が800nm以上900nm以下の長波長光を用いてマーク検出を行う際の検出感度が不足するという課題を解決したマスクブランク(100)を提供することを目的としている。透光性基板(1)上に遮光膜(2)を備えたマスクブランクであって、遮光膜は、ケイ素と窒素を含有する材料で形成された単層膜であり、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、表面反射率が40%以下、裏面反射率が40%以下であり、900nmの波長の光に対する透過率が50%以下、消衰係数が0.04以上であり、厚さが60nm以下であることを特徴とするマスクブランクである。

明 細 書

発明の名称：

マスクブランク、転写用マスク及び半導体デバイスの製造方法

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に関するものである。また、本発明は、前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。

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。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ArF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] 転写用マスクの一種にバイナリマスクがある。バイナリマスクは、たとえば、特許文献1に記載されているように、透光性基板上に露光光を遮光する遮光膜パターンが形成された転写用マスクであり、その遮光膜としては、クロム（Cr）またはモリブデンシリサイド（MoSi）系の材料が広く用いられてきた。

[0004] 遮光膜がクロム系材料からなる場合、その膜をドライエッチングする際に用いられる塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスはラジカル性が高いので、十分な異方性で遮光膜をドライエッチングすることが難しく、微細な遮光膜パターンを十分な精度で形成することが困難になってきた。

[0005] 遮光膜材料としてモリブデンシリサイド（MoSi）系の材料を用いた場合は、前記ドライエッチングの問題が少なく微細な遮光膜パターンを高精度に形成しやすいという特徴がある。その一方で、MoSi系膜は、ArFエキシマレーザーの露光光（ArF露光光）に対する耐性（いわゆるArF耐

光性) が低いということが近年判明している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-33470号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ケイ素と窒素を含有する材料を位相シフト膜に用いた場合、高いA r F耐光性を有することが確認されている。このことから、バイナリマスクの遮光膜としてケイ素と窒素を含有する材料の薄膜(S i N x膜)を適用することで高いA r F耐光性が得られる可能性を見出し、研究を行った。しかし、遮光膜を単層構造のS i N x膜で形成する場合、以下の問題があることがわかった。

[0008] 一般に、バイナリマスクにおいて、転写パターンが形成された遮光膜には、露光装置から照射されるA r Fエキシマレーザーの露光光(以下、A r F露光光という。)に対して所定以上の光学濃度(たとえば2.5以上。)を有することが求められている。さらに、遮光膜には、透光性基板に接する側の表面に入射するA r F露光光に対して所定以下の反射率(裏面反射率。たとえば40%以下。)であることが求められ、同時に透光性基板側とは反対側の表面に入射するA r F露光光に対して所定以下の反射率(表面反射率。たとえば40%以下。)であることが求められている。遮光膜に求められる光学濃度の観点では、S i N x膜に含有させる窒素は少ないほど好ましい。しかし、遮光膜に求められる表面反射率と裏面反射率の観点では、S i N x膜には窒素をある程度含有させる必要がある。

[0009] 露光装置によっては、波長が800nm以上900nm以下の長波長光を用いてアライメントマーク検出を行ってから露光に係る動作を行うものがある。ここで、この長波長光を長波長検出光LWと呼ぶことにする。遮光膜が単層構造のS i N x膜からなるバイナリマスクを、長波長検出光LWを用い

る露光装置にセットして露光を行おうとすると、アライメントマーク検出の検出感度が不足して露光動作に入れないという問題がしばしば発生した。

[0010] 遮光膜を構成するSiNx膜の窒素含有量を大幅に少なくすれば、長波長光の透過率を低下させることができ、アライメントマークの検出感度不足の問題は解消する。しかし、そのような遮光膜は、ArF露光光に対する表面反射率及び裏面反射率がともに高くなるため、バイナリマスクとしての転写性能が大きく低下するという問題が新たに生じてしまう。

[0011] 本発明は、遮光膜に求められるArF露光光に対する各種の光学特性を満たしながらも、波長が800nm以上900nm以下の長波長光を用いてマーク検出を行う際の感度が不足するという課題を解決した、単層構造のSiNx膜からなる遮光膜を有するマスクブランクを提供することを目的としている。また、本発明は、このマスクブランクを用いて製造される転写用マスクを提供することを目的としている。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している。

課題を解決するための手段

[0012] 前記の課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

(構成1)

透光性基板上に、遮光膜を備えたマスクブランクであって、

前記遮光膜は、ケイ素と窒素を含有する材料で形成された単層膜であり、

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以上であり、

前記遮光膜は、前記露光光に対する表面反射率が40%以下であり、

前記遮光膜は、前記露光光に対する裏面反射率が40%以下であり、

前記遮光膜は、900nmの波長の光に対する透過率が50%以下であり

、

前記遮光膜は、900nmの波長の光に対する消衰係数kが0.04以上であり、

前記遮光膜は、厚さが60nm以下である

ことを特徴とするマスクブランク。

[0013] (構成2)

前記遮光膜は、ケイ素及び窒素からなる材料、または半金属元素及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ていることを特徴とする構成1記載のマスクブランク。

[0014] (構成3)

前記遮光膜は、その表層に透光性基板側とは反対側の表面に向かって酸素含有量が増加していく組成傾斜部を有し、前記表層以外の遮光膜は、ケイ素及び窒素からなる材料、または半金属元素及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てい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。

[0015] (構成4)

前記遮光膜上にクロムを含有する材料からなるハードマスク膜を備え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。

[0016] (構成5)

透光性基板上に、転写パターンを有する遮光膜を備えた転写用マスクであって、

前記遮光膜は、ケイ素と窒素を含有する材料で形成された単層膜であり、

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以上であり、

前記遮光膜は、前記露光光に対する表面反射率が40%以下であり、

前記遮光膜は、前記露光光に対する裏面反射率が40%以下であり、

前記遮光膜は、900nmの波長の光に対する透過率が50%以下であり、

前記遮光膜は、900nmの波長の光に対する消衰係数kが0.04以上であり、

前記遮光膜は、厚さが60nm以下であることを特徴とする転写用マスク。

[0017] (構成6)

前記遮光膜は、ケイ素及び窒素からなる材料、または半金属元素及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ていることを特徴とする構成5記載の転写用マスク。

[0018] (構成7)

前記遮光膜は、その表層に透光性基板側とは反対側の表面に向かって酸素含有量が増加していく組成傾斜部を有し、前記表層以外の遮光膜は、ケイ素及び窒素からなる材料、または半金属元素及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ていることを特徴とする構成5または6に記載の転写用マスク。

[0019] (構成8)

構成5から7のいずれかに記載の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バイスの製造方法。

発明の効果

[0020] 本発明のマスクブランクの遮光膜は、ケイ素及び窒素を含有する材料で形成され、且つ900nmの波長の光に対する透過率が50%以下で、消衰係数 k が0.04以上である。ケイ素及び窒素を含有する材料は、ArF耐光性が高いことに加え、波長800nm以上900nm以下の光に対して波長が長くなるほど透過率が高くなり、消衰係数 k は小さくなる特性を有する。この光学的特性により、900nmの波長の光に対する透過率が50%以下、消衰係数が0.04以上であると長波長検出光LWを十分に減光できる。このため、長波長検出光LWを使って、このマスクブランクを用いて製造された転写用マスクに形成されたアライメントマークを十分なコントラストで検出することが可能になり、アライメントマーク検出感度不足により露光を行うことができないという問題を解決することができる。

[0021] また、本発明のマスクブランクの遮光膜は、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、表面反射率が40%以下、裏面反射率

が40%以下であるので、パターン露光光に対して、光学的に十分な露光転写特性を有する。

さらに、遮光膜の膜厚が60nm以下であるため、マスクパターンの電磁界効果に係るバイアス（EMFバイアス）及びマスクパターン立体構造起因のシャドーイング効果を許容範囲に収めることが可能になる。また、薄膜であるので、微細な遮光膜パターンを形成しやすい。

加えて、遮光膜が単層であるため、遮光膜を製造するときの工程数が少なく、欠陥を含む製造品質管理が容易になる。

[0022] また、本発明の転写用マスクは、転写パターンを有する遮光膜が本発明の前記マスクブランクの遮光膜と同じ特性を有する。このような転写用マスクとすることにより、転写パターンを有する遮光膜のARF耐光性が高いことに加え、アライメントマーク検出感度不足により露光を行うことができないという問題を解決することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]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2]本発明の実施形態における遮光膜の透過率の波長依存性を示す特性図である。

[図3]本発明の実施形態における遮光膜の光学係数の波長依存性を示す特性図である。

[図4]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

[0024] まず、本発明の完成に至った経緯を述べる。本発明者らは、長波長検出光LWを用いたアライメントマークの検出感度不足の原因を鋭意研究した。その結果、アライメントマーク検出感度不足は光学コントラスト不足によるものであり、これは、遮光膜が長波長検出光LWを十分に減光することができないことに起因していることを突き止めた。

そこで、長波長検出光LWを十分に減光することができる遮光膜の研究を

行った。ここで、長波長検出光LWの波長が露光装置によって異なっていることも適用できることを念頭に置いて研究を行った。

[0025] 高いArF耐光性をもつケイ素と窒素を含有する材料は、800nm以上900nm以下の波長の光に対して波長が長いほど透過率が高まる。言い換えれば、波長が長いほど消衰係数kが小さくなる分光特性を有する。そこで、波長900nmにおける遮光膜の透過率を規定することにより、遮光膜が長波長検出光LWに対する十分な減光性を得るようにする。以上のことを鑑み、遮光膜をケイ素と窒素を含有する材料で形成し、且つ遮光膜の透過率を波長900nmで規定することにより、高いArF耐光性を確保しつつ、アラメントマーク検出不良の問題を解決できると考えた。

[0026] また、微細なパターンの転写が可能のように、遮光膜のArF露光光に対する光学濃度、露光光に対する表面と裏面の各反射率、及び膜厚を規定した。

遮光膜について、さらに検討を行った結果、工程数が少なく、欠陥品質管理や製造工程管理が容易になる単層膜で前記規定を満たす膜ができることを見出し、本発明に至った。

[0027] [マスクブランク]

次に、本発明の各実施の形態について説明する。図1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1に示すマスクブランク100は、透光性基板1上に、遮光膜2及びハードマスク膜3がこの順に積層した構造を有する。

[0028] [[透光性基板]]

透光性基板1は、合成石英ガラスのほか、石英ガラス、アルミノシリケートガラス、ソーダライムガラス、低熱膨張ガラス(SiO₂-TiO₂ガラス等)など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(波長193nm)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。

[0029] [[遮光膜]]

遮光膜 2 は、ケイ素と窒素を含有する材料で形成される単層膜であって、好ましくは、ケイ素及び窒素からなる材料、または半金属元素及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る単層膜である。

遮光膜 2 には、A r F 露光光に対する耐光性が低下する要因となり得る遷移金属は含有しない。また、遮光膜 2 には、遷移金属を除く金属元素についても、A r F 露光光に対する耐光性が低下する要因となり得る可能性を否定できないため、含有させないことが望ましい。

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。

[0030] 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。ここで、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）、ハロゲン及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、後述の表層の領域を除き、酸素の含有量を 5 原子%以下に抑えることが好ましく、3 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 P S (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 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。窒化ケイ素系材料膜に酸素を含有させると、消衰係数 k の値が小さくなって、十分な遮光性が得られにくくなるためである。

[0031] 透光性基板 1 は、合成石英ガラス等の SiO_2 を主成分とする材料が好んで用いられる。遮光膜 2 が酸素を含有すると、遮光膜 2 の組成と透光性基板 1 の組成との差が小さくなり、遮光膜 2 にパターンを形成するときに行われるフッ素系ガスによるドライエッチングにおいて、透光性基板 1 とのエッチング選択性が得られにくくなるという問題も生じる。

[0032] 遮光膜 2 は、貴ガスを含有してもよい。貴ガスは、反応性スパッタリングで薄膜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粒子が飛び出し、途中、反応性ガスを取りこみつつ、透光性基板 1 上に積層されて薄膜が形成される。このターゲット構成粒子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、薄膜の応力を緩和するために、原子量の小さいヘリウム、ネオンを薄膜に積極的に取りこませることができる。

[0033] 遮光膜 2 の窒素含有量は、50 原子%以下であることが好ましく、45 原子%以下であることがより好ましい。これは、窒素の含有量が 50 原子%を超えると ArF 露光光及び長波長検出光 LW に対する消衰係数が小さくなって、十分な遮光や減光を行うことが困難になるためである。また、遮光膜 2 の窒素含有量は、25 原子%以上であることが好ましく、30 原子%以上であることがより好ましい。これは、窒素の含有量が 25 原子%未満であると洗浄耐性が不足しやすく、また酸化が起こりやすく、膜の経時安定性が損なわれやすいからである。

また、遮光膜 2 のケイ素の含有量は、50 原子%以上であることが好ましく、好ましくは 55 原子%以上であることがより好ましい。これは、ケイ素の含有量が 50 原子%未満であると ArF 露光光及び長波長検出光 LW に対する消衰係数が小さくなって、十分な遮光や減光を行うことが困難になるためである。また、遮光膜 2 のケイ素の含有量は、75 原子%以下であることが好ましく、65 原子%以下であることがより好ましい。これは、窒素の含有量が 75 原子%を超えると洗浄耐性が不足しやすく、また酸化が起こりやすく、膜の経時安定性が損なわれやすいからである。

[0034] 遮光膜 2 は、ケイ素及び窒素からなる材料で形成することが好ましい。な

お、貴ガスは、薄膜に対してRBS (Rutherford Back-Scattering Spectrometry) やXPSのような組成分析を行っても検出することが困難な元素である。しかしながら、上述のように、反応性スパッタリングで遮光膜2を形成する際に、貴ガスがわずかに取り込まれる。このため、前記のケイ素及び窒素からなる材料には、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。

[0035] 遮光膜2は、厚さが60nm以下であることが求められる。遮光膜2の厚さを60nm以下とすることで、マスクパターンの電磁界効果に係るバイアス(EMFバイアス)及びマスクパターン立体構造起因のシャドーイング効果を許容範囲に収めることが可能になる。また、比較的薄膜であるので、微細な遮光膜パターンを形成しやすくなる。遮光膜2の厚さは58nm以下であるとより好ましい。

一方、遮光膜2は、厚さが40nm以上であることが好ましく、45nm以上であることがより好ましい。遮光膜2の厚さが40nm未満であると、ArF露光光に対して下記の光学濃度を確保することが困難になり、また、長波長検出光LWに対しても十分な減光性を得ることが困難になる。

[0036] 遮光膜2は、ArF露光光に対する光学濃度(OD値)が2.5以上であることが求められ、2.8以上であることが好ましい。光学濃度が2.5未満であるとArF露光光に対する遮光性が不足して、このマスクブランクを使用し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)のコントラストが不足しやすいという問題が生じる。一方、遮光膜2の薄膜化のため、遮光膜2の光学濃度は4.0以下であると好ましい。

[0037] 遮光膜2は、ArF露光光に対する表面反射率(透光性基板1側とは反対側の表面の反射率)が40%以下であることが求められ、38%以下であることが好ましい。ArF露光光に対する表面反射率が40%を超えると露光光の反射が大きくなりすぎて転写露光の際の投影光学像が劣化するという問題が生じる。

また、遮光膜2は、ArF露光光に対する表面反射率が20%以上である

ことが好ましい。A r F 露光光に対する表面反射率が20%未満であると、波長193nmまたはその近傍の波長の光を用いてマスクパターン検査を行うときのパターン検査感度が低下するためである。

[0038] 遮光膜2は、A r F 露光光に対する裏面反射率（透光性基板1側の面の反射率）が40%以下であることが求められ、35%以下であることが好ましい。A r F 露光光に対する裏面反射率が40%を超えると露光光の反射が大きくなりすぎて転写露光の際の投影光学像が劣化するという問題が生じる。

[0039] 遮光膜2のA r F 露光光に対する光学濃度、表面反射率及び裏面反射率を前記の値の範囲にするため、遮光膜2は、A r F 露光光に対する屈折率 n が1.6以上かつ2.1以下であることが好ましく、1.7以上かつ2.0以下であることがより好ましい。また、A r F 露光光に対する消衰係数 k が1.6以上かつ2.1以下であることが好ましく、1.7以上かつ2.0以下であることがより好ましい。

[0040] 遮光膜2は、波長900nmの光に対する透過率が50%以下であることが求められ、48%以下であることが好ましい。遮光膜2は、波長900nmの光に対する消衰係数 k が0.04以上であることが求められ、0.045以上であることが好ましい。また、遮光膜2の波長900nmの光に対する消衰係数 k は0.1以下であることが好ましい。遮光膜2は、波長900nmの光に対する屈折率 n が2.5以上であることが好ましく、2.7以上であることがより好ましい。また、遮光膜2の波長900nmの光に対する屈折率 n は3.5以下であることが好ましい。

[0041] ケイ素と窒素を含有する材料からなる遮光膜2は、前述のように、波長800nm以上900nm以下の光に対して波長が長くなるほど透過率が高くなり、屈折率 n および消衰係数 k はともに小さくなる特性を有する。この分光特性により、900nmの波長の光に対する透過率が50%以下で、消衰係数 k が0.04以上であると、遮光膜2により波長が800nm以上900nm以下の範囲にある長波長検出光LWを十分に減光できるので、長波長検出光LWを使って、このマスクブランクを用いて製造された転写用マスク

に形成されたアライメントマークを十分なコントラストで検出することが可能になる。このことにより、アライメントマーク検出感度不足により露光が行えないという問題を解決することができる。

[0042] 一方、遮光膜 2 は、波長 700 nm の光に対する透過率が 45 % 以下であることが好ましく、40 % 以下であることがより好ましい。遮光膜 2 は、波長 700 nm の光に対する消衰係数 k が 0.10 以上であることが好ましく、0.15 以上であることがより好ましい。また、遮光膜 2 の波長 900 nm の光に対する消衰係数 k は 0.5 以下であることが好ましい。また、遮光膜 2 は、波長 700 nm の光に対する屈折率 n が 2.8 以上であることが好ましく、3.0 以上であることがより好ましい。また、遮光膜 2 の波長 700 nm の光に対する屈折率 n は 3.8 以下であることが好ましい。

[0043] 露光装置によっては、転写用マスクに形成されたバーコード等の識別マークを 800 nm よりも短い波長（例えば、600 nm ~ 700 nm の範囲の波長。）の検出光を用いて読み取ることが行われる。上記のような波長 700 nm の光に対する光学特性を有する遮光膜 2 を有するマスクブランクを用いて製造された転写用マスクは、上記の 800 nm よりも短い波長の検出光で識別コードを確実に読み取ることができる。

[0044] 薄膜の屈折率 n 及び消衰係数 k は、その薄膜の組成だけで決まるものではない。その薄膜の膜密度及び結晶状態なども、屈折率 n 及び消衰係数 k 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、遮光膜 2 が所望の屈折率 n 及び消衰係数 k となって、ArF 露光光に対する光学濃度（OD 値）、裏面反射率、表面反射率、及び波長 900 nm の光に対する消衰係数 k が規定の値に収まるように成膜する。遮光膜 2 を、上記の屈折率 n 及び消衰係数 k 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 が所望の屈折率 n 及び消衰係数 k になるように適宜調整されるものである。

[0045] 遮光膜 2 は、自然酸化が起こる表層を除いて層の厚さ方向でその組成が均一な膜、または膜組成傾斜した膜からなる単層膜とする。単層膜とすることにより、製造工程数が少なくなって生産効率が高くなるとともに欠陥を含む製造品質管理が容易になる。

[0046] 酸素を積極的に含有させず、かつケイ素と窒素を含有する膜は、A r F 露光光に対する耐光性は高いが、酸素を積極的に含有させたケイ素と窒素を含有する膜に比べて耐薬性が低い傾向にある。また、遮光膜 2 の透光性基板 1 側とは反対側の表層として、酸素を積極的に含有させない遮光膜 2 を用いたマスクブランク 100 の場合、そのマスクブランク 100 から作製した転写用マスク 200 に対してマスク洗浄や大気中での保管を行うことによって、遮光膜 2 の表層が酸化していくことを回避するのは難しい。遮光膜 2 の表層が酸化すると遮光膜 2 の A r F 露光光に対する表面反射率が変化し、転写用マスク 200 の露光転写特性が変わるという問題が生じる。

[0047] これらのことから、遮光膜 2 の透光性基板 1 側とは反対側の表層は積極的に酸素を含有させることが好ましいが、一方で遮光膜 2 の全体に酸素が含まれていると、前述のように、A r F 露光光の遮光性や長波長検出光 L W に対する減光性が低下するという問題が生じる。

このため、遮光膜 2 は、その表層に透光性基板 1 側とは反対側の表面に向かって酸素含有量が増加していく組成傾斜部を有し、遮光膜 2 における表層以外の部分（遮光膜 2 のバルク部）はケイ素及び窒素からなる材料で形成されていることが望ましい。ここで、遮光膜 2 のバルク部を構成するケイ素及び窒素からなる材料とは、ケイ素及び窒素からなる材料、または半金属元素及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のことである。なお、この場合の遮光膜 2 の A r F 露光光に対する屈折率 n 及び消衰係数 k は、いずれも表層を含む遮光膜 2 の全体での値であり、その波長 900 nm の光に対する消衰係数 k も、表層を含む遮光膜 2 の全体での値

である。

[0048] 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 スパッタリング及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。

[0049] マスクブランク 100 を製造する方法としては、ケイ素ターゲットまたはケイ素に半金属元素及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 を形成する方法が好ましい。

[0050] 遮光膜形成工程で用いられる窒素系ガスは、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（N₂ガス）を適用することがより好ましい。また、遮光膜 2 の形成工程で用いられる貴ガスは、いずれの貴ガスも適用可能である。この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、薄膜の応力を緩和するために、原子量の小さいヘリウム、ネオンを薄膜に積極的に取りこませることができる。

[0051] 透光性基板 1 側とは反対側の表面に向かって酸素含有量が増加していく組成傾斜部を有する遮光膜 2 の形成方法としては、遮光膜 2 をスパッタリングで成膜している最終段階で徐々に雰囲気ガスとして酸素ガスを添加する方法のほか、遮光膜 2 をスパッタリングにより成膜した後で、大気中などの酸素を含有する気体中における加熱処理、大気中などの酸素を含有する気体中でのフラッシュランプ等の光照射処理、オゾンや酸素プラズマを遮光膜の表面

に接触させる処理などの後処理を追加する方法が挙げられる。

[0052] 一方、遮光膜のA r F露光光に対する表面反射率をより低くする（例えば30%以下）ことが好ましい場合、上記の単層構造の遮光膜でそれを実現しようとする、窒素をより多く含有させることが必要となる。この場合、遮光膜の単位膜厚当たりの光学濃度が低下し、所定の遮光性能を確保するためには、遮光膜の膜厚を厚くする必要がある。このような低い表面反射率が求められる場合は、遮光膜を透光性基板側から下層と上層の積層構造とし、下層を上記実施の形態の単層構造の遮光膜の材料を適用し、上層をケイ素と酸素を含有する材料で形成することが好ましい。

[0053] すなわち、この別の形態のマスクブランクは、透光性基板上に遮光膜を備え、遮光膜が透光性基板側から下層と上層が順に積層した構造を有し、下層がケイ素と窒素を含有する材料で形成され、上層がケイ素と酸素を含有する材料で形成され、遮光膜のA r F露光光に対する光学濃度が2.5以上であり、遮光膜のA r F露光光に対する表面反射率が30%以下であり、遮光膜のA r F露光光に対する裏面反射率が40%以下であり、遮光膜の900nmの波長の光に対する透過率が50%以下であり、遮光膜の下層における900nmの波長の光に対する消衰係数kが0.04以上であり、遮光膜の厚さが60nm以下であることを特徴とするものである。

[0054] また、この別の形態のマスクブランクにおいて、遮光膜の下層は、ケイ素及び窒素からなる材料、または半金属元素及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ていることが好ましい。さらに、この別の形態のマスクブランクにおいて、遮光膜の上層は、ケイ素及び酸素からなる材料、または半金属元素及び非金属元素から選ばれる1以上の元素とケイ素と酸素とからなる材料で形成されていることが好ましい。この遮光膜の下層の具体的な構成については、上記実施の形態の単層構造の遮光膜の場合と同様である。

[0055] この上層は、波長が800nm以上900nm以下の光に対する消衰係数kがほぼゼロであり、上層はこれらの波長の光を遮光することに対してほと

んど寄与できない。このため、遮光膜の下層のみで波長が800nm以上900nm以下の光に対する遮光性能を確保することが好ましい。また、この上層は、表面反射率を低減させる機能を有する必要があることから、A r F露光光に対する遮光性能が低い。このため、遮光膜の下層のみでA r F露光光に対する所定の光学濃度を確保することが好ましい。

[0056] この別の形態の転写用マスクは、透光性基板上に転写パターンを有する遮光膜を備え、遮光膜が透光性基板側から下層と上層が順に積層した構造を有し、下層がケイ素と窒素を含有する材料で形成され、上層がケイ素と酸素を含有する材料で形成され、遮光膜のA r F露光光に対する光学濃度が2.5以上であり、遮光膜のA r F露光光に対する表面反射率が30%以下であり、遮光膜のA r F露光光に対する裏面反射率が40%以下であり、遮光膜の900nmの波長の光に対する透過率が50%以下であり、遮光膜の下層における900nmの波長の光に対する消衰係数 k が0.04以上であり、遮光膜の厚さが60nm以下であることを特徴とするものである。なお、この別の形態のマスクブランクおよび転写用マスクに係るその他の事項（透光性基板、ハードマスク膜に関する事項等）については、上記実施の形態のマスクブランクおよび転写用マスクと同様である。

[0057] [[ハードマスク膜]]

前記遮光膜2を備えるマスクブランク100において、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を遮光膜2の上にさらに積層させた構成とするとより好ましい。遮光膜2は、所定の光学濃度を確保するため、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、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。

[0058] 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、SF₆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を遮光膜2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。

[0059] 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、ホウ素及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及び遮光膜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。

[0060] 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、ホウ素及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、ホウ素及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。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、モリブデン及びスズのうち1以上の元素を含有させてもよい。インジウム、モリブデン及びスズのうち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。

- [0061] クロムを含有する材料以外でハードマスク膜3を形成する材料としては、タンタル（Ta）やタングステン（W）などの金属のほか、タンタルなどの金属を含有する材料も適用可能である。たとえば、この場合におけるタンタルを含有する材料としては、タンタル金属のほか、タンタルに窒素、ホウ素及び炭素から選ばれる1以上の元素を含有させた材料などが挙げられる。その具体例としては、Ta、Ta₂N₅、Ta₂O₅、Ta₂ON₃、TaBN、TaBO、TaBON、TaCN、TaCO、TaCON、TaBCN、TaBOCNなどが挙げられる。
- [0062] 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 32nm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以下であることがより好ましい。
- [0063] 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。
- [0064] 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。

[0065] [転写用マスク]

図4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。

[0066] 本発明の実施の形態の転写用マスク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2a）を備えたバイナリマスクであって、遮光膜は、ケイ素と窒素を含有する材料で形成された単層膜であり、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、表面反射率が40%以下、裏面反射率が40%以下であり、900nmの波長の光に対する透過率が50%以下、消衰係数が0.04以上であり、厚さが60nm以下であることを特徴とするものである。

転写用マスク200における透光性基板1、遮光膜2に関する事項については、マスクブランク100と同様であり、転写用マスク200は、マスクブランク100と同様の技術的特徴を有している。

[0067] また、本発明の転写用マスク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に転写パターン及びアライメントマークなどを含むパターンを形成する工程と、これらの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に転写パターン及びアライメントマークなどを含む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。

[0068] このような転写用マスク200は、長波長検出光LWを用いてアライメントを行う露光装置を用いる場合においても、十分なコントラストでアライメントマークの検出を行うことができるので、マスクアライメント動作がエラーを起こすことなく実行することができる。

その上で、転写用マスク200は、ArF耐光性が高く、ArFエキシマレーザーの露光光を積算照射された後のものであっても、遮光膜パターン2aのCD（Critical Dimension）変化（太り）を小さい

範囲に抑制できる。

[0069] これらのことから、長波長検出光LWを用いてアライメントを行う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、レジスト膜に遮光膜パターン2aを露光転写する際も、マスクアライメント動作を伴って半導体デバイス上のレジスト膜に設計仕様を十分に満たす精度でパターンを転写することができる。

[0070] 以下、図4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。

[0071] まず、マスクブランク100（図4（a）参照）を準備し、ハードマスク膜3に接して、レジスト膜をスピン塗布法によって形成する。次に、遮光膜2に対して形成すべき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4aを形成する（図4（b）参照）。なお、電子線描画したパターンには、転写パターンのほかアライメントマークなどが含まれている。

[0072] 続いて、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3a）を形成する（図4（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。

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4aを除去する（図4（d）参照）。

[0073] 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）を形成する（図4（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 の他としては、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い。

[0074] 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を得る（図4（f）参照）。なお、このハードマスクパターン3a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。

[0075] 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及び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。そして、バイナリマスクの場合と同様に、レベンソン型位相シフトマスク及びCPLマスクの場合においても長波長検出光 LW により十分なコントラストでアライメントマーク検出を行うことができる。

[0076] 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パターンを露光転写することを特徴としている。

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、本発明の転写用マスクを用いて半導体ウェハ上に形成されたレジスト膜に対して露光を行う際に、十分な感度でアライメントマーク検出を行うことができる。このため、アライメントマーク検出感度不足にとも

なう露光動作停止を起こすことなく、且つ高いA r F耐光性を有して半導体デバイスを製造することができる。

実施例

[0077] 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。

(実施例1)

[マスクブランクの製造]

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、所定の洗浄処理及び乾燥処理を施されたものであった。

[0078] 次に、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、クリプトン(K r)、ヘリウム(H e)及び窒素(N₂)の混合ガス(流量比 K r : H e : N₂ = 10 : 100 : 1、圧力 = 0.1 Pa)をスパッタリングガスとし、R F電源の電力を1.5 kWとし、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、ケイ素及び窒素からなる遮光膜2(S i : N = 50原子% : 50原子%)を57 nmの厚さで形成した。ここで、遮光膜2の組成は、X線光電子分光法(X P S)による測定によって得られた結果である。以下、他の膜に関しても膜組成の測定方法は同様である。

[0079] 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。加熱処理後の遮光膜2の分光透過率を分光光度計(A g i l e n t T e c h n o l o g i e s社製、C a r y 4000)を用いて測定した結果を図2に示す。波長800 nm以上900 nm以下の長波長の光に対する透過率は波長が長くなるとともに単調に増加し、波長800 nm、波長850 nm、890 nm及び900 nmの透過率はそれぞれ42.8%、44.9%、46.7%及び47.0%であった。また、A r Fエキシマレーザー光(波長193 nm)に対する光学濃度(OD値)は2.96であった。

[0080] また、分光エリプソメーター（J. A. Woollam社製 M-2000D）を用いてこの遮光膜2の屈折率 n と消衰係数 k を測定した。その分光特性、すなわち各波長に対する屈折率 n と消衰係数 k の測定結果を図3に示す。波長193nmにおける屈折率 n は1.830、消衰係数 k は1.785、波長800nmにおける屈折率 n は3.172、消衰係数 k は0.093、波長850nmにおける屈折率 n は3.137、消衰係数 k は0.066、波長890nmにおける屈折率 n は3.112、消衰係数 k は0.050、波長900nmにおける屈折率 n は3.106、消衰係数 k は0.047であった。

[0081] 波長193nmにおける遮光膜2の表面反射率及び裏面反射率を分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製、U-4100）を用いて測定したところ、その値は各々37.1%、30.0%であった。

[0082] 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（N₂）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。

以上の手順により、透光性基板1上に、遮光膜2及びハードマスク膜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。

[0083] [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を作製した。

まず、実施例1のマスクブランク100（図4（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に形成すべきパターンを電子線描画し、所定の現像処理及び洗浄処理

を行い、レジストパターン4 aを形成した（図4（b）参照）。なお、電子線描画したパターンには、転写パターンのほかアライメントマークなどが含まれている。

[0084] 次に、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（ガス流量比 $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ ）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3 a）を形成した（図4（c）参照）。

[0085] 次に、レジストパターン4 aを除去した（図4（d）参照）。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（ 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2 a）を形成した（図4（e）参照）。

[0086] 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を得た（図4（f）参照）。

[0087] 製造した実施例1の転写用マスク200を長波長検出光 LW を用いる露光装置にセットしてアライメントマークの検出を行ったところ十分なコントラストでマーク検出を行うことができた。そして、マスクアライメント動作を1回もエラーを起こすことなく実行することができた。

[0088] 次に、この転写用マスク200に対して、 ArF エキシマレーザー光を積算照射量 $40\text{ kJ} / \text{cm}^2$ で間欠照射する処理を行った。この照射処理の前後における遮光膜パターン2 aの CD 変化量は、 1.2 nm 以下であり、遮光膜パターン2 aとして使用可能な範囲の CD 変化量であった。このことから、遮光膜パターン2 aは実用上十分な ArF 耐性を有していることがわかった。

[0089] 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を行った結果、マスクアライメント不良を起こすことなく、回路パターンを高精度に形成することができた。

[0090] （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。

[0091] 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 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、クリプトン (Kr)、ヘリウム (He) 及び窒素 (N₂) の混合ガスをスパッタリングガスとし、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、ケイ素及び窒素からなる遮光膜 (Si : N = 48 原子% : 52 原子%) を 100 nm の厚さで形成した。

[0092] 次に、膜の応力調整を目的に、この遮光膜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。加熱処理後の遮光膜の分光透過率を分光光度計 (Agilent Technologies 社製、Cary 4000) を用いて測定した結果、波長 800 nm、波長 850 nm、890 nm 及び 900 nm の透過率はそれぞれ 74.2%、74.2%、73.9% 及び 73.9% であった。また、ArF エキシマレーザー光 (波長 193 nm) に対する光学濃度 (OD 値) は 2.9 であった。

[0093] また、分光エリプソメーター (J. A. Woollam 社製 M-2000D) を用いてこの遮光膜の屈折率 n と消衰係数 k を測定した。波長 193 nm における屈折率 n は 2.4、消衰係数 k は 1.0、波長 800 nm における屈折率 n は 2.3、消衰係数 k は 0、波長 850 nm における屈折率 n は 2.3、消衰係数 k は 0、波長 890 nm における屈折率 n は 2.3、消衰係数 k は 0、波長 900 nm における屈折率 n は 2.3、消衰係数 k は 0 であった。

[0094] 波長 193 nm における遮光膜の表面反射率及び裏面反射率を分光光度計 (日立ハイテクノロジーズ社製、U-4100) を用いて測定したところ、その値はそれぞれ 21%、15% であった。

[0095] [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。

[0096] 製造した比較例 1 の転写用マスクを長波長検出光 LW を用いる露光装置にセットしてアライメントマークの検出を行ったところ十分なコントラストでマーク検出を行うことはできなかった。そして、マスクアライメントエラーをしばしば起こした。

[0097] 次に、この比較例 1 の転写用マスクに対して、 ArF エキシマレーザー光を積算照射量 $40 kJ/cm^2$ で間欠照射する処理を行った。この照射処理の前後における遮光膜パターンの CD 変化量は、 $1.2 nm$ 以下であり、遮光膜パターンとして使用可能な範囲の CD 変化量であり遮光膜パターンは実用上十分な ArF 耐性を有していた。

[0098] 比較例 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を行ったところ、マスクアライメント不良をしばしば起こし、安定して半導体デバイス製造用の露光を行うことはできなかった。

符号の説明

- [0099]
- 1 透光性基板
 - 2 遮光膜
 - 2 a 遮光膜パターン
 - 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
 - 100 マスクブランク
 - 200 転写用マスク（バイナリマスク）

請求の範囲

- [請求項1] 透光性基板上に、遮光膜を備えたマスクブランクであって、
前記遮光膜は、ケイ素と窒素を含有する材料で形成された単層膜であり、
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以上であり、
前記遮光膜は、前記露光光に対する表面反射率が40%以下であり、
前記遮光膜は、前記露光光に対する裏面反射率が40%以下であり、
前記遮光膜は、900nmの波長の光に対する透過率が50%以下であり、
前記遮光膜は、900nmの波長の光に対する消衰係数kが0.04以上であり、
前記遮光膜は、厚さが60nm以下であることを特徴とするマスクブランク。
- [請求項2] 前記遮光膜は、ケイ素及び窒素からなる材料、または半金属元素及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てい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、その表層に透光性基板側とは反対側の表面に向かって酸素含有量が増加していく組成傾斜部を有し、前記表層以外の遮光膜は、ケイ素及び窒素からなる材料、または半金属元素及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] 前記遮光膜上にクロムを含有する材料からなるハードマスク膜を備えることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のマスクブラ

ンク。

[請求項5] 透光性基板上に、転写パターンを有する遮光膜を備えた転写用マスクであって、

前記遮光膜は、ケイ素と窒素を含有する材料で形成された単層膜であり、

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以上であり、

前記遮光膜は、前記露光光に対する表面反射率が40%以下であり、

前記遮光膜は、前記露光光に対する裏面反射率が40%以下であり、

前記遮光膜は、900nmの波長の光に対する透過率が50%以下であり、

前記遮光膜は、900nmの波長の光に対する消衰係数kが0.04以上であり、

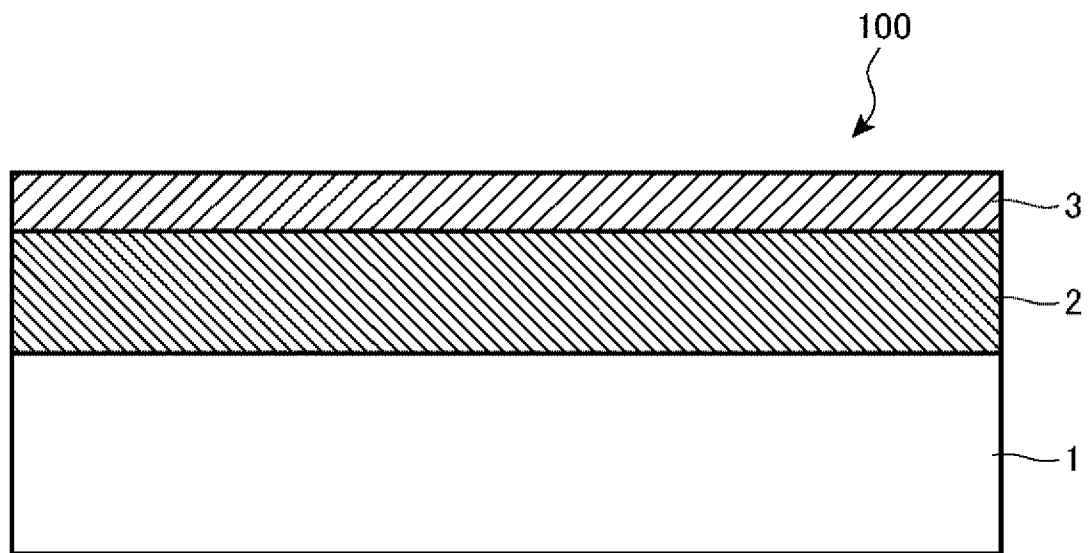
前記遮光膜は、厚さが60nm以下であることを特徴とする転写用マスク。

[請求項6] 前記遮光膜は、ケイ素及び窒素からなる材料、または半金属元素及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ていることを特徴とする請求項5記載の転写用マスク。

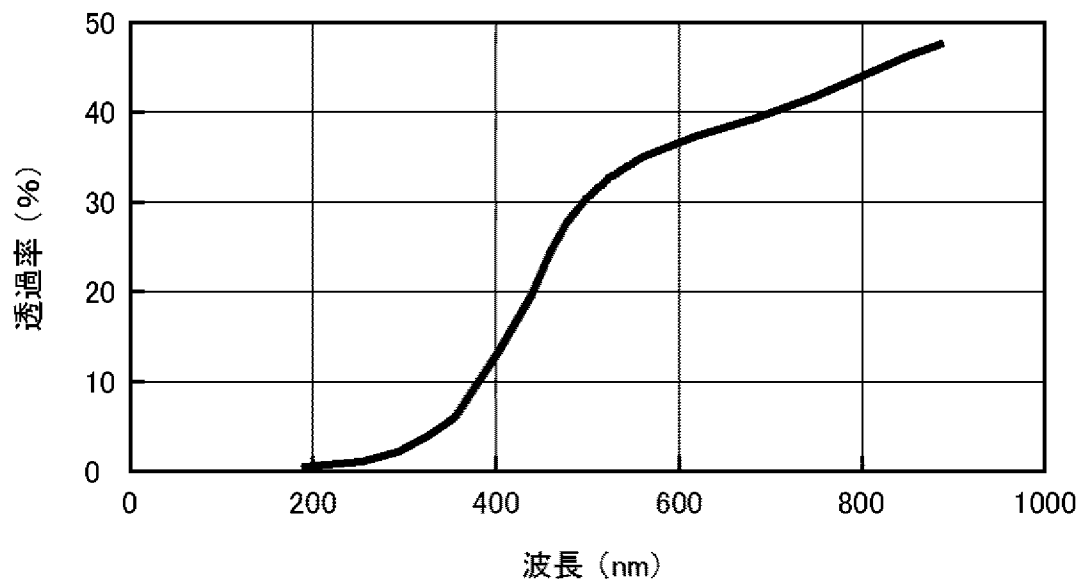
[請求項7] 前記遮光膜は、その表層に透光性基板側とは反対側の表面に向かって酸素含有量が増加していく組成傾斜部を有し、前記表層以外の遮光膜は、ケイ素及び窒素からなる材料、または半金属元素及び非金属元素から選ばれる1以上の元素とケイ素と窒素とからなる材料で形成されていることを特徴とする請求項5または6に記載の転写用マスク。

[請求項8] 請求項5から7のいずれかに記載の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バイスの製造方法。

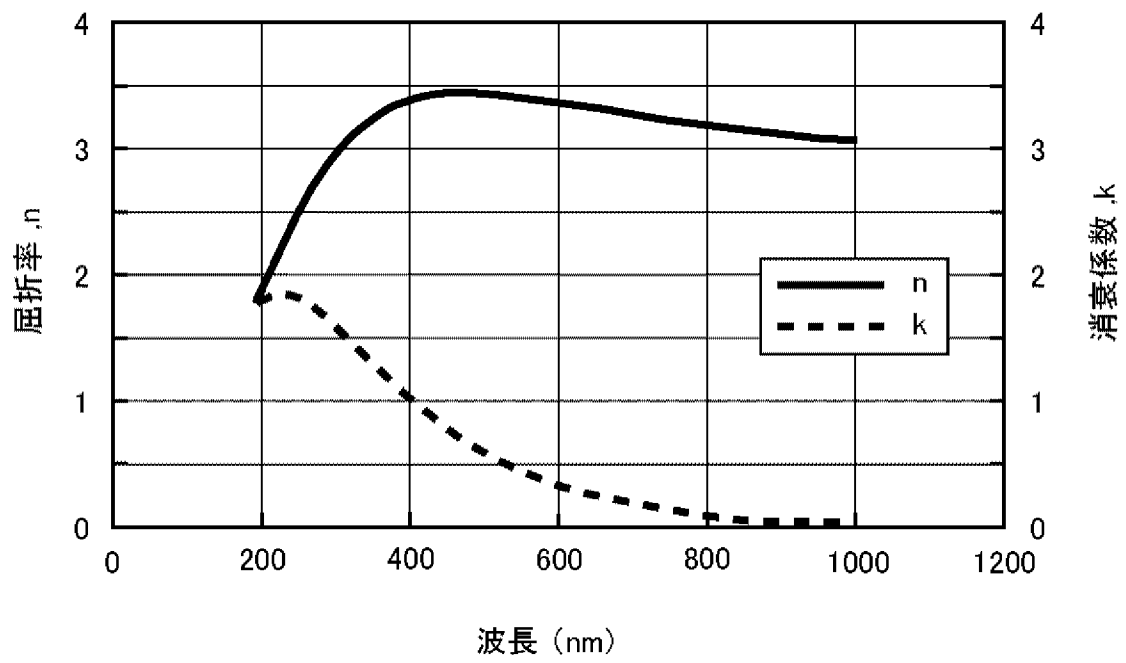
[図1]



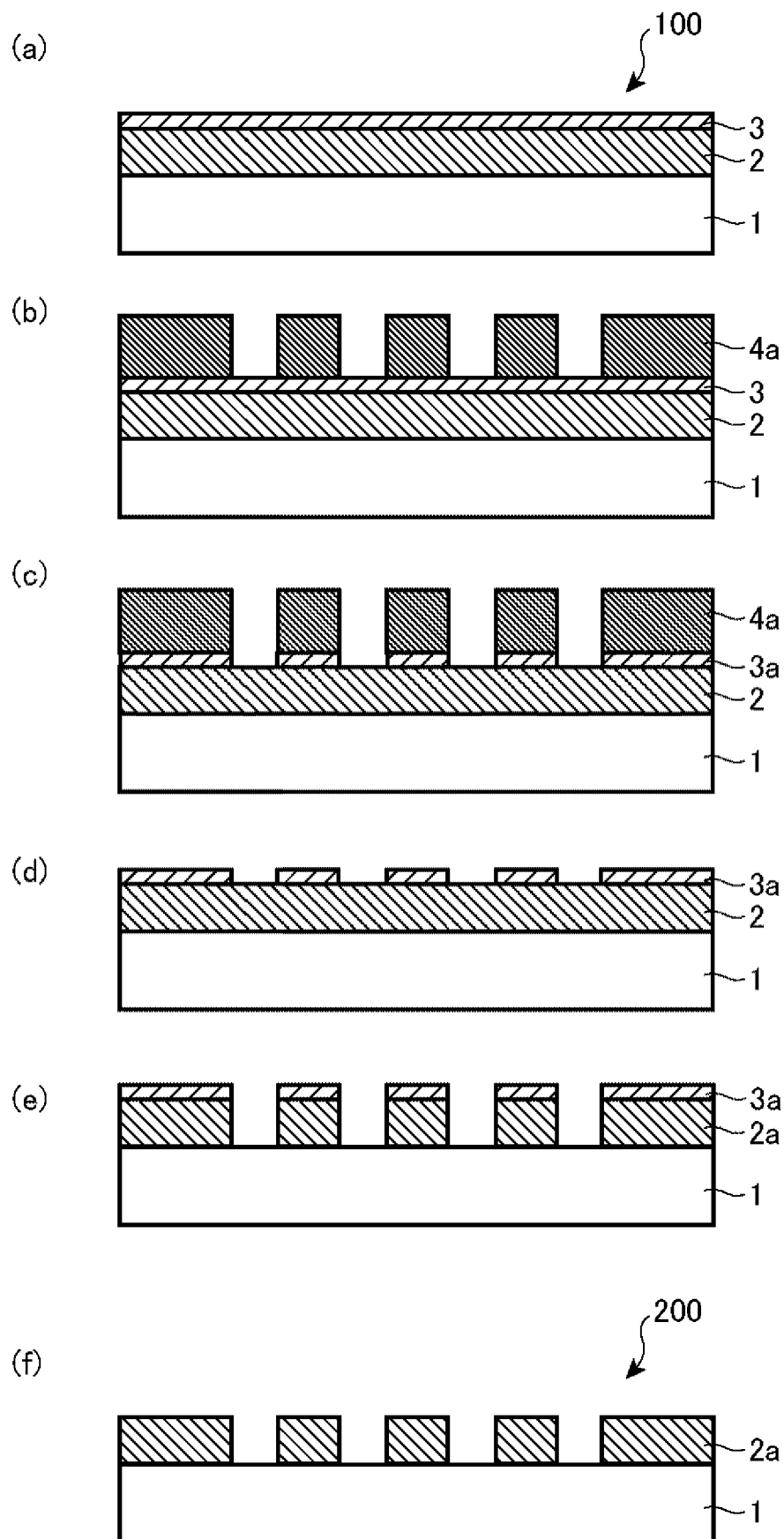
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F1/50(2012.01)i, G03F1/54(2012.01)i, G03F7/20(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F1/00-1/90

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-191218 A (Hoya Corp.), 02 November 2015 (02.11.2015), entire text; all drawings & US 2017/0168384 A1 entire text; all drawings & TW 201600922 A	1-8
A	JP 2015-200883 A (Hoya Corp.), 12 November 2015 (12.11.2015), entire text; all drawings & US 2017/0139316 A1 entire text; all drawings & TW 201600921 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 October 2017 (16.10.17)

Date of mailing of the international search report
24 October 2017 (24.10.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/028043

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/0063001 A1 (MOTOROLA INC.), 01 April 2004 (01.04.2004), entire text; all drawings & TW 200414305 A	1-8
A	JP 2010-237499 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), entire text; all drawings & US 2010/0248090 A1 entire text; all drawings & KR 10-2010-0109411 A	1-8
A	JP 2013-178372 A (Hoya Corp.), 09 September 2013 (09.09.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2010-44274 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 February 2010 (25.02.2010), entire text; all drawings & CN 101650527 A	1-8
P, A	JP 2016-212322 A (Hoya Corp.), 15 December 2016 (15.12.2016), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2007-33470 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), entire text; all drawings & EP 1746460 A2 entire text; all drawings & KR 10-2007-0012250 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F1/50(2012.01)i, G03F1/54(2012.01)i, G03F7/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F1/00-1/90

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-191218 A (HOYA株式会社) 2015.11.02, 全文、全図 & US 2017/0168384 A1 全文、全図 & TW 201600922 A	1-8
A	JP 2015-200883 A (HOYA株式会社) 2015.11.12, 全文、全図 & US 2017/0139316 A1 全文、全図 & TW 201600921 A	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.10.2017

国際調査報告の発送日

24.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

田口 孝明

2G

6002

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 2004/0063001 A1 (MOTOROLA INC) 2004.04.01, 全文、全図 & TW 200414305 A	1-8
A	JP 2010-237499 A (信越化学工業株式会社) 2010.10.21, 全文、全図 & US 2010/0248090 A1 全文、全図 & KR 10-2010-0109411 A	1-8
A	JP 2013-178372 A (HOYA株式会社) 2013.09.09, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2010-44274 A (信越化学工業株式会社) 2010.02.25, 全文、全図 & CN 101650527 A	1-8
P, A	JP 2016-212322 A (HOYA株式会社) 2016.12.15, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2007-33470 A (信越化学工業株式会社) 2007.02.08, 全文、全図 & EP 1746460 A2 全文、全図 & KR 10-2007-0012250 A	1-8