(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2011 122 937 B3** 2016.11.24

(12) # Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 122 937.3**
(22) Anmeldetag: **29.03.2011**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **24.11.2016**

(51) Int Cl.: ***G03F 1/50*** (2012.01)
G03F 1/54 (2012.01)
G03F 1/46 (2012.01)
G03F 1/80 (2012.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:

2010-079327	**30.03.2010**	**JP**
2011-037970	**24.02.2011**	**JP**

(62) Teilung aus:
10 2011 006 354.4

(73) Patentinhaber:
HOYA Corp., Tokyo, JP

(74) Vertreter:
VOSSIUS & PARTNER Patentanwälte Rechtsanwälte mbB, 81675 München, DE

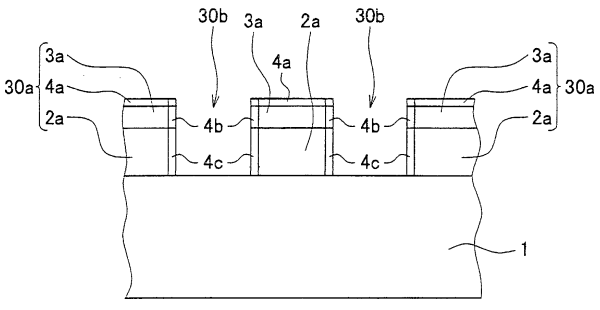
(72) Erfinder:
Shishido, Hiroaki, Tokyo, JP; Nozawa, Osamu, Tokyo, JP; Suzuki, Toshiyuki, Tokyo, JP

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	**2002 / 0 058 186**	**A1**
US	**2006 / 0 257 752**	**A1**
US	**2009 / 0 226 826**	**A1**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen einer Übertragungsmaske und Verfahren zum Herstellen eines Halbleiterbauelements**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Herstellen einer Übertragungsmaske mit einem Lichtabschirmungsschichtmuster (30a) auf einem transparenten Substrat (1), wobei das Verfahren die Schritte aufweist:
Ausbilden einer Lichtabschirmungsschicht (30) auf dem transparenten Substrat (1), die aus einem Material hergestellt ist, das Tantal als eine Hauptmetallkomponente enthält;
Ätzen der Lichtabschirmungsschicht (30) zum Ausbilden des Lichtabschirmungsschichtmusters; und
Behandeln des Lichtabschirmungsschichtmusters (30a) mit Heißwasser oder Ozonwasser zum Ausbilden einer oxidierten Tantallage (4a) mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% bis 71,4 At.-% als eine Oberflächenlage (4) des Lichtabschirmungsschichtmusters.



Beschreibung

Technischer Bereich

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Maskenrohling und eine Übertragungsmaske mit einer verbesserten chemischen Beständigkeit und Lichtbeständigkeit und ferner Verfahren zu ihrer Herstellung. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere eine Übertragungsmaske, die dazu geeignet ist, in einer Belichtungsvorrichtung verwendet zu werden, in der Belichtungslicht mit einer kurzen Wellenlänge von 200 nm oder weniger verwendet wird, und ferner einen Maskenrohling zur Verwendung bei der Herstellung einer derartigen Übertragungsmaske sowie Verfahren zu ihrer Herstellung. Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zum Herstellen eines Halbleiterbauelements unter Verwendung der vorstehend erwähnten Übertragungsmaske.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Im Allgemeinen wird bei der Herstellung eines Halbleiterbauelements ein Feinmuster durch Fotolithografie ausgebildet. Zum Ausbilden eines derartigen Feinmusters werden normalerweise mehrere als Übertragungsmasken bezeichnete Substrate verwendet. Die Übertragungsmaske weist im Allgemeinen ein transparentes Glassubstrat mit einem darauf ausgebildeten Feinmuster auf, das aus einer dünnen Metallschicht oder einer ähnlichen Schicht hergestellt ist. Fotolithografie wird auch bei der Herstellung der Übertragungsmaske verwendet.

[0003] Bei der Herstellung einer Übertragungsmaske durch Fotolithografie wird ein Maskenrohling mit einer dünnen Schicht (z. B. einer Lichtabschirmungsschicht) zum Ausbilden eines Übertragungsmusters (Maskenmusters) auf dem transparenten Substrat, z. B. einem Glassubstrat, verwendet. Die Herstellung der Übertragungsmaske unter Verwendung des Maskenrohlings beinhaltet einen Belichtungsprozess zum Schreiben eines erforderliches Musters auf eine auf dem Maskenrohling ausgebildete Resistschicht, einen Entwicklungsprozess zum Entwickeln der Resistschicht zum Ausbilden eines Resistmusters gemäß dem geschriebenen Muster, einen Ätzprozess zum Ätzen der dünnen Schicht entlang des Resistmusters und einen Prozess zum Strippen und Entfernen des restlichen Resistmusters. Im Entwicklungsprozess wird nach dem Schreiben (Belichten) des erforderlichen Musters auf der auf dem Maskenrohling ausgebildeten Resistschicht ein Entwickler aufgebracht, um einen Teil der durch den Entwickler lösbaren Resistschicht herauszulösen, wodurch das Resistmuster ausgebildet wird. Im Ätzprozess wird unter Verwendung des Resistmusters als eine Maske ein belichteter Abschnitt der dünnen Schicht, in dem das Resistmuster nicht ausgebildet ist, durch Trockenätzen oder Nassätzen herausgelöst, wodurch ein erforderliches Maskenmuster auf dem transparenten Substrat ausgebildet wird. Auf diese Weise wird die Übertragungsmaske hergestellt.

[0004] Für eine Miniaturisierung eines Musters eines Halbleiterbauelements ist es zusätzlich zu einer Miniaturisierung des Maskenmusters der Übertragungsmaske auch erforderlich, die Wellenlänge des im Fotolithografieprozess verwendeten Belichtungslichts zu verkürzen. In den vergangenen Jahren ist die Wellenlänge von für die Herstellung eines Halbleiterbauelements verwendetem Belichtungslicht durch Umstellung von KrF-Excimerlaserlicht (Wellenlänge: 248 nm) auf ArF-Excimerlaserlicht (Wellenlänge: 193 nm) verkürzt worden.

[0005] Als Übertragungsmaske ist eine herkömmliche Binärmaske mit einem auf einem transparenten Substrat ausgebildeten Lichtabschirmungsschichtmuster bekannt, das aus einem Material auf Chrombasis besteht.

[0006] In den vergangenen Jahren ist außerdem eine Binärmaske für einen ArF-Excimerlaser auf den Markt gekommen, in der als eine Lichtabschirmungsschicht ein Material (Material auf MoSi-Basis) verwendet wird, das eine Molybdän-Silizium-Verbindung enthält. Dieses Material auf MoSi-Basis kann als ein Material einer auf einer lichtabschirmenden Lage einer Lichtabschirmungsschicht ausgebildeten vorderseitigen Antireflexionslage verwendet werden (JP 2006-78 825 A (Patentdokument 1)). In Patentdokument 1 wird als Material der lichtabschirmenden Lage der Lichtabschirmungsschicht, die die Antireflexionslage und die lichtabschirmende Lage aufweist, ein Material vorgeschlagen, das hinsichtlich der Ätzselektivität der Antireflexionslage hauptsächlich aus Tantal besteht.

[0007] Andererseits wird im Patentdokument JP S57-161 857 A (Patentdokument 2) ein Maskenrohling mit einer Struktur beschrieben, in der eine Tantal-Metalllage und eine Lage aus einer Mischung aus Tantalnitrid und Tantaloxid in dieser Folge auf einem transparenten Substrat auflaminiert sind.

[0008] Weiterhin beschreibt die US 2009/0 226 826 A1 einen Fotomaskenrohling mit einer auf einem transparenten Substrat ausgebildeten lichtabschirmenden Schicht, die mindestens zwei Lagen aufweist, wobei die lichtabschirmende Schicht eine lichtabschirmende Lage aufweist, die aus einem Material hergestellt ist, das hauptsächlich Tantalnitrid enthält und weniger als 62 Atom-% Stickstoff enthält.

[0009] US 2002/0 058 186 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Phasenverschiebungsmaskenvorform mit einem transluzenten Film oder einem transluzenten Bereich mit einem bezeichneten Phasenwinkel und einer Durchlässigkeit, die bezüglich

der Filmeigenschaften der chemischen Beständigkeit, Lichtbeständigkeit und inneren Spannung verbessert sind.

[0010] US 2006/0 257 752 A1 offenbart eine Phasenverschiebungsmaske bei der Restionen, die als ein Faktor des Auftretens einer Trübung angesehen werden, die bei einem Photolithographieschritt eines Waferprozesses ein Wachstumsdefekt einer Oberfläche einer Photomaske ist, gesteuert werden, um den Inhalt einer Oberfläche der Phasenverschiebungsmaske zu ändern.

Kurze Beschreibung der Erfindung

[0011] Inzwischen besteht, weil die Übertragungsmaskenherstellungskosten im Zuge der Musterminiaturisierung in den letzten Jahren deutlich angestiegen sind, ein steigender Bedarf für eine längere Lebensdauer einer Übertragungsmaske.

[0012] Als Faktoren, die die Lebensdauer einer Übertragungsmaske bestimmen, können ein durch wiederholtes Reinigen der Übertragungsmaske verursachtes Problem der Qualitätsabnahme der Maske (Problem der chemischen Beständigkeit) und ein durch kumuliertes oder wiederholtes Aufstrahlen von Belichtungslicht auf die Übertragungsmaske verursachtes Problem der Qualitätsabnahme der Maske (Problem der Lichtbeständigkeit) angeführt werden.

[0013] Bei einer aus einem Material auf MoSi-Basis hergestellten Lichtabschirmungsschicht (insbesondere beispielsweise einer Lichtabschirmungsschicht mit einer vorderseitigen Antireflexionslage, die aus MoSiON mit 10 At.-% oder mehr Mo hergestellt ist) tritt ein Problem dahingehend auf, dass nicht behauptet werden kann, dass sie eine gute chemische Beständigkeit, z. B. Heißwasserbeständigkeit, hat.

[0014] Außerdem weist eine aus einem Material auf MoSi-Basis hergestellte Lichtabschirmungsschicht ein Problem dahingehend auf, dass nicht behauptet werden kann, dass sie eine gute Lichtbeständigkeit, z. B. ArF-Strahlungsbeständigkeit (ArF-Strahlungsechtheit), hat.

[0015] Herkömmlich wird, wenn beispielsweise ein Schleier (eine auf einer Maske erzeugte, hauptsächlich aus Ammoniumsulfid bestehende Fremdsubstanz) entsteht, ein Reinigungsprozess zum Entfernen des Schleiers ausgeführt, wobei allerdings ein aufgrund des Reinigungsprozesses verursachter Schichtverlust (Schichtlösung) unvermeidbar ist, so dass die Anzahl von Reinigungsprozessen grob die Maskenlebensdauer bestimmt.

[0016] Wie vorstehend beschrieben wurde, nimmt die Maskenlebensdauer ab, wenn die Lichtbeständigkeit der Lichtabschirmungsschicht niedrig ist, bislang liegt die Lichtbeständigkeit der Lichtabschirmungsschicht jedoch innerhalb des Bereichs der auf der Anzahl der Reinigungsprozesse basierenden Maskenlebensdauer.

[0017] Weil die Anzahl der Maskenreinigungsprozesse aufgrund einer Verbesserung des Schleiers in den letzten Jahren abgenommen hat, wird die Zeitdauer der wiederholten Verwendung einer Maske verlängert, so dass die Belichtungszeit entsprechend zunimmt, wodurch das Problem der Lichtbeständigkeit insbesondere für kurzwelliges Licht, wie beispielsweise ArF-Excimerlaserlicht, wieder aktuell geworden ist. Im Fall eines Materials auf Tantalbasis sind die chemische Beständigkeit und die Lichtbeständigkeit im Vergleich zum Material auf MoSi-Basis hoch, es besteht jedoch ein Bedarf für eine noch längere Lebensdauer einer Übertragungsmaske, so dass eine noch höhere Leistungsfähigkeit der Maske erforderlich ist. Auch im Fall einer Maske zur Verwendung mit einem KrF-Excimerlaser als Belichtungslicht besteht ein großer Bedarf für eine längere Lebensdauer, so dass eine höhere Beständigkeit gegen Reinigungsprozesse erforderlich ist.

[0018] Die vorliegende Erfindung ist unter diesen Umständen entwickelt worden, und es ist eine Aufgabe der Erfindung, die vorstehend erwähnten Probleme zu lösen, die darin bestehen, dass nicht behauptet werden kann, dass die aus dem Material auf MoSi-Basis hergestellte Lichtabschirmungsschicht eine gute chemische Beständigkeit, z. B. Heißwasserbeständigkeit, und Lichtbeständigkeit, z. B. ArF-Strahlungsbeständigkeit, hat, und daher einen Maskenrohling und eine Übertragungsmaske bereitzustellen, durch die eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit und ArF-Strahlungsbeständigkeit durch eine Lichtabschirmungsschicht gewährleistet werden, die aus einem Material auf Tantalbasis hergestellt ist, und ferner Verfahren zum Herstellen eines derartigen Maskenrohlings und einer derartigen Übertragungsmaske bereitzustellen. Es ist eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Herstellen eines Halbleiterbauelements unter Verwendung der vorstehend erwähnten Übertragungsmaske bereitzustellen.

[0019] Die vorliegenden Erfinder haben umfangreiche Studien durchgeführt, um die vorstehenden Aufgaben zu lösen.

[0020] Als Ergebnis haben die vorliegenden Erfinder festgestellt, dass, wenn eine hochgradig oxidierte Tantallage mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr als eine Oberflächenlage einer aus einem Material auf Tantalbasis hergestellten Lichtabschirmungsschicht oder als Oberflächenlage eines aus einem Material auf Tantalbasis hergestellten Lichtabschirmungsschichtmusters und als Oberflächenlage einer Seitenwand des Musters ausgebildet wird,

im Vergleich zu einer Lichtabschirmungsschicht oder einem Lichtabschirmungsschichtmuster, die/das aus einem Material auf Tantalbasis besteht und keine derartige hochgradig oxidierte Tantallage aufweist, eine bessere chemische Beständigkeit und ArF-Strahlungsbeständigkeit erzielt werden.

[0021] Die vorliegenden Erfinder haben festgestellt, dass eine Schicht (hochgradig oxidierte Tantallage) mit einer gleichmäßigeren Dickenverteilung und mit geringeren Qualitätsschwankungen zwischen Produkten durch Anwenden einer später beschriebenen vorgegebenen Oberflächenbehandlung (Heißwasserbehandlung oder eine ähnliche Behandlung) bezüglich einer Oberfläche einer aus einem Material auf Tantalbasis hergestellten Lichtabschirmungsschicht oder bezüglich einer Oberfläche eines aus einem Material auf Tantalbasis hergestellten Lichtabschirmungsschichtmusters und einer Oberfläche einer Seitenwand des Musters zwangsweise ausgebildet werden kann, so dass eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit und ArF-Strahlungsbeständigkeit erzielt werden.

[0022] Hinsichtlich der aus einem Material auf Tantalbasis hergestellten Lichtabschirmungsschicht sind zwar Studien über ihre Zusammensetzung und ihre mehrlagige Struktur durchgeführt worden, allerdings kaum über eine Oberflächenlage der Lichtabschirmungsschicht aus dem Material auf Tantalbasis.

[0023] Für die aus einem Material auf Tantalbasis hergestellte Lichtabschirmungsschicht ist eine Struktur bekannt, bei der beispielsweise eine vorderseitige Antireflexionslage aus TaO auf einer lichtabschirmenden Lage aus TaN ausgebildet ist, wobei der Sauerstoffanteil der vorderseitigen Antireflexionslage aus TaO zum Verbessern der Funktion zum Verhindern der vorderseitigen Reflexion auf 56 bis 58 At.-% eingestellt ist. Es sind jedoch kaum Studien über eine Oberflächenlage der vorderseitigen Antireflexionslage aus TaO durchgeführt worden.

[0024] Unter diesen Umständen hat der vorliegende Erfinder festgestellt, dass die aus einem Material auf Tantalbasis hergestellte Lichtabschirmungsschicht nicht nur im Fall von elementarem Ta, sondern auch im Fall von TaO oder TaN oxidiert wird. Insbesondere ist, wie in **Fig.** 10 dargestellt ist, festgestellt worden, dass auch bei einer nitrierten Tantalschicht (insbesondere bei einer hochgradig nitrierten Tantalschicht) in einer Oberflächenlage der Schicht nahezu der gesamte Stickstoff durch Sauerstoff ersetzt wird, so dass Tantal zu Ta_2O_5 oxidiert wird. Es ist außerdem festgestellt worden, dass eine Oxidation in einer Oberflächenlage einer TaO-Schicht abläuft, was zu einer Oxidation zu Ta_2O_5 führt.

[0025] Außerdem ist festgestellt worden, dass in dem Fall, in dem eine Oberflächenlage aus einem Material auf Tantalbasis natürlich oxidiert, es eine lange Zeit von mindestens einem Jahr dauert (z. B. 10000 Stunden, damit eine hochgradig oxidierte Lage von der Oberflächenlage nach innen gerichtet so aufgebaut ist, so dass sie stabilisiert ist. Es kommt allerdings selten vor, dass ein Maskenrohling mit einer Lichtabschirmungsschicht für mehr als ein Jahr in der Atmosphäre belassen wird, und es ist sogar noch unvorstellbarer, dass eine Übertragungsmaske mit einem Übertragungsmuster in einer Lichtabschirmungsschicht verwendet wird, nachdem sie für mehr als ein Jahr in der Atmosphäre belassen wurde, ohne dass sie für eine Übertragung durch eine ArF-Belichtung verwendet wurde.

[0026] Es ist festgestellt worden, dass in dem Fall, in dem eine Oberflächenlage eines Materials auf Tantalbasis natürlich oxidiert, die Gleichmäßigkeit der Innerebenen-Dickenverteilung einer hochgradig oxidierten Lage und die Dickenschwankung der hochgradig oxidierten Schicht zwischen Produkten im Vergleich zu dem Fall groß werden, in dem die später beschriebene erfindungsgemäße Oberflächenbehandlung angewendet wird.

[0027] Insbesondere ist festgestellt worden, dass in dem Fall, in dem eine hochgradig oxidierte Schicht an einer Seitenwand eines Lichtabschirmungsschichtmusters durch natürliche Oxidation in einer Übertragungsmaske mit einer Lichtabschirmungsschicht ausgebildet wird, die mindestens zwei Lagen aufweist, d. h. eine vorderseitige Antireflexionslage und eine lichtabschirmende Lage, die Dickenschwankung der hochgradig oxidierten Lage zwischen der Seitenwand der vorderseitigen Antireflexionslage, die aus einem Material hergestellt ist, dessen Oxidationsgrad bei der Ausbildung der Lage relativ hoch ist, und der Seitenwand der lichtabschirmenden Lage, die aus einem Material hergestellt ist, dessen Oxidationsgrad bei der Ausbildung der Lage relativ niedrig ist, im Vergleich zu dem Fall ziemlich groß wird, in dem eine hochgradig oxidierte Lage durch die später beschriebene vorgegebene Oberflächenbehandlung ausgebildet wird.

[0028] Es ist außerdem festgestellt worden, dass eine Lichtabschirmungsschicht oder ein Lichtabschirmungsschichtmuster eines Materials auf Tantalbasis, deren/dessen Oberflächenlage als eine hochgradig oxidierte Lage ausgebildet ist, eine ausgezeichnete ArF-Strahlungsbeständigkeit aufweist.

[0029] Es ist außerdem festgestellt worden, dass in dem Fall, in dem die später beschriebene vorgegebene Oberflächenbehandlung angewendet wird, im Vergleich zu dem Fall, in dem eine hochgradig oxidierte Tantallage mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr (eine vorgegebene hochgradig oxidierte Tantallage) nicht als eine Oberflächenlage der Schicht ausgebildet ist, eine ausgezeichnete chemi-

sche Beständigkeit und ArF-Strahlungsbeständigkeit erhalten werden. Der Grund hierfür ist, dass, wenn eine chemische Behandlung mit einer Säure, einem Alkali oder einer ähnlichen Substanz in einem Zustand ausgeführt wird, in dem die vorgegebene hochgradig oxidierte Tantallage nicht als die Oberflächenlage ausgebildet ist, die Schicht beschädigt werden kann, weil sie gelöst wird.

[0030] Die vorliegenden Erfinder haben die vorstehend erwähnten Tatsachen festgestellt und die vorliegende Erfindung ausgeführt.

[0031] In der vorliegenden Beschreibung wird, wo dies geeignet ist, eine hochgradig oxidierte Tantallage mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr als eine ”vorgegebene hochgradig oxidierte Tantallage” bezeichnet, während eine oxidierte Tantallage mit einem Sauerstoffanteil von weniger als 60 At.-% als ”Tantaloxidlage” bezeichnet wird, wodurch zwischen den beiden Lagen unterschieden wird.

[0032] In der vorliegenden Beschreibung werden, wo dies geeignet ist, eine Oberflächenlage einer Lichtabschirmungsschicht, die aus einem Material auf Tantalbasis hergestellt ist, oder eine Oberflächenlage eines Lichtabschirmungsschichtmusters, das aus einem Material auf Tantalbasis hergestellt ist, und eine Oberflächenlage einer Seitenwand des Musters als ”vorgegebene Oberflächenlage” bezeichnet.

[0033] In der vorliegenden Erfindung stellt eine Oberflächenlage eine äußerste Oberfläche mit einer Tiefe von etwa mehreren nm von der Oberflächenebene dar.

[0034] Die vorliegende Erfindung ist durch die Ansprüche 1 bis 4 und 12 definiert. Die abhängigen Ansprüche definieren Ausführungsformen der Erfindung.

[0035] Erfindungsgemäß werden die folgenden Wirkungen erzielt.

(1) Weil eine hochgradig oxidierte Tantallage mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr (eine vorgegebene hochgradig oxidierte Tantallage) als eine Oberflächenlage einer aus einem Material auf Tantalbasis hergestellten Lichtabschirmungsschicht (eine vorgegebene Oberflächenlage) oder als eine Oberflächenlage eines aus einem Material auf Tantalbasis hergestellten Lichtabschirmungsschichtmusters und als eine Oberflächenlage einer Seitenwand des Musters (eine vorgegebene Oberflächenlage) ausgebildet ist, wird nicht nur die chemische Beständigkeit, z. B. die Heißwasserbeständigkeit, im Vergleich zu einer Lichtabschirmungsschicht auf MoSi-Basis erheblich verbessert, sondern es wird auch die chemische Beständigkeit im Vergleich zu einer Lichtabschirmungsschicht aus einem Material auf Tantalbasis verbessert, in der keine derartige hochgradig oxidierte Lage ausgebildet ist.

[0036] Wenn keine vorgegebene hochgradig oxidierte Tantallage als eine vorgegebene Oberflächenlage ausgebildet ist, kann es vorkommen, dass eine Lichtabschirmungsschicht oder ein Lichtabschirmungsschichtmuster durch eine Säurebehandlung, eine Alkalibehandlung oder eine ähnliche Behandlung beschädigt wird. Diese Beschädigung kann nicht geheilt werden.

(2) Wenn eine natürliche Oxidation einer Oberflächenlage eines Materials auf Tantalbasis aufgetreten ist, weil es für eine lange Zeitdauer (mehr als ein Jahr) in der Atmosphäre belassen wurde, nimmt die chemische Beständigkeit im Vergleich zu dem Fall zu, in dem keine derartige Oberflächenlage ausgebildet ist. Die Gleichmäßigkeit der Dickenverteilung der an der Oberfläche einer Lichtabschirmungsschicht oder eines Lichtabschirmungsschichtmusters ausgebildeten oxidierten Lage ist allerdings geringer als in dem Fall, in dem eine hochgradig oxidierte Tantallage durch eine Oberflächenbehandlung zwangsweise ausgebildet wird. Außerdem tritt, auch wenn in der gleichen Charge hergestellte Maskenrohlinge in der gleichen Umgebung natürlich oxidieren, unter den Maskenrohlingen tendenziell eine Dickenschwankung der hochgradig oxidierten Tantallagen in den Lichtabschirmungsschichten auf. Weil die Dicke der hochgradig oxidierten Tantallage nicht leicht erfassbar ist, ist es schwierig, eine 100%-ige Prüfung auszuführen. D. h., es ist schwierig, Maskenrohlinge mit einer geeigneten hochgradig oxidierten Tantallage durch natürliche Oxidation herzustellen. Andererseits wird in dem Fall, in dem eine hochgradig oxidierte Tantallage durch die später beschriebene vorgegebene Oberflächenbehandlung ausgebildet wird, die Gleichmäßigkeit der Dickenverteilung der hochgradig oxidierten Tantallage leicht erhalten, und ferner ist auch die Gleichmäßigkeit der Dicke der hochgradig oxidierten Tantallagen in Maskenrohlingsprodukten hoch. Daher können Maskenrohlinge mit einer vorgegebenen hochgradig oxidierten Tantallage stabil bereitgestellt werden.

(3) In einer Übertragungsmaske ist in dem Zustand, in dem eine natürliche Oxidation einer Oberflächenlage eines Lichtabschirmungsschichtmusters auf Tantalbasis und einer Oberflächenlage einer Seitenwand des Musters stattgefunden hat, die Dickenverteilung der oxidierten Lage insbesondere auf der Seite der Seitenwand tendenziell ungleichmäßig, wodurch Abschnitte mit einer geringen ArF-Strahlungsbeständigkeit erhalten werden. Wenn dagegen die später beschriebene vorgegebene Oberflächenbehandlung angewendet wird, nachdem das Lichtabschir-

mungsschichtmuster auf Tantalbasis ausgebildet worden ist, wird eine vorgegebene hochgradig oxidierte Tantallage mit einer hochgradig gleichmäßigen Dickenverteilung als eine Oberflächenlage des Musters und eine Oberflächenlage einer Seitenwand des Musters ausgebildet, so dass über das gesamte Lichtabschirmungsschichtmuster eine hohe ArF-Strahlungsbeständigkeit bereitgestellt werden kann.

(4) Eine hochgradig oxidierte Tantallage mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr hat im Vergleich zu einer Tantaloxidlage (TaO-Lage) mit einem Sauerstoffanteil von weniger als 60 At.-% eine höhere Beständigkeit bezüglich eines Ätzgases auf Chlor(Cl)basis, so dass beim Trockenätzen einer TaN-Lage oder einer ähnlichen Lage unter Verwendung der TaO-Lage als eine Maske die Beständigkeit als eine Ätzmaske im Vergleich zu dem Fall verbessert ist, in dem keine hochgradig oxidierte Tantallage mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr bereitgestellt wird. Daher ist es möglich, eine Abrundung eines Musterrandabschnitts der Tantaloxidlage (vorderseitigen Antireflexionslage) zu vermindern.

(5) Wenn, wie in einer später beschriebenen Struktur 6, eine vorderseitige Antireflexionslage nicht vollständig durch eine hochgradig oxidierte Tantallage ausgebildet wird, sondern nur eine Oberflächenlage davon durch eine hochgradig oxidierte Tantallage gebildet wird, kann die vorderseitige Antireflexionslage eine bestimmte optische Dichte für ArF-Belichtungslicht haben, was zu einer Verminderung der Dicke einer Lichtabschirmungsschicht beiträgt.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0037] Fig. 1 zeigt eine Querschnittansicht zum Darstellen der Struktur eines Maskenrohlings;

[0038] Fig. 2 zeigt eine Querschnittansicht zum Darstellen der Struktur einer Übertragungsmaske;

[0039] Fig. 3 zeigt Querschnittansichten (a) bis (g) zum Beschreiben eines Prozesses zum Herstellen eines Maskenrohlings und einer Übertragungsmaske;

[0040] Fig. 4 zeigt ein Hellfeld-(HF)STEM-Bild eines vor einer ArF-Bestrahlung beobachteten Querschnitts eines Übertragungsmusters einer gemäß Beispiel 2 hergestellten Übertragungsmaske;

[0041] Fig. 5 zeigt ein Hellfeld-(HF)STEM-Bild eines nach einer ArF-Bestrahlung beobachteten Querschnitts eines Übertragungsmusters einer gemäß Beispiel 2 hergestellten Übertragungsmaske;

[0042] Fig. 6 zeigt ein Dunkelfeld-(DF)STEM-Bild eines vor einer ArF-Bestrahlung beobachteten Querschnitts eines Übertragungsmusters einer gemäß Beispiel 2 hergestellten Übertragungsmaske;

[0043] Fig. 7 zeigt ein Dunkelfeld-(DF)STEM-Bild eines nach einer ArF-Bestrahlung beobachteten Querschnitts eines Übertragungsmusters einer gemäß Beispiel 2 hergestellten Übertragungsmaske;

[0044] Fig. 8 zeigt ein Diagramm zum Darstellen der Ergebnisse eines Vergleichs von Reflexionsspektren (vorderseitige Reflexion) vor und nach einer vorgegebenen Oberflächenbehandlung;

[0045] Fig. 9 zeigt ein Diagramm zum Darstellen der Ergebnisse (Tiefenprofil) einer Analyse einer Lichtabschirmungsschicht mit einer TaO-Antireflexionslage und einer lichtabschirmenden TaN-Lage durch AES (Augerelektronenspektroskopie) nach einer vorgegebenen Oberflächenbehandlung;

[0046] Fig. 10 zeigt ein Diagramm zum Darstellen der Ergebnisse (Tiefenprofil) einer Analyse einer hochgradig nitrierten Tantalschicht durch AES;

[0047] Fig. 11 zeigt ein Dunkelfeld-(DF)STEM-Bild eines Querschnitts einer Lichtabschirmungsschicht eines Maskenrohlings gemäß Beispiel 7;

[0048] Fig. 12 zeigt ein Elektronenbeugungsbild jedes Bereichs der Lichtabschirmungsschicht des Maskenrohlings gemäß Beispiel 7;

[0049] Fig. 13 zeigt als Ergebnis einer XPS-Analyse der Lichtabschirmungsschicht des Maskenrohlings gemäß Beispiel 7 erhaltene Ta 4f-Schmalspektren;

[0050] Fig. 14 zeigt ein Ergebnis (Tiefenprofil) einer XPS-Analyse einer Lichtabschirmungsschicht von Beispiel 13, die durch eine TaBO-Lage und eine TaBN-Lage gebildet wird;

[0051] Fig. 15 zeigt ein als Ergebnis einer XPS-Analyse einer Lichtabschirmungsschicht eines Maskenrohlings gemäß Beispiel 13 erhaltenes Ta 4f-Schmalspektrum einer hochgradig oxidierten Lage **4**;

[0052] Fig. 16 zeigt ein als Ergebnis einer XPS-Analyse einer Lichtabschirmungsschicht eines Maskenrohlings gemäß Beispiel 13 erhaltenes Ta 4f-Schmalspektrum einer TaBO-Lage **3**; und

[0053] Fig. 17 zeigt ein als Ergebnis einer XPS-Analyse einer Lichtabschirmungsschicht eines Maskenrohlings gemäß Beispiel 13 erhaltenes Ta 4f-Schmalspektrum einer TaBN-Lage **2**.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0054] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend ausführlich beschrieben.

[0055] Ein Maskenrohling dient zum Herstellen einer Übertragungsmaske und kann eine auf einem transparenten Substrat ausgebildete Lichtabschirmungsschicht aufweisen, wobei
die Lichtabschirmungsschicht aus einem Material hergestellt ist, das Tantal als eine Hauptmetallkomponente enthält, und
eine hochgradig oxidierte Lage mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr als eine Oberflächenlage der Lichtabschirmungsschicht auf einer der Seite des transparenten Substrats abgewandten Seite ausgebildet ist.

[0056] Eine Übertragungsmaske kann ein Lichtabschirmungsschichtmuster auf einem transparenten Substrat aufweisen,
wobei das Lichtabschirmungsschichtmuster aus einem Material hergestellt ist, das Tantal als eine Hauptkomponente aufweist, und
wobei eine hochgradig oxidierte Lage mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr als eine Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters auf einer der Seite des transparenten Substrats abgewandten Seite und als eine Oberflächenlage einer Seitenwand des Lichtabschirmungsschichtmusters ausgebildet ist.

[0057] In der vorliegenden Erfindung stellt die Oberflächenlage, die auf der der Seite des transparenten Substrats abgewandten Seite angeordnet ist, eine Lage dar, die eine Oberfläche aufweist, die auf der der Seite des transparenten Substrats abgewandten Seite angeordnet ist und eine bestimmte Tiefe von dieser Oberfläche hat.

[0058] Eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit und eine ArF-Strahlungsbeständigkeit werden erhalten durch Ausbilden einer hochgradig oxidierten Tantallage mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr (einer vorgegebenen hochgradig oxidierten Tantallage) als eine Oberflächenlage einer Lichtabschirmungsschicht, die aus einem Material besteht, das Tantal als eine Hauptmetallkomponente enthält (nachstehend als ”Material auf Tantalbasis” bezeichnet) (eine vorgegebene Oberflächenlage), oder als eine Oberflächenlage eines aus einem Material auf Tantalbasis hergestellten Lichtabschirmungsschichtmusters und eine Oberflächenlage einer Seitenwand des Musters (eine vorgegebene Oberflächenlage).

[0059] Es wird davon ausgegangen, dass in einer als eine vorgegebene Oberflächenlage ausgebildeten ”Tantaloxidlage”, wenn ihr Sauerstoffanteil kleiner ist als 60 At.-%, überwiegend der Verbindungszustand TaO auftritt, der ein relativ instabiler Oxidationszustand ist. Der Oxidationsgrad von TaO ist unter den Oxiden von Tantal am niedrigsten, so dass eine TaO-Lage in der vorliegenden Erfindung nicht als ”hochgradig oxidierte Lage” betrachtet wird.

[0060] Eine Tantaloxidlage mit einem Sauerstoffanteil von weniger als 60 At.-% wird als eine vorderseitige Antireflexionslage ausgebildet. In diesem Fall beträgt der Sauerstoffanteil beispielsweise 50 At.-% oder mehr (z. B. 56 bis 58 At.-%).

[0061] Es ist wünschenswert, dass die Kristallstruktur einer Lichtabschirmungsschicht eines Maskenrohlings oder einer Übertragungsmaske mikrokristallin, vorzugsweise amorph, ist. Dies trifft auch auf die erfindungsgemäße Lichtabschirmungsschicht zu. Daher wird die Kristallstruktur der Lichtabschirmungsschicht kaum eine Einzelstruktur und befindet sich tendenziell in einem Zustand, in dem mehrere Kristallstrukturen gemischt sind. D. h., im Fall einer hochgradig oxidierten Tantallage hat diese tendenziell einen Zustand, in dem TaO-Verbindungen, Ta_2O_3-Verbindungen, TaO_2-Verbindungen und Ta_2O_5-Verbindungen gemischt auftreten. Wenn der Anteil der Ta_2O_5-Verbindungen in einer vorgegebenen Oberflächenlage der Lichtabschirmungsschicht zunimmt, nehmen die chemische Beständigkeit und die ArF-Strahlungsbeständigkeit zu, während, wenn der Anteil der TaO-Verbindungen zunimmt, die chemische Beständigkeit und die ArF-Strahlungsbeständigkeit abnehmen.

[0062] In der vorliegenden Erfindung wird davon ausgegangen, dass in der vorgegebenen hochgradig oxidierten Tantallage, wenn ihr Sauerstoffanteil 60 At.-% oder mehr und weniger als 66,7 At.-% beträgt, unter den Verbindungszuständen von Tantal und Sauerstoff tendenziell überwiegend Ta_2O_3-Verbindungen auftreten, so dass die instabilsten TaO-Verbindungen im Vergleich zu dem Fall wesentlich abnehmen, in dem der Sauerstoffanteil kleiner ist als 60 At.-%.

[0063] In der vorliegenden Erfindung wird davon ausgegangen, dass in der vorgegebenen hochgradig oxidierten Tantallage, wenn ihr Sauerstoffanteil 66,7 At.-% oder mehr beträgt, unter den Verbindungszuständen von Tantal und Sauerstoff tendenziell überwiegend TaO_2-Verbindungen auftreten, so dass die instabilsten TaO-Verbindungen und die nächst-instabilsten Ta_2O_3-Verbindungen wesentlich abnehmen.

[0064] In der vorgegebenen hochgradig oxidierten Tantallage sind, wenn ihr Sauerstoffanteil 60 At.-% oder mehr beträgt, nicht nur der stabilste Zustand ”Ta_2O_5” enthalten sondern auch die Verbindungszustände ”Ta_2O_3” und ”TaO_2”. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass mindestens der Anteil der instabilsten TaO-Verbindungen einen unteren Grenzwert

erreicht, d. h., einen Wert, der ausreichend klein ist, damit keine Verminderung der chemischen Beständigkeit und der ArF-Strahlungsbeständigkeit verursacht wird.

[0065] In der vorliegenden Erfindung wird davon ausgegangen, dass in der vorgegebenen hochgradig oxidierten Tantallage, wenn ihr Sauerstoffanteil 68 At.-% oder mehr beträgt, nicht nur Ta_2O_3-Verbindungen vorherrschen, sondern auch das Verhältnis (d. h. das Auftritts- oder Häufigkeitsverhältnis) der Verbindungszustände Ta_2O_5 zunimmt. Mit einem derartigen Sauerstoffanteil sind die Verbindungszustände "Ta_2O_3" und "TaO_2" kaum vorhanden, und der Verbindungszustand "TaO" kann nicht vorhanden sein. In der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die hochgradig oxidierte Lage Ta_2O_3-Verbindungen in einem Häufigkeitsverhältnis aufweist, das höher ist als dasjenige der Ta_2O_5-Verbindungen in der Lichtabschirmungsschicht oder im Lichtabschirmungsschichtmuster, mit Ausnahme der hochgradig oxidierten Lage. Weil Ta_2O_5-Verbindungen einen sehr stabilen Verbindungszustand bilden, werden eine Maskenreinigungsbeständigkeit, z. B. eine chemische Beständigkeit und Heißwasserbeständigkeit, und eine ArF-Strahlungsbeständigkeit durch Erhöhen des Häufigkeitsverhältnisses der Ta_2O_5-Verbindungen in der hochgradig oxidierten Lage wesentlich verbessert.

[0066] In der vorliegenden Erfindung wird davon ausgegangen, dass die hochgradig oxidierte Tantallage im Wesentlichen nur durch den Verbindungszustand Ta_2O_5 gebildet wird, wenn ihr Sauerstoffanteil 71,4 At.-% beträgt.

[0067] In der vorliegenden Erfindung wird die hochgradig oxidierte Tantallage am bevorzugtesten nur durch den Verbindungszustand Ta_2O_5 gebildet.

[0068] In der vorliegenden Erfindung ist es, wenn die vorgegebene hochgradig oxidierte Tantallage nur durch den Verbindungszustand Ta_2O_5 gebildet wird, bevorzugt, dass die vorgegebene hochgradig oxidierte Tantallage im Wesentlichen aus Tantal und Sauerstoff besteht. Dies ist der Fall, weil die hochgradig oxidierte Tantallage vorzugsweise im Wesentlichen nur durch den Verbindungszustand Ta_2O_5 und ähnliche gebildet wird.

[0069] Wenn die vorgegebene hochgradig oxidierte Tantallage im Wesentlichen aus Tantal und Sauerstoff gebildet wird, ist es bevorzugt, dass Stickstoff oder ein anderes Element innerhalb eines Mengenbereichs enthalten ist, in dem die Funktion und die Wirkung der vorliegenden Erfindung nicht beeinflusst werden, und nicht in einer wesentlichen Menge enthalten ist.

[0070] In der vorliegenden Erfindung kann als ein Verfahren zum Ausbilden der hochgradig oxidierten Tantallage mit dem Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr (der vorgegebenen hochgradig oxidierten Sauerstofflage) eine Heißwasserbehandlung, eine Behandlung mit ozonhaltigem Wasser, eine Wärmebehandlung in einem sauerstoffhaltigen Gas, eine Ultraviolettlichtbestrahlungsbehandlung in einem sauerstoffhaltigen Gas, eine O_2-Plasmabehandlung oder eine ähnliche Behandlung verwendet werden.

[0071] In der vorliegenden Erfindung kann die Lichtabschirmungsschicht eine einlagige Struktur oder eine mehrlagige Struktur haben.

[0072] Die Lichtabschirmungsschicht kann eine Antireflexionslage aufweisen.

[0073] Die Lichtabschirmungsschicht kann eine Zusammensetzungsgradientenschicht sein.

[0074] Die Lichtabschirmungsschicht kann eine zweilagige Struktur haben, in der eine lichtabschirmende Lage und eine vorderseitige Antireflexionslage in dieser Folge ausgehend von der Seite eines transparenten Substrats laminiert sind.

[0075] Die Lichtabschirmungsschicht kann eine dreilagige Struktur haben, in der eine rückseitige Antireflexionslage, eine lichtabschirmende Lage und eine vorderseitige Antireflexionslage in dieser Folge ausgehend von der Seite eines transparenten Substrats laminiert sind.

[0076] In der vorliegenden Erfindung kann das Material, das Tantal als die Hauptmetallkomponente enthält und die Lichtabschirmungsschicht bildet, beispielsweise elementares Tantal (Ta), stickstoffhaltiges Tantal (TaN), sauerstoffhaltiges Tantal (TaO), Stickstoff und Sauerstoff enthaltendes Tantal (TaON), borhaltiges Tantal (TaB), Stickstoff und Bor enthaltendes Tantal (TaBN), Sauerstoff und Bor enthaltendes Tantal (TaBO), ein Verbundmaterial davon oder ein ähnliches Material sein. Außerdem kann einer Gruppe der vorstehend erwähnten Materialien Kohlenstoff (C) hinzugefügt werden.

[0077] Die hochgradig oxidierte Tantallage mit dem Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr (die vorgegebene hochgradig oxidierte Tantallage) kann eine Dicke von 1,5 nm oder mehr und 4 nm oder weniger haben.

[0078] Wenn die Dicke kleiner ist als 1,5 nm, ist sie zu dünn, so dass die Wirkung nicht erwartet werden kann, während, wenn die Dicke größer ist als 4 nm, das vorderseitige Reflexionsvermögen stark beeinflusst wird, so dass es schwierig wird, eine Steuerung zum Einstellen eines vorgegebenen vorderseitigen Reflexionsvermögens (Reflexionsvermögen für ArF-

Belichtungslicht oder Reflexionsspektrum für Licht mit jeweiligen Wellenlängen) auszuführen. Außerdem wird, weil die hochgradig oxidierte Tantallage eine sehr geringe optische Dichte für ArF-Belichtungslicht hat, die optische Dichte, die durch die vorderseitige Antireflexionslage erzielt werden kann, vermindert, wodurch Beeinträchtigungen hinsichtlich der Verminderung der Dicke der lichtabschirmenden Lage auftreten.

[0079] Wenn die hochgradig oxidierte Tantallage durch Anwenden der später beschriebenen vorgegebenen Oberflächenbehandlung unmittelbar nach der Ausbildung der Lichtabschirmungsschicht oder in einem Zustand angewendet wird, in dem nach der Ausbildung der Lichtabschirmungsschicht keine natürliche Oxidation auftritt, liegt die Dicke der hochgradig oxidierten Tantallage tendenziell im Bereich von 1,5 nm bis 4 nm. Wenn die Dicke innerhalb dieses Bereichs liegt, werden eine ausreichende chemische Beständigkeit und eine ausreichende ArF-Strahlungsbeständigkeit erhalten. Unter Berücksichtigung des Gleichgewichts zwischen der Gewährleistung der optischen Dichte der gesamten Lichtabschirmungsschicht und der Verbesserung der chemischen Beständigkeit und der ArF-Strahlungsbeständigkeit, wird die Dicke der hochgradig oxidierten Tantallage bevorzugter auf den Bereich von 1,5 nm oder mehr und 3 nm oder weniger eingestellt.

[0080] Gemäß diesem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird die Lichtabschirmungsschicht oder das Lichtabschirmungsschichtmuster aus einem Material hergestellt, das ferner Stickstoff enthält.

[0081] Die Struktur ist vorteilhaft hinsichtlich der Verhinderung der rückseitigen Reflexion und ist, weil keine rückseitige Antireflexionslage zum Verhindern der rückseitigen Reflexion zwischen den transparenten Substrat und der Lichtabschirmungsschicht ausgebildet werden muss, auch vorteilhaft hinsichtlich der Gewährleistung des Lichtabschirmungsvermögens mit einer relativ geringen Dicke.

[0082] Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung hat die Lichtabschirmungsschicht eine Struktur, bei der mindestens eine lichtabschirmende Lage und eine vorderseitige Antireflexionslage in dieser Folge ausgehend von der Seite des transparenten Substrats laminiert sind, und
die hochgradig oxidierte Lage als eine Oberflächenlage der vorderseitigen Antireflexionslage auf einer der Seite der lichtabschirmenden Lage gegenüberliegenden Seite ausgebildet ist.

[0083] Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann das Lichtabschirmungsschichtmuster eine Struktur haben, bei der mindestens eine lichtabschirmende Lage und eine vorderseitige Antireflexionslage in dieser Folge ausgehend von der Seite des transparenten Substrats laminiert sind.

[0084] Diese Struktur ist hinsichtlich der Verhinderung der vorderseitigen Reflexion vorteilhaft, und durch Ausbilden der lichtabschirmenden Lage aus einem Material mit einem hohen Lichtabschirmungsvermögen ist sie auch hinsichtlich der Gewährleistung des Lichtabschirmungsvermögens mit einer relativ geringen Dicke vorteilhaft.

[0085] In der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass der Sauerstoffanteil der vorderseitigen Antireflexionslage niedriger ist als der Sauerstoffanteil der hochgradig oxidierten Lage.

[0086] Die Struktur ist hinsichtlich der Erzielung eines vorgegebenen vorderseitigen Reflexionsvermögens mit einer geringeren Dicke vorteilhaft.

[0087] In der vorliegenden Erfindung ist der Sauerstoffanteil der vorderseitigen Antireflexionslage vorzugsweise kleiner als 60 At.-%.

[0088] In der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass der Sauerstoffanteil der vorderseitigen Antireflexionslage 50 At.-% oder mehr beträgt.

[0089] Diese Struktur ist hinsichtlich einer Erhöhung (Maximierung) der Wirkung zum Verhindern der vorderseitigen Reflexion vorteilhaft. Außerdem nimmt, wenn die vorderseitige Antireflexionslage beim Trockenätzen der lichtabschirmenden Lage unter Verwendung eines Gases auf Chlorbasis als eine Ätzmaske (Hartmaske) verwendet wird, die Ätzbeständigkeit bezüglich des Gases auf Chlorbasis zu, so dass eine höhere Ätzselektivität gewährleistet werden kann. Wenn die vorderseitige Antireflexionslage ferner Stickstoff enthält, beträgt der Gesamtanteil von Stickstoff und Sauerstoff vorzugsweise 50 At.-% oder mehr, so dass, auch wenn der Sauerstoffanteil unter 50 At.-% absinkt, die Wirkung zum Verhindern der vorderseitigen Reflexion noch immer erhöht werden kann.

[0090] Hinsichtlich einer Erhöhung (Maximierung) der Wirkung zum Verhindern der vorderseitigen Reflexion ist es bevorzugt, dass beispielsweise der Sauerstoffanteil der vorderseitigen Antireflexionslage auf 56 bis 58 At.-% eingestellt wird und die hochgradig oxidierte Tantallage mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr als eine Oberflächenlage der vorderseitigen Antireflexionslage ausgebildet wird.

[0091] Es ist bevorzugt, dass die hochgradig oxidierte Lage Ta_2O_5-Verbindungen in einem Häufigkeitsverhältnis aufweist, das höher ist als dasjenige der Ta_2O_5-Verbindungen in der vorderseitigen Antireflexionslage.

[0092] Weil die Ta_2O_5-Verbindungen einen extrem stabilen Verbindungszustand darstellen, werden die Maskenreinigungsbeständigkeit, z. B. die chemische Beständigkeit und die Heißwasserbeständigkeit, und die ArF-Strahlungsbeständigkeit durch Erhöhen des Häufigkeitsverhältnisses von Ta_2O_5-Verbindungen in der hochgradig oxidierten Lage wesentlich verbessert.

[0093] Es ist bevorzugt, dass die lichtabschirmende Lage aus einem Material hergestellt ist, das außerdem Stickstoff enthält.

[0094] Diese Struktur ist hinsichtlich der Verhinderung der rückseitigen Reflexion und außerdem hinsichtlich der Gewährleistung des Lichtabschirmungsvermögens der Lichtabschirmungsschicht mit einer relativ geringen Dicke vorteilhaft.

[0095] Es ist bevorzugt, dass die Lichtabschirmungsschicht oder das Lichtabschirmungsschichtmuster eine Dicke von weniger als 60 nm hat.

[0096] Diese Strukturen sind hinsichtlich einer Übertragung eines feineren Musters vorteilhaft.

[0097] Insbesondere für eine Übertragungsmaske zur Verwendung in der Hyper-NA-Belichtungs(Immersionsbelichtungs)generation ist es erforderlich, eine Maskenmusterkorrektur, z. B. eine OPC-Korrektur (Nahbereichskorrektur) oder eine SRAF-(sub-resolution assist feature)Korrektur vorzunehmen. Zum Vermindern der Rechenlast einer für eine derartige Korrektur erforderlichen Simulation ist es effektiv, die Dicke eines Maskenmusters zu vermindern, wobei dies durch die vorstehend erwähnte Struktur erreicht werden kann.

[0098] Der vorliegende Erfinder hat aufgezeigt, dass eine erste Behandlung nach dem Ausbilden einer Lichtabschirmungsschicht oder nach dem Ausbilden eines Lichtabschirmungsschichtmusters durch Ätzen der Lichtabschirmungsschicht die chemische Beständigkeit und die ArF-Strahlungsbeständigkeit wesentlich beeinflusst und damit wichtig ist.

[0099] Der vorliegende Erfinder hat festgestellt, dass, wenn die erste Behandlung nicht geeignet ist, die Lichtabschirmungsschicht oder das Lichtabschirmungsschichtmuster beschädigt werden kann. Beispielsweise ist festgestellt worden, dass, wenn die erste Behandlung eine Behandlung unter Verwendung einer Alkalilösung ist, wie beispielsweise einer wässerigen Lösung, die Ammoniak und Wasserstoffperoxid enthält, die Lichtabschirmungsschicht oder das Lichtabschirmungsschichtmuster beschädigt werden kann (insbesondere wird, wenn eine TaN-Lage enthalten ist, die TaN-Lage beschädigt). Außerdem ist festgestellt worden, dass beispielsweise in dem Fall, in dem die Lichtabschirmungsschicht Bor enthält, wenn die erste Behandlung eine Säurebehandlung unter Verwendung eines Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid-Gemischs, einer heißen konzentrierten Schwefelsäure, usw. ist, die Lichtabschirmungsschicht oder das Lichtabschirmungsschichtmuster beschädigt werden kann.

[0100] Der vorliegende Erfinder hat festgestellt, dass eine oder mehr Behandlungen unter einer Heißwasserbehandlung, einer Behandlung mit ozonhaltigem Wasser, einer Wärmebehandlung in einem sauerstoffhaltigen Gas, einer Ultraviolettbestrahlungsbehandlung in einem sauerstoffhaltigen Gas und einer Oberflächenbehandlung mit einem Sauerstoffplasma als die erste Behandlung geeignet sind.

[0101] Eine gleichmäßige, feste und stabile Schicht (hochgradig oxidierte Tantallage) kann durch Anwenden der vorstehend erwähnten vorgegebenen Oberflächenbehandlung zwangsweise ausgebildet werden, wodurch eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit und eine ausgezeichnete ArF-Strahlungsbeständigkeit erhalten werden.

[0102] Die vorstehend erwähnte vorgegebene Oberflächenbehandlung kann auch als eine Reinigungsbehandlung dienen.

[0103] Weil aufgezeigt worden ist, dass durch Anwenden der vorstehend erwähnten vorgegebenen Oberflächenbehandlung eine hochgradig oxidierte Tantallage mit einer vorgegebenen Dicke als eine Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters ausgebildet werden kann, ist in dem Fall, in dem die vorstehend erwähnte vorgegebene Oberflächenbehandlung angewendet wird, keine Bestätigung durch eine Analyse erforderlich. Andererseits wird im Fall einer natürlichen Oxidation der Verlauf der Oxidation durch eine Umgebung, in der ein Substrat mit einem Lichtabschirmungsmuster belassen wird, stark beeinflusst, so dass es schwierig ist, die Dicke der Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters zu steuern. Gegenwärtig steht kein innerhalb einer kurzen Zeit ausführbares und zerstörungsfreies spezifisches Verfahren zum Erfassen der Dicke einer hochgradig oxidierten Tantallage zur Verfügung, so dass es schwierig ist, eine 100%-ige Prüfung auszuführen. Außerdem ist im Fall einer natürlichen Oxidation mehr als ein Jahr (z. B. 10000 Stunden) erforderlich, so dass auch Probleme hinsichtlich des Produkt- oder Fertigungsmanagements oder der Fertigungssteuerung auftreten.

[0104] Ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Herstellen einer Übertragungsmaske dient zum Herstellen einer Übertragungsmaske mit einem Lichtabschirmungsschichtmuster auf einem transparenten Substrat und ist gekennzeichnet durch die Schritte:
Ausbilden einer Lichtabschirmungsschicht auf dem transparenten Substrat, die aus einem Material be-

steht, das Tantal als eine Hauptmetallkomponente enthält;
Ätzen der Lichtabschirmungsschicht zum Ausbilden eines Lichtabschirmungsschichtmusters; und
Behandeln des Lichtabschirmungsschichtmusters mit Heißwasser oder Ozonwasser zum Ausbilden einer hochgradig oxidierten Lage mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr als eine Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters.

[0105] Bei der Behandlung mit Heißwasser wird vorzugsweise Reinwasser oder ultrareines Wasser verwendet, wie beispielsweise entionisiertes Wasser (DI-Wasser).

[0106] Die Temperatur des Heißwassers beträgt vorzugsweise etwa 70°C bis 90°C.

[0107] Die Behandlungszeit mit dem Heißwasser beträgt vorzugsweise etwa 10 bis 120 Minuten.

[0108] Bei der Behandlung mit Ozonwasser wird vorzugsweise Wasser verwendet, das 40 ppm bis 60 ppm Ozon enthält.

[0109] Die Temperatur des ozonhaltigen Wassers beträgt vorzugsweise etwa 15°C bis 30°C.

[0110] Die Behandlungszeit mit dem ozonhaltigen Wasser beträgt vorzugsweise etwa 10 bis 20 Minuten.

[0111] Ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Herstellen einer Übertragungsmaske dient zum Herstellen einer Übertragungsmaske mit einem Lichtabschirmungsschichtmuster auf einem transparenten Substrat und ist gekennzeichnet durch die Schritte:
Ausbilden einer Lichtabschirmungsschicht auf dem transparenten Substrat, die aus einem Material besteht, das Tantal als eine Hauptmetallkomponente enthält;
Ätzen der Lichtabschirmungsschicht zum Ausbilden eines Lichtabschirmungsschichtmusters; und
Wärmebehandeln des Lichtabschirmungsschichtmusters in einem sauerstoffhaltigen Gas zum Ausbilden einer hochgradig oxidierten Lage mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr als eine Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters.

[0112] Die Temperatur bei der Wärmebehandlung beträgt vorzugsweise etwa 120°C bis 280°C.

[0113] Die Behandlungszeit der Wärmebehandlung beträgt vorzugsweise etwa 5 bis 30 Minuten.

[0114] Als das sauerstoffhaltige Gas kann die Umgebungsatmosphäre, eine Atmosphäre mit einer Sauerstoffkonzentration, die höher ist als diejenige der Umgebungsatmosphäre, oder eine ähnliche Atmosphäre verwendet werden.

[0115] Ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Herstellen einer Übertragungsmaske dient zum Herstellen einer Übertragungsmaske mit einem Lichtabschirmungsschichtmuster auf einem transparenten Substrat und ist gekennzeichnet durch die Schritte:
Ausbilden einer Lichtabschirmungsschicht auf dem transparenten Substrat, die aus einem Material besteht, das Tantal als eine Hauptmetallkomponente enthält;
Ätzen der Lichtabschirmungsschicht zum Ausbilden eines Lichtabschirmungsschichtmusters; und
Behandeln des Lichtabschirmungsschichtmusters mit Ultraviolettlichtstrahlung in einem sauerstoffhaltigen Gas zum Ausbilden einer hochgradig oxidierten Lage mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr als eine Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters.

[0116] Das für die Ultraviolettlichtbestrahlungsbehandlung verwendete Ultraviolettlicht kann eine beliebige Wellenlänge haben, solange dadurch Ozon aus Sauerstoff erzeugt werden kann, das in dem eine Oberfläche des Lichtabschirmungsschichtmusters umgebenden Gas (der Atmosphäre) enthalten ist. Monochromatisches kurzwelliges Ultraviolettlicht, wie beispielsweise KrF-Excimerlaserlicht, ArF-Excimerlaserlicht, Xe_2-Excimerlaserlicht oder Xe_2-Excimerlicht, ist bevorzugt, weil es Ozon aus umgebendem Sauerstoff effizient erzeugen und die Wärmeerzeugung der mit dem Ultraviolettlicht bestrahlten Lichtabschirmungsschicht minimieren kann.

[0117] Im Fall des Excimerlaserlichts ist der Strahlungsbereich aufgrund seiner Eigenschaften schmal, so dass es erforderlich ist, die Oberfläche des Lichtabschirmungsschichtmusters zu scannen. Daher kann die Bestrahlungszeit der Ultraviolettlichtbestrahlungsbehandlung nicht uneingeschränkt festgelegt werden, sondern sie beträgt beispielsweise vorzugsweise 15 bis 30 Minuten. Andererseits beträgt die Bestrahlungszeit im Fall einer Ultraviolettlichtbestrahlung unter Verwendung einer Ultrahochdruck-Quecksilberdampflampe vorzugsweise etwa 1 bis 10 Minuten.

[0118] Das sauerstoffhaltige Gas kann einen atmosphärischen Zustand haben oder eine Atmosphäre mit einer Sauerstoffgaskonzentration sein, die höher ist als diejenige des atmosphärischen Zustands oder kann in einem ähnlichen Zustand vorliegen.

[0119] Ein Verfahren zum Herstellen einer Übertragungsmaske dient zum Herstellen einer Übertragungsmaske mit einem Lichtabschirmungsschichtmuster auf einem transparenten Substrat und kann die Schritte aufweisen:
Ausbilden einer Lichtabschirmungsschicht auf dem transparenten Substrat, die aus einem Material besteht, das Tantal als eine Hauptmetallkomponente enthält;

Ätzen der Lichtabschirmungsschicht zum Ausbilden eines Lichtabschirmungsschichtmusters; und
Oberflächenbehandeln des Lichtabschirmungsschichtmusters mit einem Sauerstoffplasma zum Ausbilden einer hochgradig oxidierten Lage mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr als eine Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters.

[0120] Die Behandlungszeit mit dem Sauerstoffplasma beträgt vorzugsweise etwa 1 bis 10 Minuten.

[0121] Ein Verfahren zum Herstellen einer Übertragungsmaske dient zum Herstellen einer Übertragungsmaske mit einem Lichtabschirmungsschichtmuster auf einem transparenten Substrat und kann die Schritte aufweisen:
Ausbilden einer Lichtabschirmungsschicht auf dem transparenten Substrat, die aus einem Material besteht, das Tantal als eine Hauptmetallkomponente enthält;
Ätzen der Lichtabschirmungsschicht zum Ausbilden eines Lichtabschirmungsschichtmusters; und
Ausbilden einer hochgradig oxidierten Lage mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr auf einer Oberfläche des Lichtabschirmungsschichtmusters durch Sputtern.

[0122] In der vorliegenden Erfindung ist es, wenn Ta als ein Target verwendet wird, schwierig, eine Tantalschicht mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr mit niedriger Defektrate durch DC-Magnetronsputtern auszubilden, so dass vorzugsweise HF-Magnetronsputtern oder Ionenstrahlsputtern verwendet wird.

[0123] Insbesondere bei der Ausbildung einer vorgegebenen Oberflächenlage unter Verwendung eines Ta_2O_5-Targets ist die Schichtausbildung durch DC-Magnetronsputtern schwierig, weil Ta_2O_5 keine Leitfähigkeit besitzt, so dass es erforderlich ist, HF-Magnetronsputtern oder Ionenstrahlsputtern zu verwenden.

[0124] Auch bei der Ausbildung einer vorgegebenen Oberflächenlage durch HF-Magnetronsputtern oder Ionenstrahlsputtern unter Verwendung eines Ta_2O_5-Targets kann die Oberflächenlage einen Sauerstoffmangel (wenn vom Ta_2O_5-Verbindungszustand verschiedene Verbindungszustände vorhanden sind) in einer Atmosphäre erfahren, in der nur ein Edelgas als Schichtausbildungsgas in eine Sputterkammer eingeleitet wird. Um dies zu verhindern, ist es bevorzugt, dass die Oberflächenlage durch Einleiten eines Mischgases aus einem Edelgas und Sauerstoff als Beschichtungsgas in die Sputterkammer eingeleitet wird.

[0125] Es kann bevorzugt sein, dass die hochgradig oxidierte Lage Ta_2O_5-Verbindungen in einem Häufigkeitsverhältnis aufweist, das höher ist als dasjenige der Ta_2O_5-Verbindungen in der vorderseitigen Antireflexionslage.

[0126] Weil die Ta_2O_5-Verbindungen einen extrem stabilen Verbindungszustand darstellen, werden die Maskenreinigungsbeständigkeit, z. B. die chemische Beständigkeit und die Heißwasserbeständigkeit, und die ArF-Strahlungsbeständigkeit durch Erhöhen des Häufigkeitsverhältnisses von Ta_2O_5-Verbindungen in der hochgradig oxidierten Lage wesentlich verbessert.

[0127] Die Maskenreinigungsbeständigkeit, wie beispielsweise die chemische Beständigkeit und die Heißwasserbeständigkeit, und die ArF-Strahlungsbeständigkeit werden durch die Erfindung wesentlich verbessert. Daher ist die Erfindung insbesondere für eine Übertragungsmaske und einen Maskenrohling geeignet, die für Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von 200 nm oder weniger angepasst sind.

[0128] Durch die Erfindung werden die Maskenreinigungsbeständigkeit, wie beispielsweise die chemische Beständigkeit und die Heißwasserbeständigkeit, wesentlich verbessert. Daher ist die Erfindung insbesondere für eine Übertragungsmaske und einen Maskenrohling geeignet, die für KrF-Excimerlaser-Belichtungslicht (mit einer Wellenlänge von 248 nm) angepasst sind.

[0129] In der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise Sputtern als ein Verfahren zum Ausbilden der Lichtabschirmungsschicht verwendet, die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht darauf beschränkt.

[0130] Vorzugsweise wird eine DC-Magnetronsputtervorrichtung als Sputtervorrichtung verwendet, die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf diese Beschichtungsvorrichtung beschränkt. Alternativ kann eine andersartige Sputtervorrichtung verwendet werden, wie beispielsweise eine HF-Magnetronsputtervorrichtung.

[0131] In der vorliegenden Erfindung wird als der vorstehend erwähnte Ätzprozess vorzugsweise ein Trockenätzprozess verwendet, der dazu geeignet ist, ein Feinmuster auszubilden.

[0132] In der vorliegenden Erfindung kann beispielsweise ein Gas auf Fluorbasis, wie beispielsweise SF_6, CF_4, C_2F_6 oder CHF_3 beim Trockenätzen eines sauerstoffhaltigen Materials auf Tantalbasis (Tantaloxidlage, hochgradig oxidierte Tantallage, usw.) verwendet werden.

[0133] In der vorliegenden Erfindung kann beispielsweise ein Gas auf Fluorbasis, wie beispielsweise SF_6, CF_4, C_2F_6 oder CHF_3, ein Mischgas aus einem derartigen Gas auf Fluorbasis und He, H_2, N_2, Ar, C_2H_4, O_2

oder einem ähnlichen Gas, ein Gas auf Chlorbasis, wie beispielsweise Cl_2 oder CH_2Cl_2, oder ein Mischgas aus einem derartigen Gas auf Chlorbasis und He, H_2, N_2, Ar, C_2H_4 oder einem ähnlichen Gas verwendet werden.

[0134] In der vorliegenden Erfindung ist das transparente Substrat nicht besonders eingeschränkt, so lange es bezüglich der zu verwendenden Belichtungswellenlänge transparent ist. In der vorliegenden Erfindung können ein synthetisches Quarzsubstrat, ein Quarzsubstrat und verschiedenartige andere Glassubstrate verwendet werden (z. B. ein CaF_2-Substrat, ein Soda-Kalk-Glassubstrat, ein Aluminosilikatglassubstrat, ein alkalifreies Glassubstrat, ein Glassubstrat mit geringer Wärmeausdehnung usw.), wobei unter diesen das synthetische Quarzsubstrat für die vorliegende Erfindung besonders geeignet ist, weil es im Bereich von ArF-Excimerlaserlicht oder bei kürzerwelligem Licht eine hohe Transparenz aufweist.

[0135] Ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Herstellen eines Halbleiterbauelements ist durch die Schritte gekennzeichnet:
Ausbilden eines Schaltungsmusters auf einem Halbleiterwafer unter Verwendung der vorstehend erwähnten Übertragungsmaske gemäß einer der Strukturen oder der Übertragungsmaske, die durch das vorstehend erwähnte Verfahren hergestellt wird.

[0136] Das Lichtabschirmungsschichtmuster der erfindungsgemäßen Übertragungsmaske hat eine ausgezeichnete Heißwasserbeständigkeit, chemische Beständigkeit, usw. und außerdem eine ausgezeichnete ArF-Strahlungsbeständigkeit. Daher treten nur eine geringe Verminderung einer Leitungsbreite während der Maskenreinigung auf, und es wird nur eine geringe Zunahme der Leitungsbreite aufgrund einer Bestrahlung durch den ArF-Excimerlaser erhalten. Infolgedessen kann ein Feinmuster (beispielsweise ein Schaltungsmuster eines DRAM mit einer Strukturbreite (Half Pitch, HP) von 45 nm) auf eine Resistschicht auf einem Halbleiterwafer mit einer hohen Genauigkeit übertragen werden. Infolgedessen kann das Feinmuster auf dem Halbleiterwafer unter Verwendung eines Resistmusters, das durch eine Belichtung/Übertragung unter Verwendung der erfindungsgemäßen Übertragungsmaske ausgebildet wird, mit einer hohen Genauigkeit ausgebildet werden.

[0137] Ein Maskenrohling kann zum Herstellen der Übertragungsmaske verwendet werden und eine Lichtabschirmungsschicht auf einem transparenten Substrat aufweisen, wobei:
die Lichtabschirmungsschicht aus einem Material hergestellt ist, das Tantal als eine Hauptmetallkomponente enthält,
eine hochgradig oxidierte Lage als eine Oberflächenlage der Lichtabschirmungsschicht auf einer der Seite des transparenten Substrats abgewandten Seite ausgebildet ist, und
die hochgradig oxidierte Lage Ta_2O_5-Verbindungen in einem Häufigkeitsverhältnis aufweist, das höher ist als dasjenige der Ta_2O_5-Verbindungen in der Lichtabschirmungsschicht, mit Ausnahme der hochgradig oxidierten Lage (Struktur 31).

[0138] Eine Übertragungsmaske kann ein Lichtabschirmungsschichtmuster auf einem transparenten Substrat aufweisen und dadurch gekennzeichnet sein, dass:
das Lichtabschirmungsschichtmuster aus einem Material hergestellt ist, das Tantal als eine Hauptmetallkomponente enthält,
eine hochgradig oxidierte Lage als eine Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters auf einer der Seite des transparenten Substrats abgewandten Seite und als eine Oberflächenlage einer Seitenwand des Lichtabschirmungsschichtmusters ausgebildet ist, und
die hochgradig oxidierte Lage Ta_2O_5-Verbindungen in einem Häufigkeitsverhältnis aufweist, das höher ist als dasjenige der Ta_2O_5-Verbindungen im Lichtabschirmungsschichtmuster, mit Ausnahme der hochgradig oxidierten Lage.

[0139] Die Lichtabschirmungsschicht und das Lichtabschirmungsschichtmuster des Maskenrohlings und der Übertragungsmaske, die vorstehend beschrieben wurden, weisen eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit, Heißwasserbeständigkeit und ArF-Strahlungsbeständigkeit auf, weil die hochgradig oxidierte Lage, die ein hohes Häufigkeitsverhältnis von Ta_2O_5-Verbindungen aufweist, als die Oberflächenlage ausgebildet ist.

Beschreibung der exemplarischen Ausführungsformen

[0140] **Fig.** 1 zeigt eine Querschnittansicht zum Darstellen der Struktur einer Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Maskenrohlings, **Fig.** 2 zeigt eine Querschnittansicht zum Darstellen der Struktur einer Übertragungsmaske der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, und **Fig.** 3 zeigt eine Querschnittansicht zum Darstellen von Prozessen zum Herstellen eines Maskenrohlings und einer Übertragungsmaske gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Nachstehend werden unter Bezug auf diese Figuren der Maskenrohling und die Übertragungsmaske gemäß der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beschrieben.

[0141] Wie in **Fig.** 1 dargestellt ist, ist der Maskenrohling gemäß dieser Ausführungsform derart konfiguriert, dass eine Ta-Nitridlage (lichtabschirmende Lage) **2**, die hauptsächlich aus Ta-Nitrid besteht und eine Dicke von 42 nm hat, auf einem aus synthetischem Quarz hergestellten Glassubstrat **1** ausge-

bildet ist, eine Ta-Oxidlage (vorderseitige Antireflexionslage) **3**, die hauptsächlich aus Ta-Oxid besteht und eine Dicke von 9 nm hat, auf der Ta-Nitridlage **2** ausgebildet ist, und eine hochgradig oxidierte Tantallage **4** als eine Oberflächenlage der Ta-Oxidlage **3** ausgebildet ist. Die Ta-Nitridlage **2**, die Ta-Oxidlage **3** und die hochgradig oxidierte Tantallage **4** bilden eine Lichtabschirmungsschicht **30**. Der Stickstoff(N)anteil der Ta-Nitridlage **2** beträgt 16 At.-%, der Sauerstoff (O)anteil der Ta-Oxidlage **3** beträgt 58 At.-%, und der Sauerstoff(O)anteil der hochgradig oxidierten Tantallage **4** beträgt 71,4 At.-%.

[0142] Wie in **Fig.** 2 dargestellt ist, ist die Übertragungsmaske gemäß dieser Ausführungsform derart konfiguriert, dass durch Strukturieren der Lichtabschirmungsschicht **30** des in **Fig.** 1 dargestellten Maskenrohlings ein Feinmuster mit einem Abschnitt **30a**, in dem die Lichtabschirmungsschicht **30** belassen wird, und einem Abschnitt **30b**, in dem die Lichtabschirmungsschicht **30** entfernt ist, auf dem Glassubstrat **1** ausgebildet wird.

[0143] Eine hochgradig oxidierte Tantallage **4a** ist als eine Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** ausgebildet. Außerdem ist an einer Seitenwand des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** eine hochgradig oxidierte Tantallage **4b** als eine Oberflächenlage einer Seitenwand eines Musters **3a** der Ta-Oxidlage **3** ausgebildet, und eine hochgradig oxidierte Tantallage **4c** ist als eine Oberflächenlage einer Seitenwand eines Musters **2a** der Ta-Nitridlage **2** ausgebildet.

[0144] Nachstehend werden unter Bezug auf **Fig.** 3 Beispiele der Herstellung des Maskenrohlings und der Übertragungsmaske gemäß dieser Ausführungsform beschrieben.

(Beispiel 1)

Herstellung eines Maskenrohlings:
Heißwasserbehandlung

[0145] Ein aus synthetischem Quarz hergestelltes Substrat **1** mit einer quadratischen Größe von etwa 152 mm × 152 mm und einer Dicke von 6,35 mm wurde in eine DC-Magnetronsputtervorrichtung eingebracht. Nachdem der Innenraum der Sputtervorrichtung auf 2×10^{-5} (Pa) oder weniger evakuiert war, wurde ein Mischgas aus Ar und N_2 in die Sputtervorrichtung eingeleitet. In diesem Fall wurden die Durchflussrate von Ar und die Durchflussrate von N_2 auf 38, 5 sccm bzw. 9 sccm eingestellt. Als ein Sputtertarget wurde Ta verwendet. Nachdem die Gasdurchflussraten stabilisiert waren, wurde die Leistung einer DC-Leistungsversorgung auf 1,5 kW eingestellt, wodurch eine Ta-Nitridlage **2** mit einer Dicke von 42 nm auf dem Substrat **1** ausgebildet wurde (vgl. **Fig.** 3(a)).

[0146] Dann wurden, während das Substrat **1**, auf dem die Ta-Nitridlage **2** ausgebildet war, in der Sputtervorrichtung verblieb, ein Mischgas, das Ar-Gas mit einer Durchflussrate von 58 sccm, und O_2-Gas mit einer Durchflussrate von 32,5 sccm enthielt, in die Sputtervorrichtung eingeleitet, und dann wurde die Leistung der DC-Leistungsversorgung auf 0,7 kW eingestellt, wodurch eine Ta-Oxidlage **3** mit einer Dicke von 9 nm auf der Ta-Nitridlage **2** ausgebildet wurde (vgl. **Fig.** 3(b)). Während die Ta-Oxidlage **3** durch DC-Magnetronsputtern ausgebildet wird, kann es vorkommen, dass sich eine Oxidschicht auf dem Sputtertarget anlagert, wodurch die Schichtausbildungsrate abnimmt. Zum Unterdrücken der Abnahme der Schichtausbildungsrate ist eine DC-Pulseinheit wirksam. Im vorliegenden Beispiel wurde eine Vorrichtung des Typs Sparc-LE V (Handelsbezeichnung), hergestellt von Advanced Energy Industries, Inc., verwendet.

[0147] Das Reflexionsvermögen (vorderseitige Reflexionsvermögen) einer vom Substrat **1** abgewandten Oberfläche einer derart ausgebildeten Lichtabschirmungsschicht **30** betrug für ArF-Belichtungslicht (Wellenlänge: 193 nm) 25,2%. Das Reflexionsvermögen (rückseitige Reflexionsvermögen) einer Oberfläche des Substrats **1**, auf der die Lichtabschirmungsschicht **30** nicht ausgebildet war, betrug für ArF-Belichtungslicht 38,2%. Außerdem betrug der Lichtdurchlassgrad für ArF-Belichtungslicht 0,1%.

[0148] Die Werte des Brechungsindex n und des Extinktionskoeffizienten k wurden unter Verwendung einer Vorrichtung des Typs n&k 1280 (Handelsbezeichnung), einer Vorrichtung zum Messender Eigenschaften optischer Dünnschichten, hergestellt von n&k Technology, Inc., berechnet. Dadurch ergaben sich ein Wert von 2,00 für den Brechungsindex n bzw. ein Wert von 2,22 für den Extinktionskoeffizienten k der Ta-Nitridlage **2** und ein Wert von 2,23 für den Brechungsindex n bzw. ein Wert von 1,09 für den Extinktionskoeffizienten k der Ta-Oxidlage **3**.

[0149] Außerdem wurde eine AES-(Augerelektronenspektroskopie)Analyse für eine auf die gleiche Weise ausgebildete Lichtabschirmungsschicht **30** durchgeführt. Dabei ergaben sich ein Stickstoff(N)anteil der Ta-Nitridlage **2** von 16 At.-% und ein Sauerstoff(O)anteil der Ta-Oxidlage **3** von 58 At.-%. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Ausbildung einer hochgradig oxidierten Tantallage **4** nicht bestätigt.

[0150] Außerdem wurde die Oberflächenrauigkeit in einer 1 μm^2-Fläche der Lichtabschirmungsschicht **30** unter Verwendung eines Rasterkraftmikroskops (AFM) gemessen, wobei sich eine Oberflächenrauigkeit Rms von 1,29 nm ergab.

[0151] Außerdem wurde eine Defektprüfung unter Verwendung einer Defektprüfvorrichtung des Typs

M1350 (Handelsbezeichnung), hergestellt von Lasertech Corporation, durchgeführt, und es wurde bestätigt, dass Defekte normal identifiziert werden konnten.

[0152] Bevor eine natürliche Oxidation stattfand (z. B. innerhalb von einer Stunde nach der Schichtausbildung) oder nachdem der Maskenrohling in einer Umgebung belassen wurde, wo keine natürliche Oxidation auftritt, wurde der derartig hergestellte Maskenrohling für 120 Minuten in 90°C heißes entionisiertes Wasser (DI-Wasser) eingetaucht, wodurch eine Heißwasserbehandlung (Oberflächenbehandlung) ausgeführt wurde.

[0153] Auf diese Weise wurde ein Maskenrohling von Beispiel 1 erhalten.

[0154] Im Maskenrohling von Beispiel 1 wurde die Ausbildung einer hochgradig oxidierten Tantallage **4** an einer Oberflächenlage der Lichtabschirmungsschicht **30** bestätigt. Insbesondere wurde die hochgradig oxidierte Tantallage (Ta_2O_5-Lage) **4** mit einer Dicke von 2 nm durch ein durch AES-Analyseergebnisse erhaltenes Tiefenprofil der Lichtabschirmungsschicht bestätigt, wie in **Fig.** 9 dargestellt ist. Der Sauerstoff(O)anteil dieser Lage **4** betrug 71,4 bis 67 At.-%.

[0155] Im Maskenrohling von Beispiel 1 betrug das Reflexionsvermögen (vorderseitige Reflexionsvermögen) einer vom Substrat **1** abgewandten Oberfläche der Lichtabschirmungsschicht **30** für ArF-Belichtungslicht (Wellenlänge: 193 nm) 25,1%, so dass die Änderung bezüglich des vorderseitigen Reflexionsvermögens vor der Oberflächenbehandlung klein war. Das Reflexionsvermögen (rückseitige Reflexionsvermögen) einer Oberfläche des Substrats **1**, wo die Lichtabschirmungsschicht **30** nicht ausgebildet war, betrug für ArF-Belichtungslicht 38,2% und hatte damit den gleichen Wert wie vor der Oberflächenbehandlung. Außerdem betrug der Lichtdurchlassgrad für ArF-Belichtungslicht 0,1% und hatte damit den gleichen Wert wie vor der Oberflächenbehandlung.

[0156] Außerdem wurde die Oberflächenrauigkeit in einer 1 μm^2-Fläche der Lichtabschirmungsschicht **30** unter Verwendung eines Rasterkraftmikroskops (AFM) gemessen. Dabei ergab sich, dass die Oberflächenrauigkeit Rms 0,29 nm betrug und damit den gleichen Wert hatte wie vor der Oberflächenbehandlung.

[0157] Ferner wurde eine Defektprüfung unter Verwendung einer Vorrichtung des Typs M1350 (Handelsbezeichnung), hergestellt von Lasertech Corporation, ausgeführt, wobei bestätigt wurde, dass Defekte normal identifiziert werden können.

[0158] Wie in **Fig.** 8 dargestellt ist, wurden Reflexionsspektren (vorderseitiges Reflexionsvermögen) vor und nach der Heißwasserbehandlung miteinander verglichen. Dabei ergab sich, dass das Reflexionsvermögen bei etwa 250 nm geringfügig (0,5% bis 1%) vermindert war. Daher wird vermutet, dass es möglich ist, die Eigenschaften der hochgradig oxidierten Tantallage **4** durch die Heißwasserbehandlung zu ändern (z. B. die Stöchiometrie zu verbessern).

(Referenzbeispiel 1)

Maskenrohling wird in der Umgebungsatmosphäre belassen

[0159] Eine Lichtabschirmungsschicht **30** wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 ausgebildet. Dann wurde ein Maskenrohling, bevor eine natürliche Oxidation stattfand (z. B. innerhalb von einer Stunde nach der Schichtausbildung), oder nachdem der Maskenrohling in einer Umgebung belassen wurde, in der keine natürliche Oxidation auftritt, für 1000 Stunden (etwa 42 Tage) in einer Umgebung bei 25°C und 40% relativer Luftfeuchtigkeit belassen, wodurch veranlasst wurde, dass eine natürliche Oxidation auftritt.

[0160] Auf diese Weise wurde ein Maskenrohling von Referenzbeispiel 1 erhalten.

[0161] Im Maskenrohling von Referenzbeispiel 1 wurde die Ausbildung einer hochgradig oxidierten Tantallage **4** an einer Oberflächenlage der Lichtabschirmungsschicht **30** bestätigt. Insbesondere wurde die hochgradig oxidierte Tantallage **4** mit einer Dicke von 1 nm durch ein durch AES-Analyseergebnisse erhaltenes Tiefenprofil der Lichtabschirmungsschicht bestätigt. Diese Lage **4** wurde durch AES analysiert, wobei sich ergab, dass der Sauerstoff(O)anteil sich von der dem transparenten Substrat abgewandten Seite zur Seite der lichtabschirmenden Lage hin von 71,4 At.-% auf 59 At.-% änderte, so dass eine Zusammensetzungsgradientenstruktur ausgebildet wurde.

Auswertung des Maskenrohlings

[0162] Unmittelbar nach der Schichtausbildung einer Lichtabschirmungsschicht **30** auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurden mehrere Maskenrohlinge von Beispiel 1, mehrere Maskenrohlinge von Referenzbeispiel 1 und mehrere Maskenrohlinge (Vergleichsbeispiel 1) ausgebildet, d. h., sie wurden keiner zwangsweisen Oxidationsbehandlung, z. B. einer Heißwasserbehandlung oder einer natürlichen Oxidation, unterzogen. Dann wurde die chemische Beständigkeit dieser Maskenrohlinge verifiziert. Die Verifizierung erfolgte unter Verwendung einer Säurebehandlung und einer Alkalibehandlung, die bei einer Maskenreinigung oder in einem ähnlichen Prozess weit verbreitet verwendet werden. Bei

der Säurebehandlung wurde eine Lösung [Schwefelsäure (H_2SO_4, Konzentration 98 Gew.-%): Wasserstoffperoxid (H_2O_2, Konzentration 30 Gew.-%) = 4: 1 (Volumenverhältnis)] auf 90°C erwärmt und verwendet. Die Behandlungszeit wurde auf 30 Minuten eingestellt. In der Alkalibehandlung wurde eine Lösung aus [Ammoniumhydroxid (NH_4OH, Konzentration 25 Gew.-%):Wasserstoffperoxid (H_2O_2, Konzentration 30 Gew.-%):Wasser (H_2O) = 2:1:4 (Volumenverhältnis)] bei Raumtemperatur (23°C) verwendet. Die Behandlungszeit wurde auf 30 Minuten eingestellt.

[0163] Als Ergebnis wurde hinsichtlich der Lichtabschirmungsschicht **30** des Maskenrohlings von Vergleichsbeispiel 1 ein Schichtverlust von etwas weniger als 0,2 nm infolge der Säurebehandlung bestätigt, während ein Schichtverlust von etwa 0,3 nm infolge der Alkalibehandlung bestätigt wurde. Hinsichtlich der Lichtabschirmungsschicht **30** des Maskenrohlings von Referenzbeispiel 1 wurde ein Schichtverlust von etwas weniger als 0,2 nm infolge der Säurebehandlung bestätigt, während ein Schichtverlust von etwas weniger als 0,3 nm infolge der Alkalibehandlung bestätigt wurde. Daher trat nahezu keine Wirkung mit der hochgradig oxidierten Tantallage **4** mit einer Zusammensetzungsgradientenstruktur mit einer unzureichenden Oxidation und mit einer Dicke von nur etwa 1 nm auf. Andererseits wurde bezüglich der Lichtabschirmungsschicht **30** des Maskenrohlings von Beispiel 1 bestätigt, dass als Ergebnis der chemischen Behandlungen, d. h. der Säurebehandlung und der Alkalibehandlung, kein Schichtverlust auftrat (Schichtverlust unterhalb des Erfassungsgrenzwertes). Daher ist ersichtlich, dass die hochgradig oxidierte Tantallage **4** zur Verbesserung der chemischen Beständigkeit in hohem Maße beiträgt.

(Beispiel 2)

Herstellung einer Übertragungsmaske: Heißwasserbehandlung

[0164] Eine lichtabschirmende Schicht **30** wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 ausgebildet. Dann wurde eine Übertragungsmaske von Beispiel 2 unter Verwendung eines Maskenrohlings vor dem Auftreten einer natürlichen Oxidation (z. B. innerhalb von einer Stunde nach der Schichtausbildung) oder nachdem der Maskenrohling in einer Umgebung belassen wurde, in der keine natürliche Oxidation auftritt, hergestellt.

[0165] Zuerst wurde ein Elektronenstrahlresist **5** in einer Dicke von 150 nm (vgl. **Fig.** 3(c)) aufgebracht, und dann wurde ein Elektronenstrahlschreib- oder -strukturierungs- und -entwicklungsprozess ausgeführt, um ein Resistmuster **5a** auszubilden (vgl. **Fig.** 3(d)).

[0166] Dann wurde ein Trockenätzprozess unter Verwendung eines Gases auf Fluorbasis (CHF_3) ausgeführt, um ein Muster **3a** einer Ta-Oxidlage auszubilden (vgl. **Fig.** 3(e)). Dann wurde ein Trockenätzprozess unter Verwendung eines Gases auf Chlorbasis (Cl_2) ausgeführt, um ein Muster **2a** einer Ta-Nitridlage **2** auszubilden. Außerdem wurde ein zusätzlicher Ätzprozess ausgeführt, um ein Lichtabschirmungsschichtmuster **30a** auf einem Substrat **1** auszubilden (vgl. **Fig.** 3(f)).

[0167] Dann wurde eine SEM-Querschnittbetrachtung für das derart ausgebildete Lichtabschirmungsschichtmuster **30a** ausgeführt. Das Ergebnis zeigte, dass das Elektronenstrahlresist in einer Dicke von etwa 80 nm verblieb.

[0168] Dann wurde das Resist auf dem Lichtabschirmungsschichtmuster **30a** entfernt, wodurch das Lichtabschirmungsschichtmuster **30a** als ein Übertragungsmuster erhalten wurde (vgl. **Fig.** 3(g)).

[0169] Auf diese Weise wurde eine Übertragungsmaske (Binärmaske) erhalten.

[0170] Bevor eine natürliche Oxidation stattfand (z. B. innerhalb von einer Stunde nach der Ausbildung des Übertragungsmusters) oder nachdem die Übertragungsmaske in einer Umgebung belassen wurde, in der keine natürliche Oxidation auftritt, wurde die derart hergestellte Übertragungsmaske für 120 Minuten in entionisiertes Wasser (DI-Wasser) mit einer Temperatur von 90°C eingetaucht, wodurch eine Heißwasserbehandlung (Oberflächenbehandlung) ausgeführt wurde.

[0171] Auf diese Weise wurde die Übertragungsmaske von Beispiel 2 erhalten.

[0172] In der Übertragungsmaske von Beispiel 2 wurde die Ausbildung der hochgradig oxidierten Tantallagen **4a**, **4b** und **4c** an einer Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** bestätigt. Insbesondere wurden die hochgradig oxidierten Tantallagen **4a**, **4b** und **4c**, die jeweils eine Dicke von 3 nm hatten, durch eine Querschnittsbetrachtung unter Verwendung eines STEM (Raster-Transmissionselektronenmikroskop) bestätigt. Außerdem wurde eine AES-Analyse an einem Abschnitt des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** durchgeführt, in dem die Lichtabschirmungsschicht vorhanden war. Basierend auf einem durch AES-Analyseergebnisse erhaltenen Tiefenprofil der Lichtabschirmungsschicht wurde bestätigt, dass der Sauerstoff(O)anteil der hochgradig oxidierten Tantallage **4a** als eine Oberflächenlage der Ta-Oxidlage **3** 71,4 bis 67 At.-% betrug. Es war dagegen schwierig, den Sauerstoffanteil an einem Musterseitenwandabschnitt durch eine AES-Analyse zu bestätigen. Daher wurde während der Betrachtung unter dem STEM eine EDX-(en-

ergiedispersive Röntgenspektrometrie)Analyse verwendet, um einen Vergleich mit den Ergebnissen der vorangehenden AES-Analyse bezüglich der hochgradig oxidierten Tantallage **4a** als die Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** vorzunehmen. Als Ergebnis wurde bestätigt, dass die Sauerstoffanteile der hochgradig oxidierten Tantallagen **4b** und **4c** jeweils demjenigen der hochgradig oxidierten Tantallage **4a** glichen.

(Beispiel 3)

Herstellung einer Übertragungsmaske: Ozonbehandlung

[0173] Eine Übertragungsmaske wurde durch Ausbilden eines Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** in einer Lichtabschirmungsschicht **30** eines Maskenrohlings von Beispiel 1 auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 hergestellt. Dann wurde, bevor eine natürliche Oxidation stattfand (z. B. innerhalb einer Stunde nach der Ausbildung des Übertragungsmusters), oder nachdem die Übertragungsmaske in einer Umgebung belassen wurde, in der keine natürliche Oxidation auftritt, die Übertragungsmaske, die keiner Heißwasserbehandlung unterzogen worden war, einer Ozonbehandlung unterzogen, wodurch eine Übertragungsmaske von Beispiel 3 hergestellt wurde.

[0174] Die Ozonbehandlung (Oberflächenbehandlung) wurde unter Verwendung von ozonhaltigem Wasser mit einer Ozonkonzentration von 50 ppm und bei einer Temperatur von 25°C ausgeführt. Die Behandlungszeit wurde auf 15 Minuten eingestellt.

[0175] Auf diese Weise wurde die Übertragungsmaske von Beispiel 3 erhalten.

[0176] In der Übertragungsmaske von Beispiel 3 wurde die Ausbildung hochgradig oxidierter Tantallagen **4a**, **4b** und **4c** an einer Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** bestätigt. Insbesondere wurden die hochgradig oxidierten Tantallagen **4a**, **4b** und **4c**, die jeweils eine Dicke von 3 nm haben, durch eine Querschnittsbetrachtung unter Verwendung eines STEM bestätigt. Außerdem wurde eine AES-Analyse an einem Abschnitt des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** ausgeführt, wo die Lichtabschirmungsschicht vorhanden war. Basierend auf dem durch AES-Analyseergebnisse erhaltenen Tiefenprofil der Lichtabschirmungsschicht wurde bestätigt, dass der Sauerstoff(O)anteil der hochgradig oxidierten Tantallage **4a** als eine Oberflächenlage einer Ta-Oxidlage **3** 71,4 bis 67 At.-% betrug. Es war dagegen schwierig, den Sauerstoffanteil an einem Musterseitenwandabschnitt durch eine AES-Analyse zu bestätigen. Daher wurde während der Betrachtung durch das STEM eine EDX-Analyse angewendet, um einen Vergleich mit Ergebnissen der vorangehenden AES-Analyse bezüglich der hochgradig oxidierten Tantallage **4a** als die Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** vorzunehmen. Als Ergebnis wurde bestätigt, dass die Sauerstoffanteile der hochgradig oxidierten Tantallagen **4b** und **4c** jeweils demjenigen der hochgradig oxidierten Tantallage **4a** glichen.

(Beispiel 4)

Herstellung einer Übertragungsmaske: Wärmebehandlung

[0177] Eine Übertragungsmaske wurde durch Ausbilden eines Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** in einer Lichtabschirmungsschicht **30** eines Maskenrohlings von Beispiel 1 auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 hergestellt. Dann wurde, bevor eine natürliche Oxidation stattfand (z. B. innerhalb einer Stunde nach der Ausbildung des Übertragungsmusters), oder nachdem die Übertragungsmaske in einer Umgebung belassen wurde, in der keine natürliche Oxidation auftritt, die Übertragungsmaske, die keiner Heißwasserbehandlung unterzogen worden war, einer Wärmebehandlung unterzogen, wodurch eine Übertragungsmaske von Beispiel 4 hergestellt wurde.

[0178] Die Wärmebehandlung (Oberflächenbehandlung) wurde bei einer Heiztemperatur von 140°C in der Umgebungsatmosphäre für eine Behandlungszeit von 30 Minuten ausgeführt.

[0179] Auf diese Weise wurde die Übertragungsmaske von Beispiel 4 erhalten.

[0180] In der Übertragungsmaske von Beispiel 4 wurde die Ausbildung hochgradig oxidierter Tantallagen **4a**, **4b** und **4c** an einer Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** bestätigt. Insbesondere wurden die hochgradig oxidierten Tantallagen **4a**, **4b** und **4c**, die jeweils eine Dicke von 3 nm haben, durch eine Querschnittsbetrachtung unter Verwendung eines STEM bestätigt. Außerdem wurde eine AES-Analyse an einem Abschnitt des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** ausgeführt, wo die Lichtabschirmungsschicht vorhanden war. Basierend auf einem Tiefenprofil der Lichtabschirmungsschicht in den AES-Analyseergebnissen wurde bestätigt, dass der Sauerstoff(O)anteil der hochgradig oxidierten Tantallage **4a** als eine Oberflächenlage einer Ta-Oxidlage **3** 71,4 bis 67 At.-% betrug. Es ist dagegen schwierig, den Sauerstoffanteil an einem Musterseitenwandabschnitt durch eine AES-Analyse zu bestätigen. Daher wurde während der Betrachtung durch das STEM eine EDX-Analyse angewendet, um einen Vergleich mit Ergebnissen der vorangehenden AES-Analyse bezüglich der hochgradig oxidierten Tantallage **4a** als die Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** vorzunehmen. Als Ergeb-

nis wurde bestätigt, dass die Sauerstoffanteile der hochgradig oxidierten Tantallagen **4b** und **4c** jeweils demjenigen der hochgradig oxidierten Tantallage **4a** glichen.

(Beispiel 5)

Herstellung einer Übertragungsmaske: UV-Lichtbestrahlungsbehandlung

[0181] Eine Übertragungsmaske wurde durch Ausbilden eines Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** in einer Lichtabschirmungsschicht **30** eines Maskenrohlings von Beispiel 1 auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 hergestellt. Dann wurde, bevor eine natürliche Oxidation stattfand (z. B. innerhalb einer Stunde nach der Ausbildung des Übertragungsmusters), oder nachdem die Übertragungsmaske in einer Umgebung belassen wurde, in der keine natürliche Oxidation auftritt, die Übertragungsmaske, die keiner Heißwasserbehandlung unterzogen worden war, einer Ultraviolettlichtbestrahlungsbehandlung unterzogen, wodurch eine Übertragungsmaske von Beispiel 5 hergestellt wurde.

[0182] Die Ultraviolettlichtbestrahlungsbehandlung (Oberflächenbehandlung) wurde durch Scannen von ArF-Excimerlaserlicht mit einer Energiedichte von 50 mJ/cm^2 mit einer Scangeschwindigkeit von 1 cm/s über die gesamte Oberfläche des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** ausgeführt.

[0183] Auf diese Weise wurde die Übertragungsmaske von Beispiel 5 erhalten.

[0184] In der Übertragungsmaske von Beispiel 5 wurde die Ausbildung hochgradig oxidierter Tantallagen **4a**, **4b** und **4c** an einer Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** bestätigt. Insbesondere wurden die hochgradig oxidierten Tantallagen **4a**, **4b** und **4c**, die jeweils eine Dicke von 3 nm haben, durch eine Querschnittsbetrachtung unter Verwendung eines STEM bestätigt. Außerdem wurde eine AES-Analyse an einem Abschnitt des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** ausgeführt, wo die Lichtabschirmungsschicht vorhanden war. Basierend auf einem Tiefenprofil der Lichtabschirmungsschicht in den AES-Analyseergebnissen wurde bestätigt, dass der Sauerstoff(O)anteil der hochgradig oxidierten Tantallage **4a** als eine Oberflächenlage einer Ta-Oxidlage **3** 71,4 bis 67 At.-% betrug. Es ist dagegen schwierig, den Sauerstoffanteil an einem Musterseitenwandabschnitt durch eine AES-Analyse zu bestätigen. Daher wurde während der Betrachtung durch das STEM eine EDX-Analyse verwendet, um einen Vergleich mit Ergebnissen der vorangehenden AES-Analyse bezüglich der hochgradig oxidierten Tantallage **4a** als die Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** vorzunehmen. Als Ergebnis wurde bestätigt, dass die Sauerstoffanteile der hochgradig oxidierten Tantallagen **4b** und **4c** jeweils demjenigen der hochgradig oxidierten Tantallage **4a** glichen.

(Beispiel 6)

Herstellung einer Übertragungsmaske: Sauerstoffplasmabehandlung

[0185] Eine Übertragungsmaske wurde durch Ausbilden eines Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** in einer Lichtabschirmungsschicht **30** eines Maskenrohlings von Beispiel 1 auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 hergestellt. Dann wurde, bevor eine natürliche Oxidation stattfand (z. B. innerhalb einer Stunde nach der Ausbildung des Übertragungsmusters) oder nachdem die Übertragungsmaske in einer Umgebung belassen wurde, in der keine natürliche Oxidation auftritt, die Übertragungsmaske, die keiner Heißwasserbehandlung unterzogen worden war, einer Sauerstoffplasmabehandlung unterzogen, wodurch eine Übertragungsmaske von Beispiel 6 hergestellt wurde.

[0186] Die Sauerstoffplasmabehandlung (Oberflächenbehandlung) wurde durch Einbringen der Übertragungsmaske in eine Resist-Strippvorrichtung ausgeführt, die dazu geeignet ist, einen Sauerstoffplasma-Veraschungsprozess auszuführen. Die Behandlungszeit wurde auf 5 Minuten eingestellt.

[0187] Auf diese Weise wurde die Übertragungsmaske von Beispiel 6 erhalten.

[0188] In der Übertragungsmaske von Beispiel 6 wurde die Ausbildung hochgradig oxidierter Tantallagen **4a**, **4b** und **4c** an einer Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** bestätigt. Insbesondere wurden die hochgradig oxidierten Tantallagen **4a**, **4b** und **4c**, die jeweils eine Dicke von 3 nm haben, durch eine Querschnittsbetrachtung unter Verwendung eines STEM bestätigt. Außerdem wurde eine AES-Analyse an einem Abschnitt des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** ausgeführt, wo die Lichtabschirmungsschicht vorhanden war. Basierend auf einem durch AES-Analyseergebnisse erhaltenen Tiefenprofil der Lichtabschirmungsschicht wurde bestätigt, dass der Sauerstoff(O)anteil der hochgradig oxidierten Tantallage **4a** als eine Oberflächenlage einer Ta-Oxidlage **3** 71,4 bis 67 At.-% betrug. Es ist dagegen schwierig, den Sauerstoffanteil an einem Musterseitenwandabschnitt durch eine AES-Analyse zu bestätigen. Daher wurde während der Betrachtung durch das STEM eine EDX-Analyse angewendet, um einen Vergleich mit den Ergebnissen der vorangehenden AES-Analyse bezüglich der hochgradig oxidierten Tantallage **4a** als die Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** vorzunehmen. Als Ergebnis wurde bestätigt, dass die Sauerstoffanteile der hochgradig oxidierten Tantallagen

4b und **4c** jeweils demjenigen der hochgradig oxidierten Tantallage **4a** glichen.

(Referenzbeispiel 2)

Übertragungsmaske wird in der Umgebungsatmosphäre belassen

[0189] Eine Übertragungsmaske wurde durch Ausbilden eines Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** in einer Lichtabschirmungsschicht **30** eines Maskenrohlings von Beispiel 1 auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 hergestellt. Dann wurde, bevor eine natürliche Oxidation stattfand (z. B. innerhalb einer Stunde nach der Ausbildung des Übertragungsmusters) oder nachdem die Übertragungsmaske in einer Umgebung gehalten wurde, in der keine natürliche Oxidation auftritt, die Übertragungsmaske, die keiner Heißwasserbehandlung unterzogen worden war, einer natürlichen Oxidation unterzogen, wodurch eine Übertragungsmaske von Referenzbeispiel 2 hergestellt wurde.

[0190] Insbesondere wurde die Übertragungsmaske für 1000 Stunden (etwa 42 Tage) in einer Umgebung bei 25°C und 40% relativer Luftfeuchtigkeit belassen, wodurch veranlasst wurde, dass eine natürliche Oxidation stattfand.

[0191] Auf diese Weise wurde die Übertragungsmaske von Referenzbeispiel 2 erhalten.

[0192] In der Übertragungsmaske von Referenzbeispiel 2 wurde die Ausbildung hochgradig oxidierter Tantallagen **4a**, **4b** und **4c** an einer Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** bestätigt. Insbesondere wurden die hochgradig oxidierten Tantallagen **4a**, **4b** und **4c**, die jeweils eine Dicke von 1 nm haben, durch eine Querschnittsbetrachtung unter Verwendung eines STEM bestätigt. Außerdem wurde eine AES-Analyse an einem Abschnitt des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** ausgeführt, wo die Lichtabschirmungsschicht vorhanden war. Basierend auf einem durch AES-Analyseergebnisse erhaltenen Tiefenprofil der Lichtabschirmungsschicht wurde bestätigt, dass der Sauerstoff(O)anteil der hochgradig oxidierten Tantallage **4a** als eine Oberflächenlage einer Ta-Oxidlage **3** sich ausgehend von der dem transparenten Substrat abgewandten Seite zur Seite der lichtabschirmenden Lage hin von 71,4 auf 59 At.-% änderte, wodurch eine zusammengesetzte Gradientenstruktur ausgebildet wurde.

Auswertung der Übertragungsmaske

[0193] Es wurden mehrere Übertragungsmasken jedes der Beispiele 2 bis 6 und des Referenzbeispiels 2 und mehrere Übertragungsmasken (Vergleichsbeispiel 2) vorbereitet, die jeweils durch Ausbilden eines Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** in einer Lichtabschirmungsschicht **30** eines Maskenrohlings von Beispiel 1 auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 erhalten wurden, die sich jeweils in einem Zustand befanden, bevor eine natürliche Oxidation stattgefunden hat (z. B. innerhalb einer Stunde nach der Ausbildung des Übertragungsmusters), oder nachdem die Übertragungsmasken in einer Umgebung belassen wurden, in der keine natürliche Oxidation stattfindet, und keine der Übertragungsmasken wurde einer Heißwasserbehandlung unterzogen. Dann wurde die chemische Beständigkeit dieser Übertragungsmasken verifiziert. Die Verifizierung wurde durch eine Säurebehandlung und eine Alkalibehandlung ausgeführt, die bei einer Maskenreinigung oder in einem ähnlichen Prozess weit verbreitet angewendet werden. In der Säurebehandlung wurde eine Lösung von [Schwefelsäure (H_2SO_4, Konzentration 98 Gew.-%) :Wasserstoffperoxid (H_2O_2, Konzentration 30 Gew.-%) = 4:1 (Volumenverhältnis)] auf 90°C erwärmt und verwendet. Die Behandlungszeit wurde auf 30 Minuten eingestellt. In der Alkalibehandlung wurde eine Lösung aus [Ammoniumhydroxid (NH_4OH, Konzentration 25 Gew.-%):Wasserstoffperoxid (H_2O_2, Konzentration 30 Gew.-%):Wasser (H_2O) = 2:1:4 (Volumenverhältnis)] bei Raumtemperatur (23°C) verwendet. Die Behandlungszeit wurde auf 30 Minuten eingestellt.

[0194] Als Ergebnis wurde hinsichtlich des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** der Übertragungsmaske von Vergleichsbeispiel 2 ein Schichtverlust von etwas weniger als 0,2 nm infolge der Säurebehandlung bestätigt, während ein Schichtverlust von etwa 0,3 nm infolge der Alkalibehandlung bestätigt wurde. Hinsichtlich des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** der Übertragungsmaske von Referenzbeispiel 2 wurde ein Schichtverlust von etwas weniger als 0,2 nm infolge der Säurebehandlung bestätigt, während ein Schichtverlust von etwas weniger als 0,3 nm infolge der Alkalibehandlung bestätigt wurde. Daher trat nahezu keine Wirkung mit der hochgradig oxidierten Tantallagen **4a**, **4b** und **4c** mit einer Zusammensetzungsgradientenstruktur mit einer unzureichenden Oxidation und mit einer Dicke von nur etwa 1 nm auf. Andererseits wurde bezüglich der Lichtabschirmungsschichtmuster **30a** der Übertragungsmasken der Beispiele 2 bis 6 bestätigt, dass als Ergebnis der chemischen Behandlungen, d. h. der Säurebehandlung und der Alkalibehandlung, kein Schichtverlust auftrat (Schichtverlust unterhalb des Erfassungsgrenzwertes). Daher ist ersichtlich, dass die hochgradig oxidierten Tantallagen **4a**, **4b** und **4c** zur Verbesserung der chemischen Beständigkeit in hohem Maße beitragen.

[0195] Dann wurden ähnlicherweise Übertragungsmasken der Beispiele 2 bis 6, des Referenzbeispiels 2 und des Vergleichsbeispiels 2 vorbereitet. Dann wurde ArF-Excimerlaserlicht (Wellenlänge: 193 nm) mit einer Pulsfrequenz von 300 Hz und einer Puls-

energiedichte von 16 mJ/cm²/Puls kontinuierlich aufgestrahlt, so dass eine kumulative Dosis von 30 kJ/cm² erhalten wurde. Hierbei entspricht die Dosis von 30 kJ/cm² einer Dosis, die eine Übertragungsmaske beim Belichten/Übertragen eines Übertragungsmusters auf Resistschichten von 112500 Wafern aufnimmt.

[0196] Im Fall der gemäß den Beispielen 2 bis 6 hergestellten Übertragungsmasken, d. h., in dem Fall, in dem die Heißwasserbehandlung, die Ozonbehandlung, die Wärmebehandlung in einem sauerstoffhaltigen Gas, die Ultraviolettlichtbestrahlungsbehandlung in einem sauerstoffhaltigen Gas bzw. die Oberflächenbehandlung mit einem Sauerstoffplasma auf die Übertragungsmuster angewendet wurden, bevor eine natürliche Oxidation der Übertragungsmuster stattgefunden hat (z. B. innerhalb von einer Stunde nach der Ausbildung der Übertragungsmuster), oder nachdem sie in einer Umgebung belassen wurden, in der keine natürliche Oxidation der Übertragungsmuster auftritt, wurde eine ArF-Strahlungsbeständigkeit erhalten, wie unter Bezug auf die **Fig.** 4 und **Fig.** 5 und die **Fig.** 6 und **Fig.** 7 beschrieben wird.

[0197] Die **Fig.** 4 und **Fig.** 5 und die **Fig.** 6 und **Fig.** 7 zeigen STEM-Aufnahmen, die vor und nach der ArF-Bestrahlung beobachtete Querschnitte der Übertragungsmuster in den gemäß Beispiel 2 hergestellten Übertragungsmasken darstellen. Die **Fig.** 4 und **Fig.** 5 zeigen jeweils ein Hellfeld-(BF)STEM-Bild (Vergrößerung: 500000), das unter Verwendung von durch die Probe transmittierten Elektronenstrahlen erhalten wird, wobei **Fig.** 4 einen Querschnitt der nicht mit ArF-Excimerlaserlicht bestrahlten Übertragungsmaske zeigt und **Fig.** 5 einen Querschnitt der Übertragungsmaske zeigt, die in einer Umgebung mit 50% relativer Feuchtigkeit mit ArF-Excimerlaserlicht mit einer Energiedichte von 30 kJ/cm² bestrahlt wurde. Die **Fig.** 6 und **Fig.** 7 zeigen jeweils ein Dunkelfeld-(DF)STEM-Bild (Vergrößerung: 500000), das unter Verwendung von von der Probe gestreuten Elektronenstrahlen erhalten wird und die Beobachtung eines Zusammensetzungsbildes ermöglicht, in dem ein die Zusammensetzung der Probe widerspiegelnder Kontrast erhalten wird. **Fig.** 6 zeigt einen Querschnitt der nicht mit ArF-Excimerlaserlicht bestrahlten Übertragungsmaske und ist ein Dunkelfeld-STEM-Bild der gleichen Übertragungsmaske wie in **Fig.** 4. **Fig.** 7 zeigt einen Querschnitt der Übertragungsmaske, die in einer Umgebung mit 50% relativer Feuchtigkeit mit ArF-Excimerlaserlicht mit einer Energiedichte von 30 kJ/cm² bestrahlt wurde und ist das Dunkelfeld-STEM-Bild der gleichen Übertragungsmaske wie in **Fig.** 5.

[0198] In den Hellfeld-STEM-Bildern der **Fig.** 4 und **Fig.** 5 stellt ein nahezu schwarzer Abschnitt das Lichtabschirmungsschichtmuster **30a** dar, und ein darunterliegendes Muster mit einer Farbe, die heller ist als diejenige des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a**, stellt das transparente Substrat **1** dar. Zum besseren Beobachten der Form der Seitenwand des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** wird das transparente Substrat **1** durch Ätzen absichtlich abgetragen. In den Dunkelfeldbildern der **Fig.** 6 und **Fig.** 7 sind die Muster **3a** der Ta-Oxidlage **3** und das Muster **2a** der Ta-Nitridlage **2** des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** besser zu sehen. Wie in den **Fig.** 4 und **Fig.** 5 und in den **Fig.** 6 und **Fig.** 7 im Vergleich zu dem in den **Fig.** 4 und **Fig.** 6 dargestellten Zustand (Referenz) ohne ArF-Bestrahlung dargestellt ist, wurde nach einer Bestrahlung mit ArF-Excimerlaserlicht mit einer Energiedichte von 30 kJ/cm² in den **Fig.** 5 und **Fig.** 7 kein Unterschied beobachtet (keine Qualitätsabnahme, wie beispielsweise eine Zunahme der Leitungsbreite, eine Änderung der Oberflächenlage der Antireflexionslage oder eine Änderung der optischen Dichte). Die gleiche Verifizierung wurde für die Übertragungsmasken der Beispiele 3 bis 6 vorgenommen, und die Ergebnisse waren genauso gut wie in Beispiel 2. Die gleiche Verifizierung wurde auch für die Übertragungsmasken von Vergleichsbeispiel 2 und Referenzbeispiel 2 vorgenommen, wobei diese Ergebnisse nicht so gut wie in den Beispielen 2 bis 6 waren.

[0199] Wie vorstehend beschrieben wurde, ist ersichtlich, dass die Übertragungsmasken (Binärmasken) und die Maskenrohlinge (Binärmaskenrohlinge) der Beispiele eine extrem hohe Lichtbeständigkeit bezüglich kumulativer Bestrahlung mit Belichtungslicht mit einer kurzen Wellenlänge von 200 nm oder weniger haben.

(Vergleichsbeispiel 3)

Lichtabschirmungsschicht auf MoSi-Basis

[0200] Auf einem aus synthetischem Quarz hergestellten Substrat **1** mit einer quadratischen Größe von etwa 152 mm × 152 mm und einer Dicke von 6,35 mm wurden unter Verwendung einer DC-Magnetronsputtervorrichtung eine MoSiN-Schicht (lichtabschirmende Lage) **2** und eine MoSiON-Schicht (vorderseitige Antireflexionslage) **3** in dieser Folge als eine Lichtabschirmungsschicht **30** ausgebildet (vgl. **Fig.** 3(a) und (b), auf die zur vereinfachenden Beschreibung Bezug genommen wird).

[0201] Insbesondere wurde unter Verwendung eines Mischtargets aus Mo und Si (Mo:Si = 21 At.-%:79 At.-%) eine Schicht, die Molybdän, Silizium und Stickstoff enthält (Mo: 9 At.-%, Si: 72,8 At.-%, N: 18,2 At.-%) in einer Ar-Gasatmosphäre in einer Dicke von 52 nm ausgebildet, wodurch die MoSiN-Schicht (lichtabschirmende Lage) **2** ausgebildet wurde.

[0202] Dann wurde unter Verwendung eines Mischtargets aus Mo:Si = 12 mol-%:88 mol-%, eine Schicht

aus Molybdän, Silizium, Sauerstoff und Stickstoff (Mo: 7,4 At.-%, Si: 52,3 At.-%, O: 16,1 At.-%, N: 24,2 At.-%) in einer Mischgasatmosphäre aus Ar, O_2 und N_2 in einer Dicke von 8 nm ausgebildet, wodurch die MoSiON-Schicht (vorderseitige Antireflexionslage) **3** ausgebildet wurde.

[0203] Die Gesamtdicke der Lichtabschirmungsschicht **30** betrug 60 nm. Die optische Dichte (OD) der Lichtabschirmungsschicht **30** betrug bei der Wellenlänge 193 nm von ArF-Excimerlaser-Belichtungslicht 3,0.

[0204] Auf diese Weise wurde ein Binärmaskenrohling von Vergleichsbeispiel 3 hergestellt.

[0205] Dann wurde unter Verwendung dieses Binärmaskenrohlings eine Binärmaske hergestellt.

[0206] Zunächst wurde eine chemisch verstärkte positive Resistschicht **5** für Elektronenstrahlschreiben oder -strukturieren (PRL009, hergestellt von FUJIFILM Electronic Materials Co., Ltd.) auf dem Maskenrohling ausgebildet (vgl. **Fig.** 3(c)).

[0207] Dann wurde unter Verwendung einer Elektronenstrahlschreib- oder -strukturierungsvorrichtung ein erforderliches Muster auf die auf dem Maskenrohling ausgebildete Resistschicht **5** geschrieben, und anschließend wurde die Resistschicht **5** durch einen vorgegebenen Entwickler entwickelt, wodurch ein Resistmuster **5a** ausgebildet wurde (vgl. **Fig.** 3(d)).

[0208] Dann wurden unter Verwendung des Resistmusters **5a** als eine Maske die Lichtabschirmungsschicht **30** mit einer zweilagigen Struktur mit der MoSiN-Schicht (lichtabschirmenden Lage) **2** und der MoSiON-Schicht (vorderseitige Antireflexionslage) **3** trockengeätzt, wodurch ein Lichtabschirmungsschichtmuster **30a** ausgebildet wurde (vgl. **Fig.** 3(e) und (f)). Als Trockenätzgas wurde ein Mischgas aus SF_6 und He verwendet.

[0209] Dann wurde das verbleibende Resistmuster abgestrippt, wodurch eine Binärmaske von Vergleichsbeispiel 3 erhalten wurde (vgl. **Fig.** 3(g)).

[0210] Bei der Wellenlänge 193 nm von ArF-Excimerlaser-Belichtungslicht trat nahezu keine Änderung der optischen Dichte (OD) der Lichtabschirmungsschicht im Vergleich zu derjenigen während der Herstellung des Maskenrohlings auf.

[0211] Dann wurde ArF-Excimerlaserlicht mit einer Pulsfrequenz von 300 Hz und einer Pulsenergie von 16 mJ/cm^2/Puls kontinuierlich auf die erhaltene Binärmaske aufgestrahlt, so dass die kumulative Dosis 30 kJ/cm^2 betrug. Hierbei entspricht die Dosis von 30 kJ/cm^2 einer Dosis, die die Übertragungsmaske während der Belichtung/Übertragung eines Übertragungsmusters auf Resistschichten von 112500 Wafern aufnimmt.

[0212] Die optische Dichte (OD) der Lichtabschirmungsschicht nach der Bestrahlung wurde gemessen. Dabei ergab sich, dass sie bei der Wellenlänge 193 nm von ArF-Excimerlaser-Belichtungslicht kleiner war als 3,0, so dass eine Verminderung der optischen Dichte beobachtet wurde. Außerdem wurde als Ergebnis einer detaillierten Betrachtung des Querschnitts des Lichtabschirmungsschichtmusters unter Verwendung eines STEM eine modifizierte Lage bestätigt, und es wurde bestätigt, dass die Leitungsbreite aufgrund der modifizierten Lage auf 15 nm zugenommen hat (CD-Änderung).

[0213] Außerdem wurden die erhaltenen Masken ähnlich wie in Beispiel 1 in ein Ammoniak-Wasserstoffperoxid-Gemisch bzw. Heißwasser eingetaucht, um ihre chemische Beständigkeit (Beständigkeit bezüglich eines Ammoniak-Wasserstoffperoxid-Gemischs und Heißwasserbeständigkeit) zu untersuchen, insbesondere die chemische Beständigkeit einer Musterseitenwand. Hierbei wurde in beiden Fällen eine Korrosion der Musterseitenwand bestätigt.

[0214] Außerdem wurden als Ergebnis der detaillierten Betrachtung einer Maskenoberfläche nach der Bestrahlung Ablagerungen auf dem Glassubstrat oder der Schicht aufgrund der Abscheidung von Mo bestätigt.

(Beispiel 7)

Herstellung eines Maskenrohlings: Wärmebehandlung

[0215] Auf einem aus synthetischem Quarz hergestellten Substrat **1** mit einer quadratischen Größe von etwa 152 mm × 152 mm und einer Dicke von 6,35 mm wurde unter Verwendung einer DC-Magnetronsputtervorrichtung eine Ta-Nitridlage **2** in einer Dicke von 42 nm aufgebracht. Die Aufbringung der Ta-Nitridlage **2** wurde durch reaktives Sputtern unter Verwendung von Ta als ein Sputtertarget in einer Mischgasatmosphäre von Xe und N_2 ausgeführt (vgl. **Fig.** 3(a)). Dann wurde eine Ta-Oxidlage **3** in einer Dicke von 9 nm auf der Ta-Nitridlage **2** ausgebildet, während das Substrat **1** mit der darauf aufgebrachten Ta-Nitridlage **2** in der Sputtervorrichtung verblieb. Die Aufbringung der Ta-Oxidlage **3** wurde durch reaktives Sputtern unter Verwendung von Ta als ein Sputtertarget in einer Mischgasatmosphäre aus Ar und O_2 ausgeführt (vgl. **Fig.** 3(b)).

[0216] Dadurch wurde eine Lichtabschirmungsschicht **30** mit der Ta-Nitridlage **2** und der Ta-Oxidlage **3** auf dem Substrat **1** ausgebildet. An einer Oberfläche der Lichtabschirmungsschicht **30** betrug das Reflexionsvermögen (vorderseitiges Reflexionsver-

mögen) für ArF-Belichtungslicht (Wellenlänge: 193 nm) 24,8%. An einer Rückseite des Substrats **1** ohne die Lichtabschirmungsschicht **30** betrug das Reflexionsvermögen (rückseitige Reflexionsvermögen) für ArF-Belichtungslicht 37,8%. Der Lichtdurchlassgrad für ArF-Belichtungslicht betrug 0,1%. Die Lichtabschirmungsschicht **30** wurde einer AES-(Augerelektronenspektroskopie)Analyse unterzogen. Dabei ergab sich, dass der Stickstoff(N)anteil in der Ta-Nitridlage **2** 16 At.-% und der Sauerstoff(O)anteil in der Ta-Oxidlage **3** 58 At.-% betrugen. Anschließend wurde, bevor eine natürliche Oxidation stattfand (z. B. innerhalb einer Stunde nach der Beschichtung), oder nachdem der Maskenrohling nach der Aufbringung der Lichtabschirmungsschicht **30** in einer Umgebung belassen wurde, in der keine natürliche Oxidation verursacht wird, der derart hergestellte Maskenrohling bei einer Heiztemperatur von 200°C für eine Behandlungszeit von 5 Minuten einer Wärmebehandlung (Oberflächenbehandlung) in der Umgebungsatmosphäre unterzogen.

[0217] Der derart hergestellte Maskenrohling wurde einer Querschnittsbetrachtung unter Verwendung eines STEM (Raster-Transmissionselektronenmikroskop) unterzogen. **Fig.** 11 zeigt ein durch das STEM aufgenommenes Dunkelfeld(DF)bild der Lichtabschirmungsschicht **30**. Anhand des Dunkelfeld (DF)bildes ist bestätigt worden, dass die Lichtabschirmungsschicht **30** eine 3 nm dicke hochgradig oxidierte Lage **4** als Oberflächenlage aufwies. Unter Verwendung der durch das STEM geprüften Probe wurde ein Elektronenstrahl (ein fokussierter Strahl mit einem Strahldurchmesser von etwa 1 nm) auf eine Oberfläche einer Querschnittsebene der Lichtabschirmungsschicht **30** von einer sich senkrecht zur Querschnittsebene erstreckenden Richtung aufgestrahlt, um Elektronenbeugungsbilder zu erhalten. **Fig.** 12 zeigt die Elektronenbeugungsbilder eines Analysepunkts 1 (der in **Fig.** 11 durch "□1" dargestellt ist), eines Analysepunkts 2 (der in **Fig.** 11 durch "□2" dargestellt ist) und eines Analysepunkts 3 (der in **Fig.** 11 durch "□3" dargestellt ist). Anhand der Elektronenbeugungsbilder ist bestätigt worden, dass der Analysepunkt 1 in einem Bereich der hochgradig oxidierten Lage **4** eine amorphe Struktur hatte, während der Analysepunkt 2 in einem Bereich der Ta-Oxidlage **3** eine Mischstruktur aus einer amorphen Struktur und einer mikrokristallinen Struktur hatte. Anhand des Elektronenbeugungsbildes ist außerdem bestätigt worden, dass der Analysepunkt 3 im Bereich der Ta-Nitridlage **2** eine mikrokristalline Struktur hatte.

[0218] Anschließend wurde die Lichtabschirmungsschicht **30** einer XPS-(Röntgen-Fotoelektronenspektroskopie)Analyse unterzogen. **Fig.** 13 zeigt als Ergebnis der XPS-Analyse Ta 4f-Schmalspektren der Lichtabschirmungsschicht **30**. Anhand des in **Fig.** 13 dargestellten Ergebnisses ist ersichtlich, dass das Schmalspektrum einer obersten Oberflächenlage der Lichtabschirmungsschicht **30** einen hohen Peak an einer Position der Bindungsenergie (25,4 eV) von Ta_2O_5 aufweist. Daher ist klar, dass das Häufigkeitsverhältnis von Ta_2O_5-Verbindungen in der obersten Lage hoch ist. Im Schmalspektrum einer Lage (im Bereich der hochgradig oxidierten Lage **4**), die sich in einer Tiefe von 1 nm von der Oberfläche der Lichtabschirmungsschicht **30** befindet, ist auf den ersten Blick ein einzelner Peak erkennbar. Dieses Spektrum wurde jedoch als Ergebnis einer Überlagerung eines Peaks an einer Position der Bindungsenergie (25,4 eV) von Ta_2O_5 und eines anderen Peaks bei einer Position der Bindungsenergie (21,0 eV) von Ta erhalten. Der Peak des Spektrums befindet sich in unmittelbarer Nähe der Bindungsenergie von Ta_2O_5. Dies zeigt, dass das Häufigkeitsverhältnis von Ta_2O_5-Verbindungen in dieser Lage hoch ist, obgleich es niedriger ist als dasjenige von Ta_2O_5-Verbindungen in der obersten Oberflächenlage.

[0219] Andererseits ist im Schmalspektrum einer Lage (im Bereich der Ta-Oxidlage **3**), die sich in einer Tiefe von 5 nm von der Oberfläche der Lichtabschirmungsschicht **30** befindet, auf den ersten Blick ein einzelner Peak erkennbar. Auch dieses Spektrum wird als Ergebnis einer Überlagerung eines Peaks an einer Position der Bindungsenergie (25, 4 eV) von Ta_2O_5 und eines Peaks bei einer Position der Bindungsenergie (21,0 eV) von Ta erhalten. Der Peak des Spektrums befindet sich jedoch etwas näher bei der Position der Bindungsenergie von Ta, so dass das Häufigkeitsverhältnis von Ta_2O_5-Verbindungen in dieser Lage nicht hoch ist. Außerdem tritt im Schmalspektrum einer Lage (im Bereich der Ta-Nitridlage **2**), die sich in der Tiefe von 15 nm von der Oberfläche der Lichtabschirmungsschicht **30** befindet, ein Peak in der Nähe der Position der Bindungsenergie (21,0 eV) von Ta auf. Dies lässt vermuten, dass die Ta-Nitridlage einen Stickstoffanteil von 16 At.-% und einen relativ niedrigen Nitrierungsgrad hat, und die Bindungsenergie des Ta-Nitrids liegt in der Nähe der Bindungsenergie von Ta. Dies wird auch anhand der Tatsache deutlich, dass die Bindungsenergie von TaN (N: 50 At.-%) 23,0 eV beträgt, und die Bindungsenergie von Ta_2N (N: etwa 33 At.-%) 22,6 eV beträgt, so dass die Bindungsenergie mit abnehmendem Stickstoffanteil näher bei der Bindungsenergie von Ta liegt.

[0220] Wie vorstehend beschrieben wurde, ist anhand der Ergebnisse der AES-Analyse für die Lichtabschirmungsschicht **30** von Beispiel 1 und des Ergebnisses der XPS-Analyse für die Lichtabschirmungsschicht **30** von Beispiel 7 deutlich, dass in der Lichtabschirmungsschicht **30** die Ta-Oxidlage **3**, die Innenseite der hochgradig oxidierten Lage **4** und die oberste Lage der hochgradig oxidierten Lage **4** jeweils einen Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr haben, und dass der Sauerstoffanteil in der Lichtabschirmungsschicht **30** zur Oberfläche hin zu-

nimmt. Außerdem ist deutlich, dass zur Oberfläche hin der Peak des Ta 4f-Schmalspektrums zur Seite einer höheren Energie hin verschoben ist und das Häufigkeitsverhältnis der Ta_2O_5-Verbindungen in der Schicht höher wird.

(Beispiele 8 bis 12)

Herstellung einer Übertragungsmaske, Herstellung eines Halbleiterbauelements

[0221] Übertragungsmasken gemäß Beispielen 8 bis 12 wurden unter Verwendung von Maskenrohlingen, die durch Aufbringen einer Lichtabschirmungsschicht **30** auf eine ähnliche Weise wie in Beispiel 7 erhalten wurden, und Ausführen einer Wärmebehandlung (Oberflächenbehandlung) in der Umgebungsatmosphäre bei einer Heiztemperatur von 200°C für eine Verarbeitungszeit von 5 Minuten hergestellt.

[0222] Zunächst wurde ein Elektronenstrahlresist **5** in einer Dicke von 100 nm auf jeden Maskenrohling aufgebracht (vgl. **Fig.** 3(c)), und ein Elektronenstrahllithografie- und -entwicklungsprozess wurden ausgeführt, um ein Resistmuster **5a** mit einem Schaltungsmuster eines DRAM mit einer Strukturbreite (Half Pitch, HP) von 45 nm auszubilden (vgl. **Fig.** 3(d)).

[0223] Dann wurde ein Trockenätzprozess unter Verwendung eines Gases auf Fluorbasis (CF_4-Gas) ausgeführt, um ein Muster **3a** der Ta-Oxidlage **3** auszubilden (vgl. **Fig.** 3(e)). Anschließend wurde ein Trockenätzprozess unter Verwendung eines Gases auf Chlorbasis (Cl_2) ausgeführt, um ein Muster **2a** der Ta-Nitridlage **2** auszubilden. Außerdem wurde ein zusätzliche Ätzprozess von 40% ausgeführt, um ein Lichtabschirmungsschichtmuster **30a** auf einem Substrat **1** auszubilden (**Fig.** 3(f)).

[0224] Anschließend wurde das Resistmuster **5a** auf dem Lichtabschirmungsschichtmuster **30a** entfernt. Dadurch wurde das Lichtabschirmungsschichtmuster **30a** mit einer Funktion einer Übertragungsmaske erhalten (**Fig.** 3(g)).

[0225] Wie vorstehend beschrieben wurde, wurden die mehreren Übertragungsmasken (Binärmasken) hergestellt.

[0226] Dann wurde eine gemäß der vorstehenden Beschreibung hergestellte Übertragungsmaske ähnlich wie in Beispiel 2 einer Heißwasserbehandlung (Oberflächenbehandlung) unterzogen, um eine Übertragungsmaske gemäß Beispiel 8 zu erhalten. Eine andere gemäß der vorstehenden Beschreibung hergestellte Übertragungsmaske wurde ähnlich wie in Beispiel 3 einer Ozonbehandlung unterzogen, um eine Übertragungsmaske gemäß Beispiel 9 zu erhalten. Eine noch andere gemäß der vorstehenden Beschreibung hergestellte Übertragungsmaske wurde ähnlich wie in Beispiel 4 einer Wärmebehandlung unterzogen, um eine Übertragungsmaske gemäß Beispiel 10 zu erhalten. Eine noch andere gemäß der vorstehenden Beschreibung hergestellte Übertragungsmaske wurde ähnlich wie in Beispiel 5 einer Ultraviolettbestrahlungsbehandlung unterzogen, um eine Übertragungsmaske gemäß Beispiel 11 zu erhalten. Eine noch andere gemäß der vorstehenden Beschreibung hergestellte Übertragungsmaske wurde ähnlich wie in Beispiel 6 einer Sauerstoffplasmabehandlung unterzogen, um eine Übertragungsmaske gemäß Beispiel 12 zu erhalten.

[0227] Für jede der derart hergestellten Übertragsmasken gemäß den Beispielen 8 bis 12 ist bestätigt worden, dass hochgradig oxidierte Lagen **4a**, **4b** und **4c** aus Tantal (Ta) als eine Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** ausgebildet wurden. Insbesondere wurden die 3 nm dicken hochgradig oxidierten Lagen **4a**, **4b** und **4c** durch eine Querschnittsbetrachtung durch ein STEM (Raster-Transmissionselektronenmikroskop) bestätigt. Das Lichtabschirmungsschichtmuster **30a** wurde einer AES-(Augerelektronenspektroskopie)Analyse an einem Abschnitt unterzogen, in dem die Lichtabschirmungsschicht verblieb. Als Ergebnis der Analyse wurde ein Profil der Lichtabschirmungsschicht in einer Tiefenrichtung erhalten. Anhand des Profils ist bestätigt worden, dass die hochgradig oxidierte Tantallage **4a** als eine Oberflächenlage der Ta-Oxidlage **3** einen Sauerstoffanteil von 71,4 bis 67 At.-% aufwies. Außerdem wurde ein Seitenwandabschnitt des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** während der Betrachtung durch das STEM einer EDX-(energiedispersive Röntgenspektroskopie)Analyse unterzogen. Das Ergebnis der EDX-Analyse wurde mit dem Ergebnis der zuvor ausgeführten AES-Analyse für die hochgradig oxidierte Lage **4a** als die Oberflächenlage des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** verglichen. Dadurch ist bestätigt worden, dass der Sauerstoffanteil der hochgradig oxidierten Lage **4a** demjenigen der hochgradig oxidierten Lagen **4b** und **4c** glich.

[0228] Außerdem wurde das Lichtabschirmungsschichtmuster **30a** jeder der Übertragungsmasken gemäß den Beispielen 8 bis 12 einer XPS-(Röntgen-Fotoelektronenspektroskopie)Analyse auf eine ähnliche Weise unterzogen, wie sie für die Maskenrohlinge ausgeführt worden ist. Insbesondere wurden Ta 4f-Schmalspektren für die hochgradig oxidierte Lage **4a**, das Muster **3a** der Ta-Oxidlage **3** bzw. das Muster **2a** der Ta-Nitridlage **2** erfasst und miteinander verglichen. Als Ergebnis ist bestätigt worden, dass das Muster **3a** der Ta-Oxidlage **3** und die hochgradig oxidierte Lage **4a** einen Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr aufweisen, und dass der Sauerstoffanteil im Lichtabschirmungsschichtmuster **30a** zur Oberfläche hin zunahm. Außerdem ist bestätigt worden,

dass zur Oberfläche des Lichtabschirmungsschichtmusters **30a** hin der Peak des Ta 4f-Schmalspektrums zur Seite höherer Energien hin verschoben ist und das Häufigkeitsverhältnis der Ta_2O_5-Verbindungen in der Schicht hoch wird.

[0229] Unter Verwendung jeder der Übertragungsmasken gemäß den Beispielen 8 bis 12, die auf ähnliche Weise hergestellt wurden, wurde ein Belichtungs-/Übertragungsschritt zum Übertragen eines Übertragungsmusters auf das Übertragungsobjekt, d. h. eine auf einem Halbleiterwafer ausgebildete Resistschicht, ausgeführt. Als eine Belichtungsvorrichtung wurde eine Immersionsbelichtungsvorrichtung verwendet, in der eine ringförmige Belichtung durch einen ArF-Excimerlaser als Lichtquelle verwendet wird. Jede der Übertragungsmasken gemäß den Beispielen 8 bis 12 wurde auf einem Maskentisch der Belichtungsvorrichtung angeordnet. Für eine auf jedem Halbleiterwafer ausgebildete Resistschicht, die für eine ArF-Immersionsbelichtung geeignet ist, wurde eine Belichtung/Übertragung ausgeführt. Jede Resistschicht wurde nach der Belichtung einem vorgegebenen Entwicklungsprozess unterzogen, um ein Resistmuster auszubilden. Anschließend wurde unter Verwendung jedes Resistmusters ein Schaltungsmuster eines DRAM mit einer Strukturbreite (Half Pitch, HP) von 45 nm auf jedem Halbleiterwafer ausgebildet.

[0230] Für das Schaltungsmuster auf jedem Halbleiterwafer wurde eine Querschnittsbetrachtung unter Verwendung des STEM (Raster-Transmissionselektronenmikroskop) ausgeführt. Dadurch wurde bestätigt, dass jeder Halbleiterwafer, der einer Belichtung/Übertragung unter Verwendung jedes der Übertragungsmasken der Beispiele 8 bis 12 unterzogen wurde, die Spezifikation des Schaltungsmusters eines DRAM mit einer Strukturbreite von 45 nm in ausreichendem Maße erfüllte.

(Beispiel 13)

Herstellung eines Maskenrohlings:
Wärmebehandlung

[0231] Auf einem aus synthetischem Quarz hergestellten Substrat **1** mit einer quadratischen Größe von etwa 152 mm × 152 mm und einer Dicke von 6,35 mm wurde unter Verwendung einer DC-Magnetronsputtervorrichtung eine TaBN-Lage (lichtabschirmende Lage) **2** in einer Dicke von 47 nm aufgebracht. Die Aufbringung der TaBN-Lage **2** wurde durch reaktives Sputtern unter Verwendung eines Mischtargets aus Ta und B (Ta:B = 80:20 in At.-%-Verhältnis) als Sputtertarget in einer Mischgasatmosphäre von Xe und N_2 ausgeführt (vgl. **Fig.** 3(a)). Dann wurde in einem Zustand, in dem das Substrat **1** mit der darauf aufgebrachten TaBN-Lage **2** in der Sputtervorrichtung verblieb, eine TaBO-Lage (vorderseitige Antireflexionslage) **3** in einer Dicke von 10 nm aufgebracht. Die Aufbringung der TaBO-Lage **3** wurde durch reaktives Sputtern unter Verwendung eines Mischtargets aus Ta und B in einer Mischgasatmosphäre von Ar und O_2 ausgeführt (vgl. **Fig.** 3(b)).

[0232] Dadurch wurde eine Lichtabschirmungsschicht **30** mit der TaBN-Lage **2** und der TaBO-Lage **3** auf dem Substrat **1** ausgebildet. An einer Oberfläche der gemäß der vorstehenden Beschreibung hergestellten Lichtabschirmungsschicht **30** betrug das Reflexionsvermögen (vorderseitiges Reflexionsvermögen) für ArF-Belichtungslicht (Wellenlänge: 193 nm) 18,5%. An einer Rückseite des Substrats **1** ohne die Lichtabschirmungsschicht **30** betrug das Reflexionsvermögen (rückseitiges Reflexionsvermögen) für ArF-Belichtungslicht 33,9%. Der Lichtdurchlassgrad für ArF-Belichtungslicht betrug 0,1%. Die Lichtabschirmungsschicht **30** wurde einer XPS-(Röntgen-Fotoelektronenspektroskopie)Analyse unterzogen. Dabei ergab sich, dass die TaBN-Lage **2** einen Stickstoffanteil von 15 At.-% aufwies. Die TaBO-Lage **3** wies einen Sauerstoffanteil von 61 At.-% auf. **Fig.** 14 zeigt ein als Ergebnis einer XPS-(Röntgen-Fotoelektronenspektroskopie)Analyse erhaltenes Profil der Lichtabschirmungsschicht **30** in einer Tiefenrichtung. Anschließend wurde, bevor eine natürliche Oxidation stattfand (z. B. innerhalb einer Stunde nach der Beschichtung) oder nachdem der Maskenrohling nach der Aufbringung der Lichtabschirmungsschicht **30** in einer Umgebung belassen wurde, in der keine natürliche Oxidation verursacht wird, der derart hergestellte Maskenrohling bei einer Heiztemperatur von 200°C für eine Behandlungszeit von 5 Minuten einer Wärmebehandlung (Oberflächenbehandlung) in der Umgebungsatmosphäre unterzogen. Der derart hergestellte Maskenrohling wurde einer Querschnittsbetrachtung unter Verwendung des STEM (Raster-Transmissionselektronenmikroskop) unterzogen. Dabei ist anhand von Dunkelfeldbildern bestätigt worden, dass die Lichtabschirmungsschicht **30** eine 3 nm dicke hochgradig oxidierte Lage **4** als eine Oberflächenlage aufwies.

[0233] Die **Fig.** 15 bis **Fig.** 17 zeigen als Ergebnis der XPS-Analyse erhaltene Ta 4f-Schmalspektren der Lichtabschirmungsschicht **30**. **Fig.** 15 zeigt das Ta 4f-Schmalspektrum einer obersten Lage der Lichtabschirmungsschicht **30**. Es ist ersichtlich, dass das Schmalspektrum der obersten Lage (der hochgradig oxidierten Lage **4**) einen hohen Peak an der Position der Bindungsenergie von Ta_2O_5 aufweist. Daher ist klar, dass das Häufigkeitsverhältnis von Ta_2O_5-Verbindungen in der obersten Lage hoch ist. **Fig.** 16 zeigt ein Ta 4f-Schmalspektrum der TaBO-Lage **3** an einer Tiefe, die durch Ar-Ionenätzen der Lichtabschirmungsschicht **30** von ihrer Oberfläche in eine Tiefenrichtung für 1,5 Minuten erreicht wird (vgl. **Fig.** 14). Im Schmalspektrum der TaBO-Lage **3** ist ein an einer Position der Bindungsenergie von Ta_2O_5 erscheinender Peak einem anderen Peak überlagert, der an ei-

ner Position der Bindungsenergie von Ta erscheint. Im Vergleich zum Schmalspektrum der obersten Lage ist der Peak im Schmalspektrum der TaBO-Lage **3** etwas näher an der Position der Bindungsenergie von Ta angeordnet, so dass das Häufigkeitsverhältnis von Ta_2O_5-Verbindungen in der TaBO-Lage nicht hoch ist. **Fig.** 17 zeigt ein Ta 4f-Schmalspektrum der TaBN-Lage **2** an einer Tiefe, die durch Ar-Ionenätzen der Lichtabschirmungsschicht **30** von ihrer Oberfläche in eine Tiefenrichtung für 11 Minuten erreicht wird (vgl. **Fig.** 14). Im Schmalspektrum der TaBN-Lage **2** tritt kein Peak an einer Position der Bindungsenergie von Ta_2O_5 auf, aber ein Peak in der Nähe der Position der Bindungsenergie (21,0 eV) von Ta.

[0234] Wie vorstehend beschrieben wurde, ist anhand des Ergebnisses der XPS-Analyse für die Lichtabschirmungsschicht **30** von Beispiel 13 ersichtlich, dass, auch bei einer Lichtabschirmungsschicht **30**, die Bor enthält, die TaBO-Lage **3** und die oberste Lage der hochgradig oxidierten Lage **4** jeweils einen Sauerstoffanteil von 60 At.-% oder mehr haben, und dass der Sauerstoffanteil in der Lichtabschirmungsschicht **30** zur Oberfläche hin zunimmt. Außerdem ist offensichtlich, dass zur Oberfläche hin der Peak des Ta 4f-Schmalspektrums zur Seite einer höheren Energie hin verschoben ist und das Häufigkeitsverhältnis der Ta_2O_5-Verbindungen in der Schicht höher wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Übertragungsmaske mit einem Lichtabschirmungsschichtmuster (**30a**) auf einem transparenten Substrat (**1**), wobei das Verfahren die Schritte aufweist:
Ausbilden einer Lichtabschirmungsschicht (**30**) auf dem transparenten Substrat (**1**), die aus einem Material hergestellt ist, das Tantal als eine Hauptmetallkomponente enthält;
Ätzen der Lichtabschirmungsschicht (**30**) zum Ausbilden des Lichtabschirmungsschichtmusters; und
Behandeln des Lichtabschirmungsschichtmusters (**30a**) mit Heißwasser oder Ozonwasser zum Ausbilden einer oxidierten Tantallage (**4a**) mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% bis 71,4 At.-% als eine Oberflächenlage (**4**) des Lichtabschirmungsschichtmusters.

2. Verfahren zum Herstellen einer Übertragungsmaske mit einem Lichtabschirmungsschichtmuster (**30a**) auf einem transparenten Substrat (**1**), wobei das Verfahren die Schritte aufweist:
Ausbilden einer Lichtabschirmungsschicht (**30**) auf dem transparenten Substrat (**1**), die aus einem Material hergestellt ist, das Tantal als eine Hauptmetallkomponente enthält;
Ätzen der Lichtabschirmungsschicht (**30**) zum Ausbilden des Lichtabschirmungsschichtmusters; und
Wärmebehandeln des Lichtabschirmungsschichtmusters (**30a**) in einem sauerstoffhaltigen Gas zum Ausbilden einer oxidierten Tantallage (**4a**) mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% bis 71,4 At.-% als eine Oberflächenlage (**4**) des Lichtabschirmungsschichtmusters.

3. Verfahren zum Herstellen einer Übertragungsmaske mit einem Lichtabschirmungsschichtmuster (**30a**) auf einem transparenten Substrat (**1**), wobei das Verfahren die Schritte aufweist:
Ausbilden einer Lichtabschirmungsschicht (**30**) auf dem transparenten Substrat (**1**), die aus einem Material hergestellt ist, das Tantal als eine Hauptmetallkomponente enthält;
Ätzen der Lichtabschirmungsschicht (**30**) zum Ausbilden des Lichtabschirmungsschichtmusters; und
Behandeln des Lichtabschirmungsschichtmusters (**30a**) mit Ultraviolettlichtstrahlung in einem sauerstoffhaltigen Gas zum Ausbilden einer oxidierten Tantallage (**4a**) mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% bis 71,4 At.-% als eine Oberflächenlage (**4**) des Lichtabschirmungsschichtmusters.

4. Verfahren zum Herstellen einer Übertragungsmaske mit einem Lichtabschirmungsschichtmuster (**30a**) auf einem transparenten Substrat (**1**), wobei das Verfahren die Schritte aufweist:
Ausbilden einer Lichtabschirmungsschicht (**30**) auf dem transparenten Substrat (**1**), die aus einem Material hergestellt ist, das Tantal als eine Hauptmetallkomponente enthält;
Ätzen der Lichtabschirmungsschicht (**30**) zum Ausbilden des Lichtabschirmungsschichtmusters; und
Oberflächenbehandeln des Lichtabschirmungsschichtmusters (**30a**) mit einem Sauerstoffplasma zum Ausbilden einer oxidierten Tantallage (**4a**) mit einem Sauerstoffanteil von 60 At.-% bis 71,4 At.-% als eine Oberflächenlage (**4**) des Lichtabschirmungsschichtmusters.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Sauerstoffanteil der oxidierten Tantallage (**4a**) mindestens 68 At.-% beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die oxidierte Tantallage (**4a**) eine Dicke von 1, 5 nm bis 4 nm hat.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Lichtabschirmungsschichtmuster (**30a**) aus einem Material hergestellt ist, das ferner Stickstoff enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Lichtabschirmungsschichtmuster (**30a**) eine Struktur hat, bei der mindestens eine lichtabschirmende Lage (**2**, **2a**) und eine vorderseitige Antireflexionslage (**3**, **3a**) in dieser Folge ausgehend von der Seite des transparenten Substrats (**1**) laminiert sind.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der Sauerstoffanteil der vorderseitigen Antireflexionslage (**3**, **3a**) niedriger ist als der Sauerstoffanteil der oxidierten Tantallage (**4a**).

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, wobei der Sauerstoffanteil der vorderseitigen Antireflexionslage (**3**, **3a**) von 50 At.-% bis 60 At.-% beträgt.

11. Verfahren zum Herstellen einer Übertragungsmaske nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die oxidierte Tantallage (**4a**) Ta_2O_5-Verbindungen in einem Häufigkeitsverhältnis aufweist, das höher ist als dasjenige der Ta_2O_5-Verbindungen im Lichtabschirmungsschichtmuster (**30a**), mit Ausnahme der oxidierten Tantallage (**4a**, **4b**, **4c**).

12. Verfahren zum Herstellen eines Halbleiterbauelements mit dem Schritt zum Ausbilden eines Schaltungsmusters auf einem Halbleiterwafer unter Verwendung der Übertragungsmaske, die durch das Übertragungsmaskenherstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellt worden ist.

Es folgen 11 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

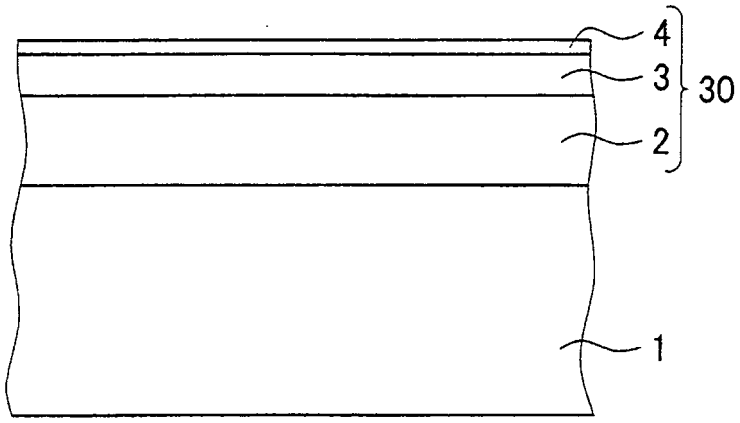


FIG. 1

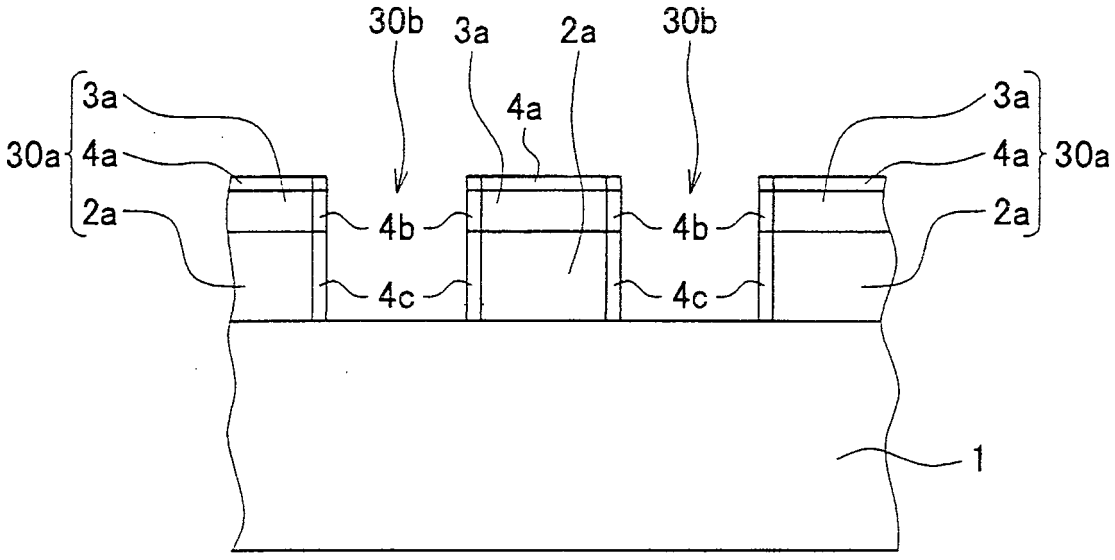


FIG. 2

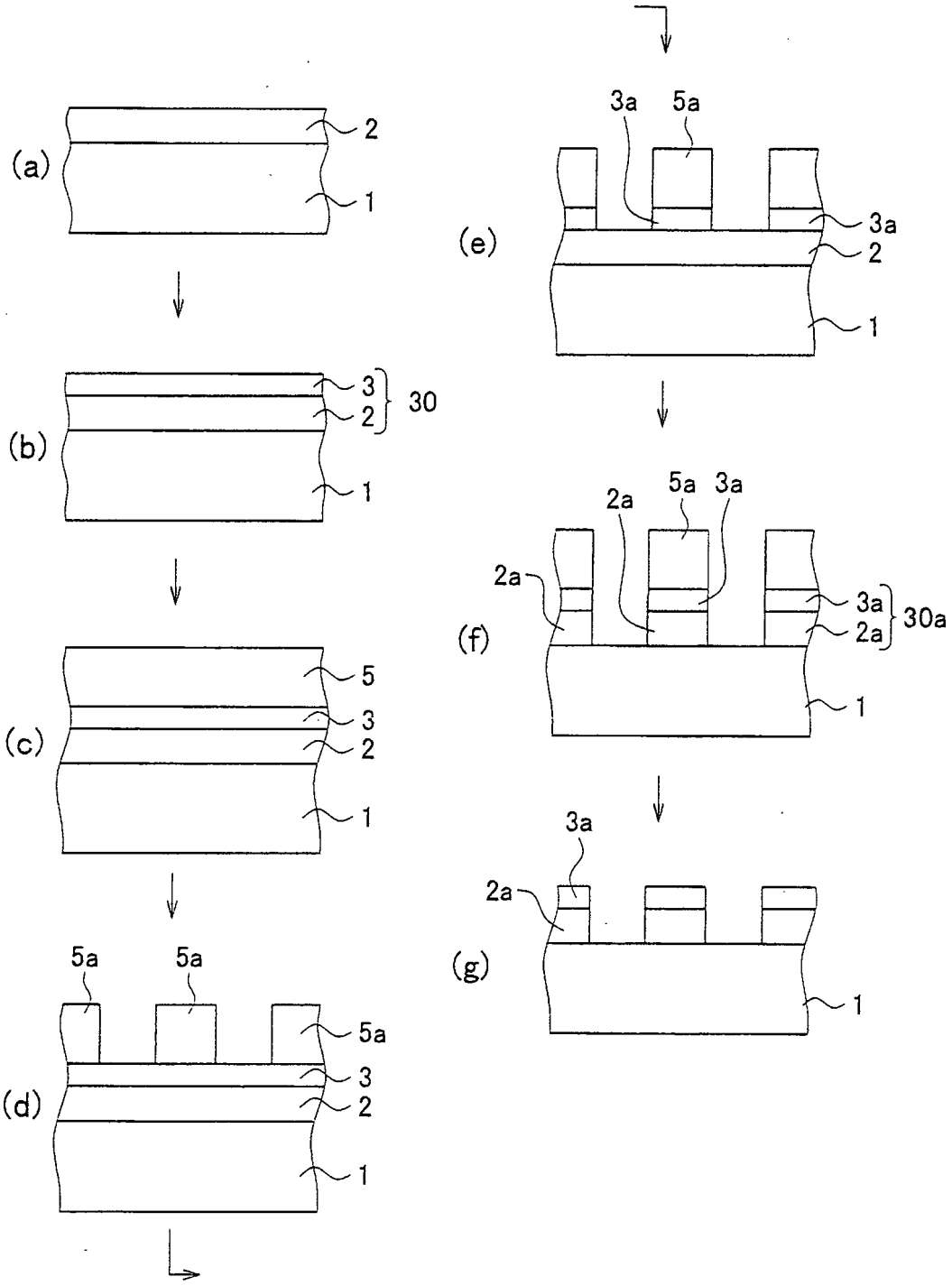

(a)
2
1
(b)
3
2
30
1
(c)
5
3
2
1
(d)
5a
5a
5a
3
2
1
(e)
3a
5a
3a
2
1
(f)
2a
5a
3a
2a
3a
2a
30a
1
(g)
3a
2a
1

FIG. 3


0810230-02 30.0kV x500k BF-STEM
60.0nm
Photo. 5-2-BF Gerät: S-5500 Neigung:90 Grad HF-STEM-Bild
MST-08-041614
Probe: TaN (Ref)

FIG. 4

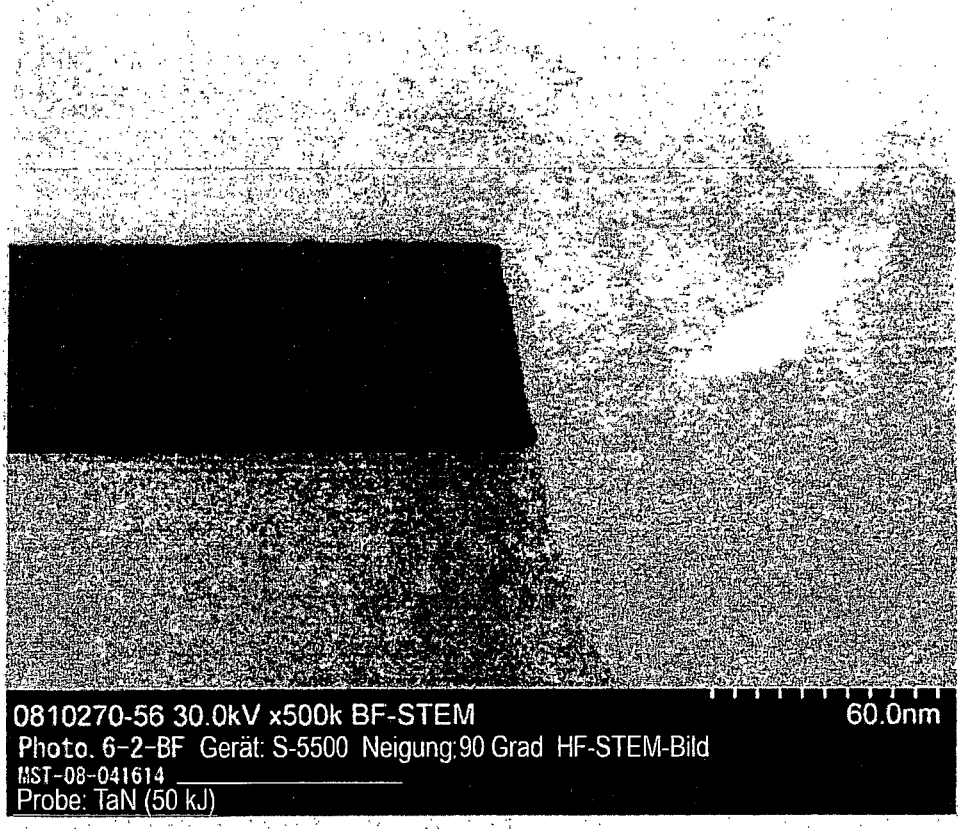

0810270-56 30.0kV x500k BF-STEM
60.0nm
Photo. 6-2-BF Gerät: S-5500 Neigung:90 Grad HF-STEM-Bild
MST-08-041614
Probe: TaN (50 kJ)

FIG. 5

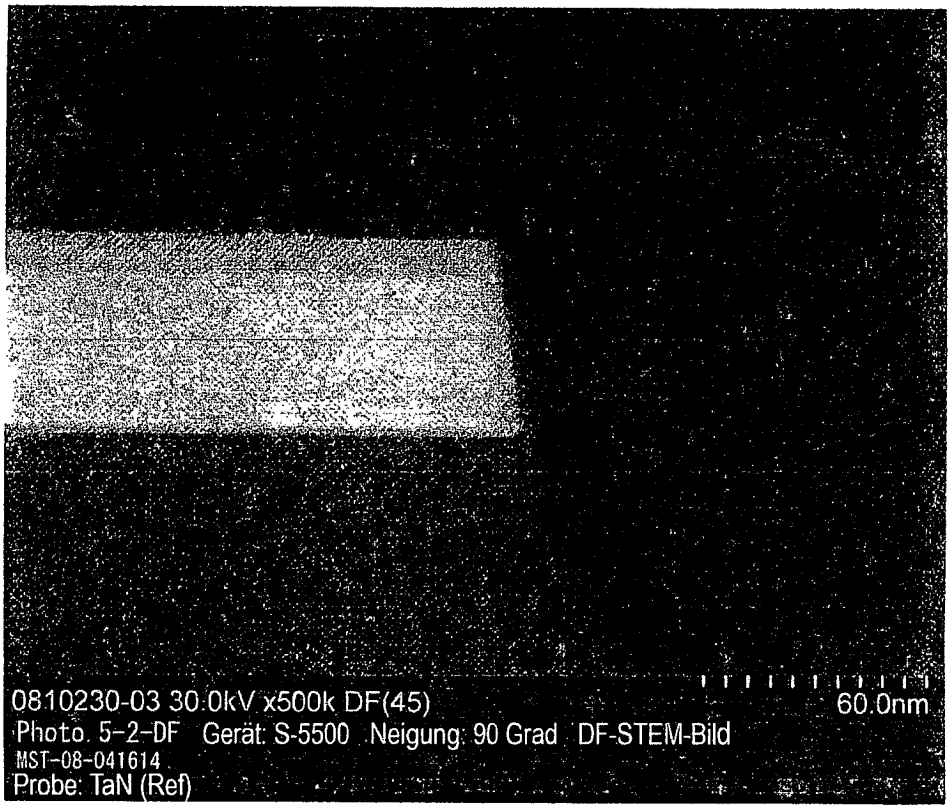

0810230-03 30.0kV x500k DF(45)
60.0nm
Photo. 5-2-DF Gerät: S-5500 Neigung: 90 Grad DF-STEM-Bild
MST-08-041614
Probe: TaN (Ref)

FIG. 6

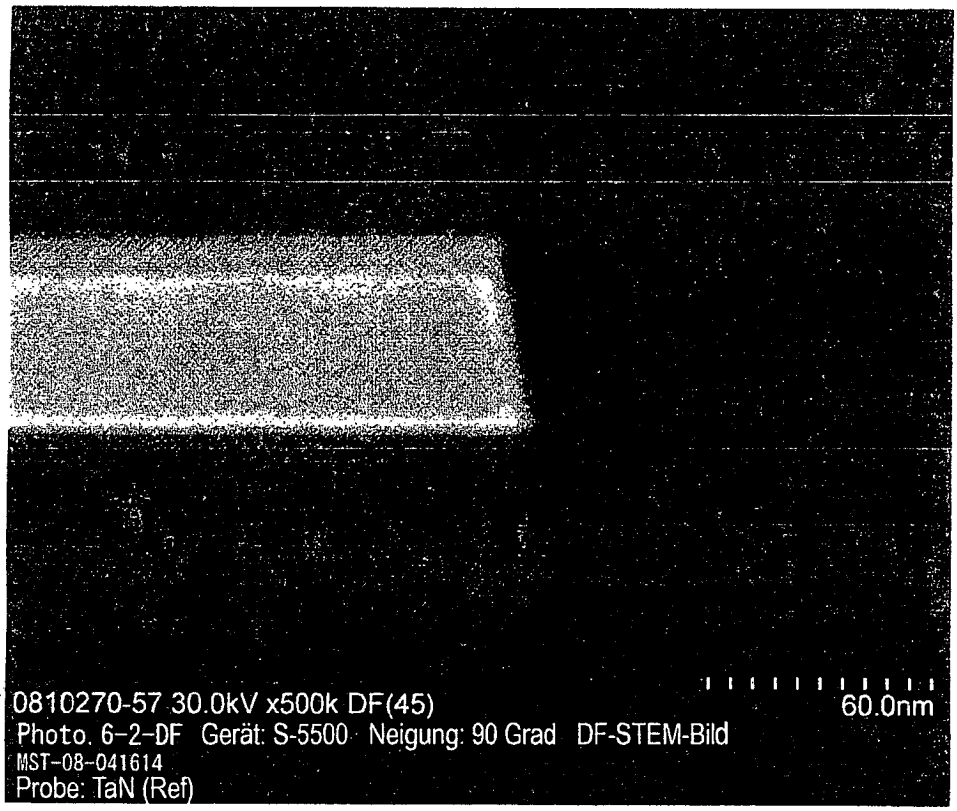

0810270-57 30.0kV x500k DF(45)
60.0nm
Photo. 6-2-DF Gerät: S-5500 Neigung: 90 Grad DF-STEM-Bild
MST-08-041614
Probe: TaN (Ref)

FIG. 7

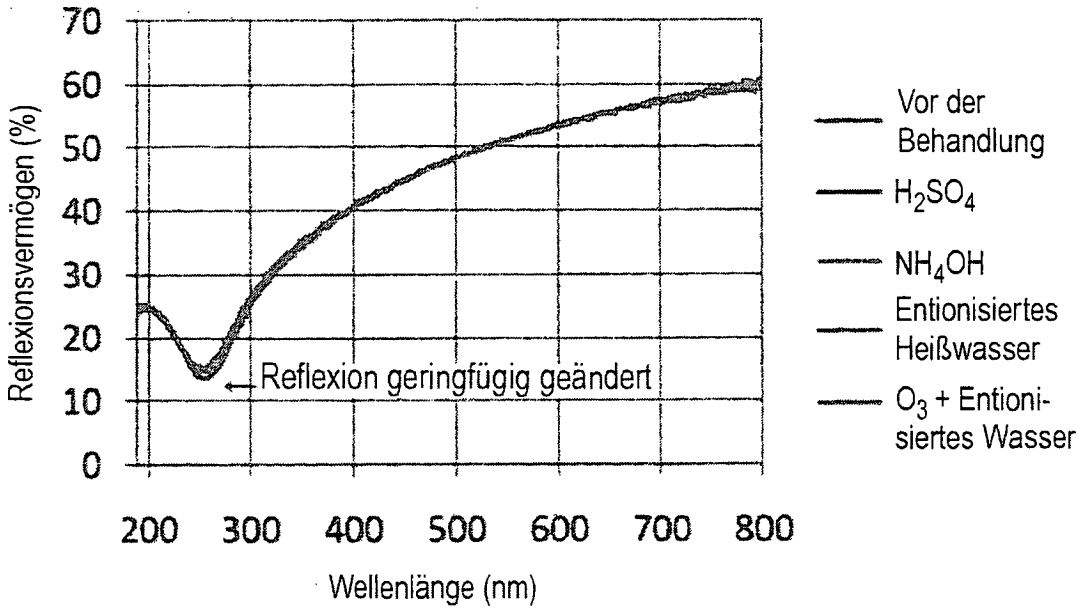

Reflexionsvermögen (%)
70
60
50
40
30
20
10
0
200
300
400
500
600
700
800
Wellenlänge (nm)
Reflexion geringfügig geändert
Vor der Behandlung
H_2SO_4
NH_4OH
Entionisiertes Heißwasser
O_3 + Entionisiertes Wasser

FIG. 8

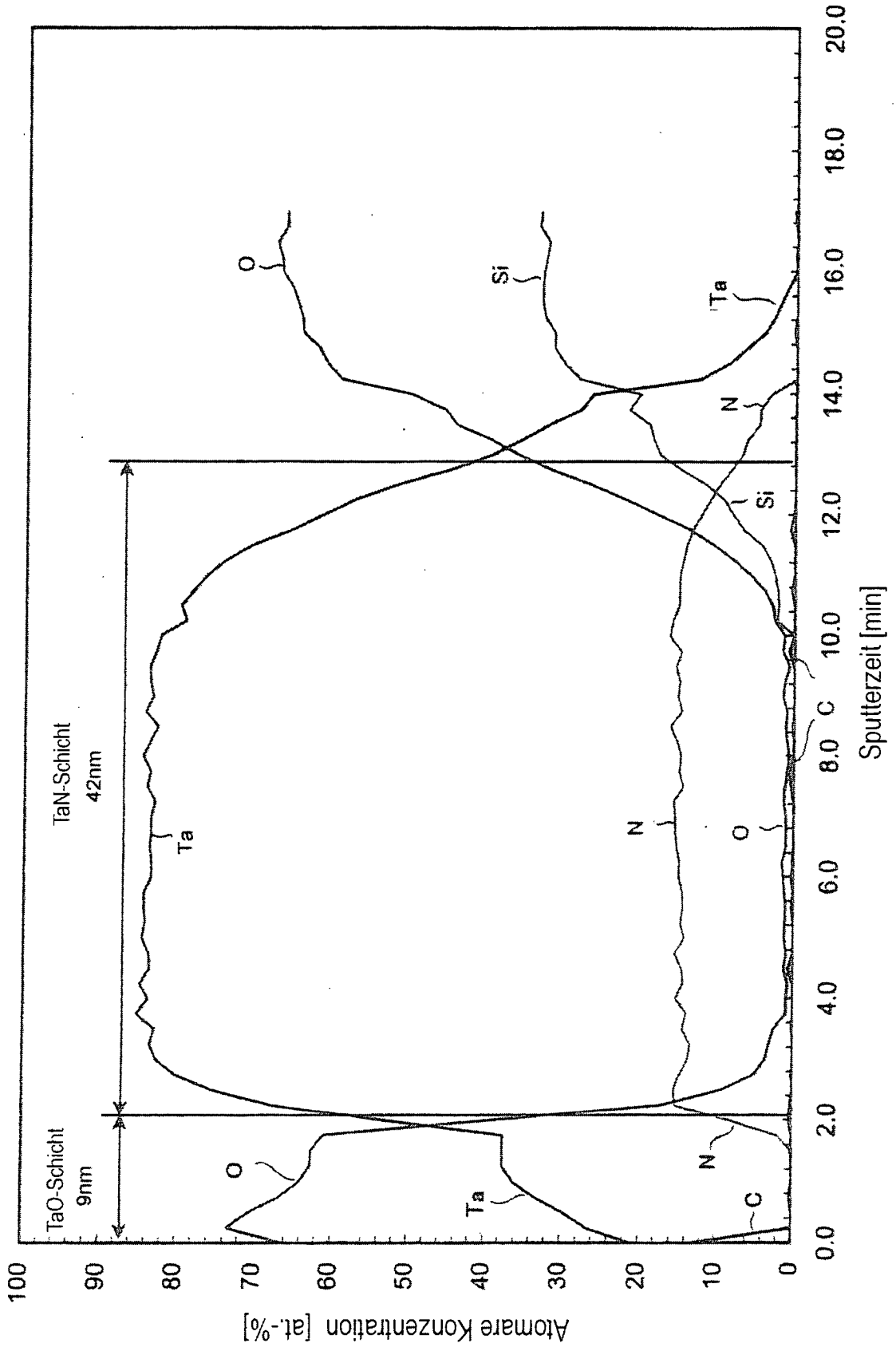

Atomare Konzentration [at.-%]
Sputterzeit [min]
TaO-Schicht
9nm
TaN-Schicht
42nm
O
Ta
C
N
Si
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
10.0
12.0
14.0
16.0
18.0
20.0

FIG. 9

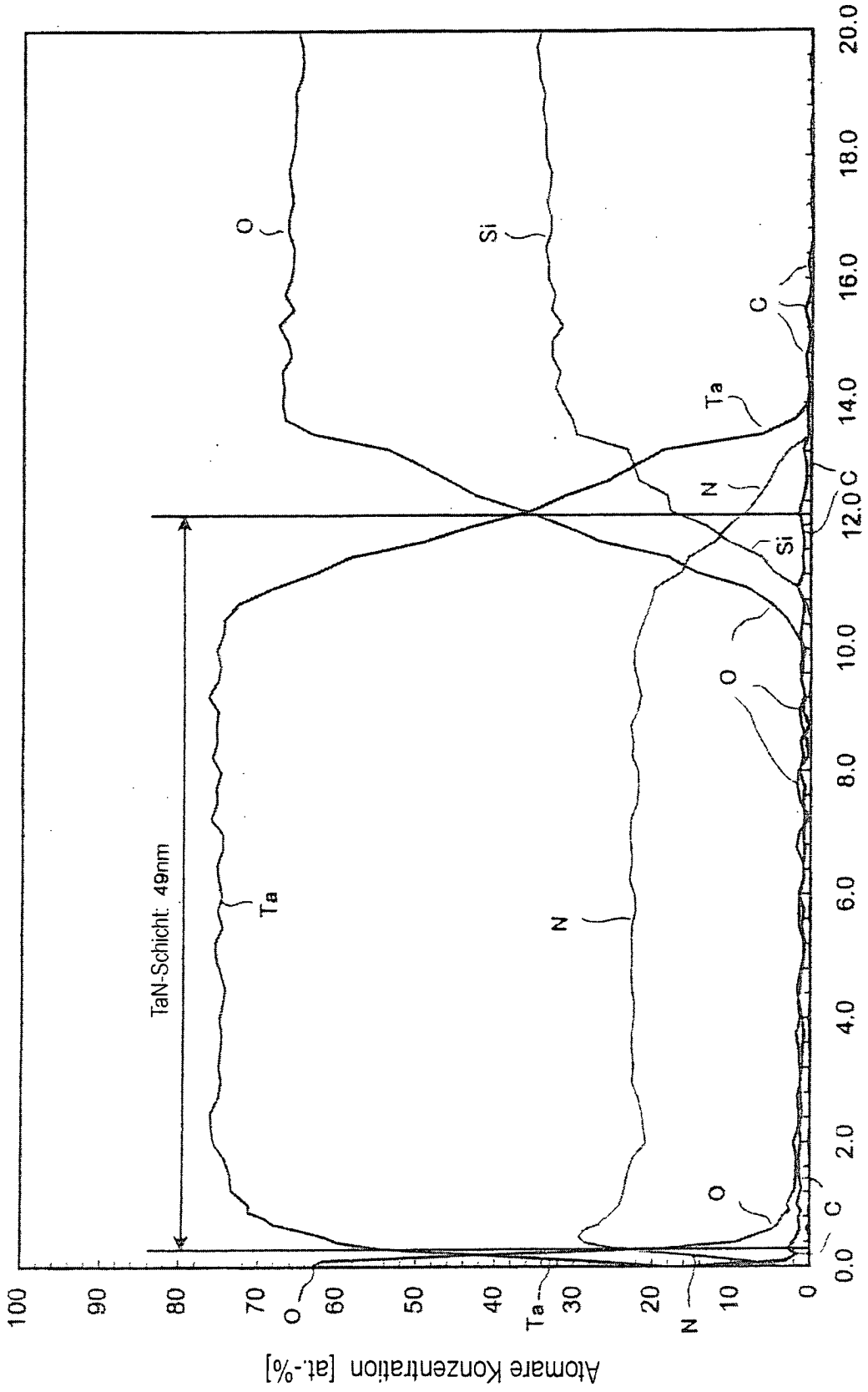

Atomare Konzentration [at.-%]
Sputterzeit [min]
TaN-Schicht: 49nm
O
Si
C
Ta
N
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
10.0
12.0
14.0
16.0
18.0
20.0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

FIG. 10

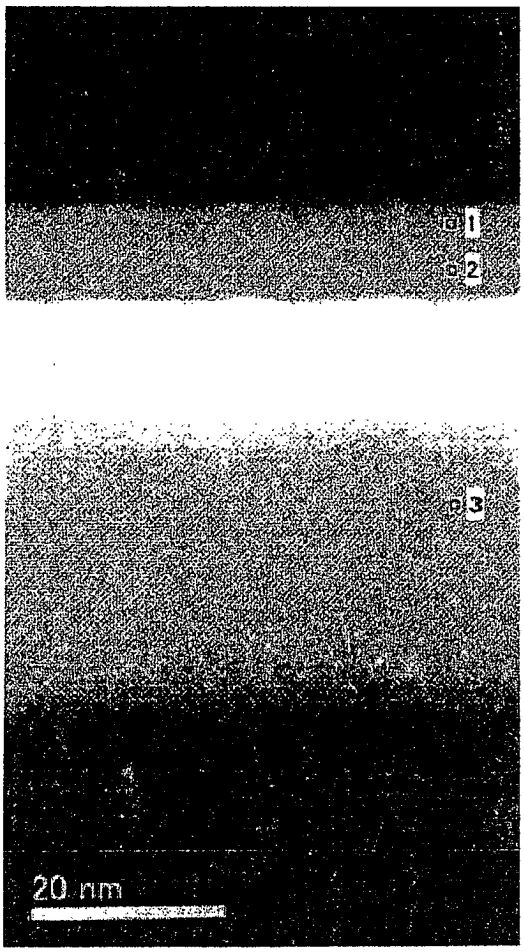


FIG. 11

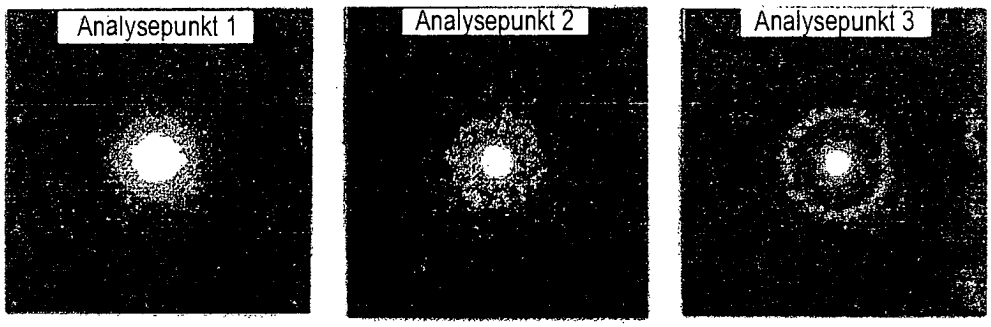


FIG. 12

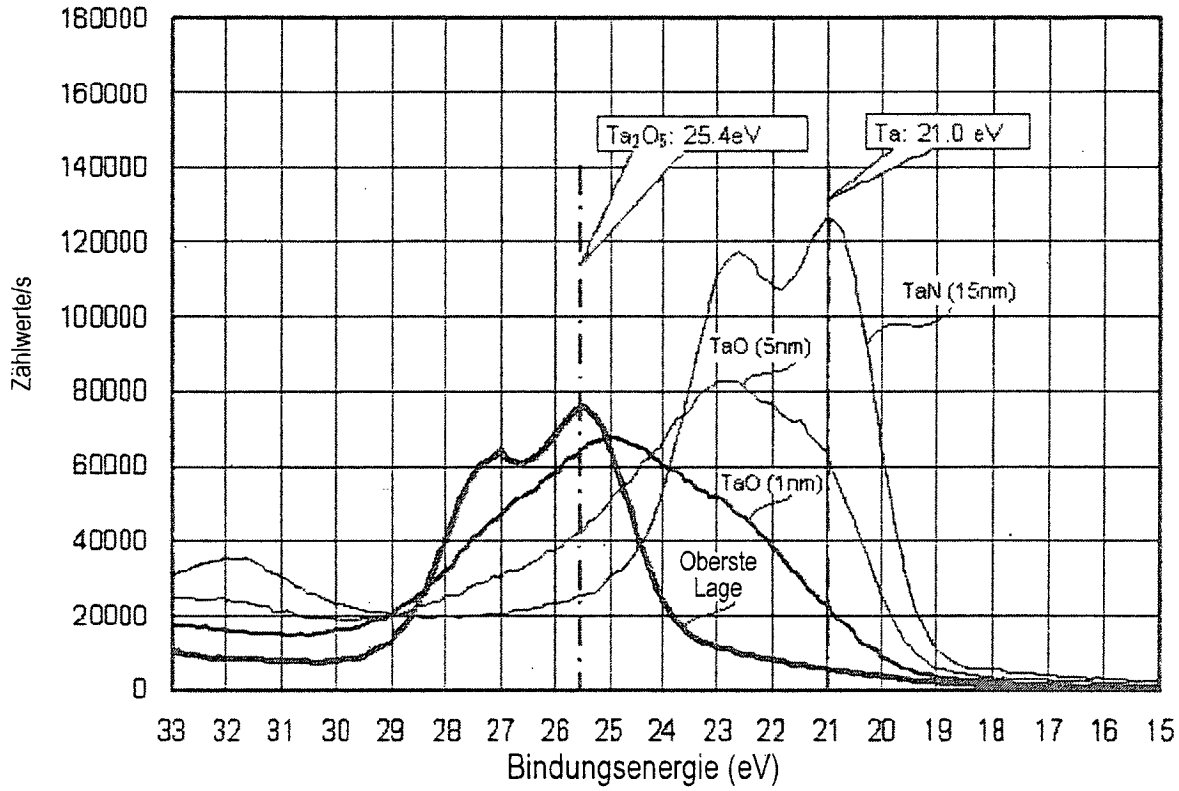

Zählwerte/s
180000
160000
140000
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
Ta2O5: 25.4eV
Ta: 21.0 eV
TaN (15nm)
TaO (5nm)
TaO (1nm)
Oberste Lage
33 32 31 30 29 28 27 26 25 24 23 22 21 20 19 18 17 16 15
Bindungsenergie (eV)

FIG. 13

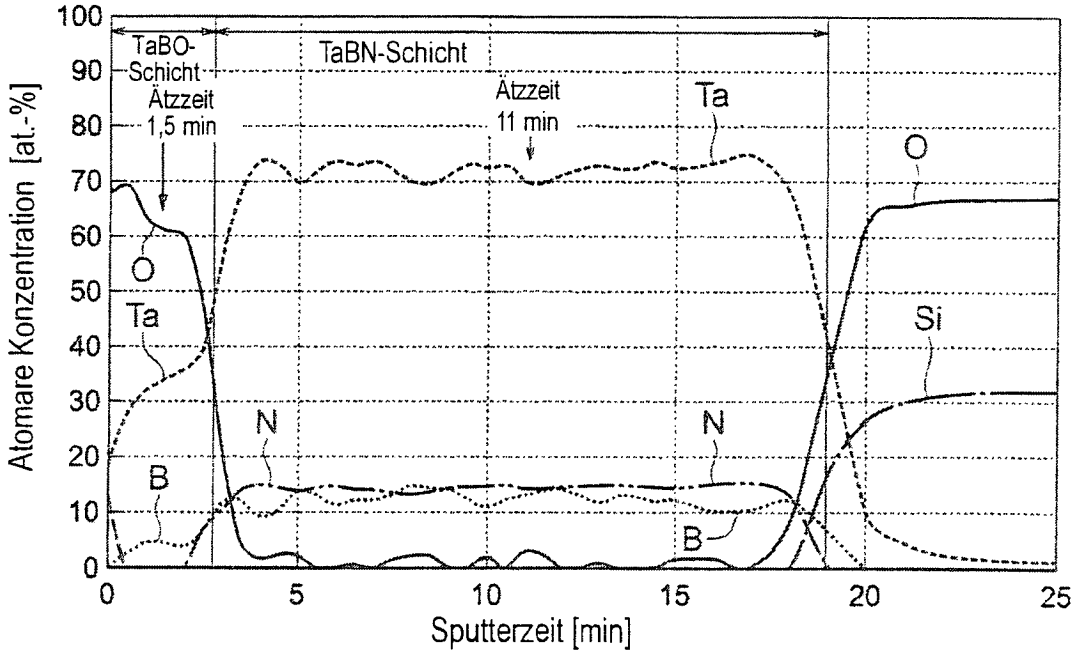

Atomare Konzentration [at.-%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
TaBO-Schicht
Ätzzeit 1,5 min
TaBN-Schicht
Ätzzeit 11 min
O
Ta
N
B
Si
0 5 10 15 20 25
Sputterzeit [min]

FIG. 14

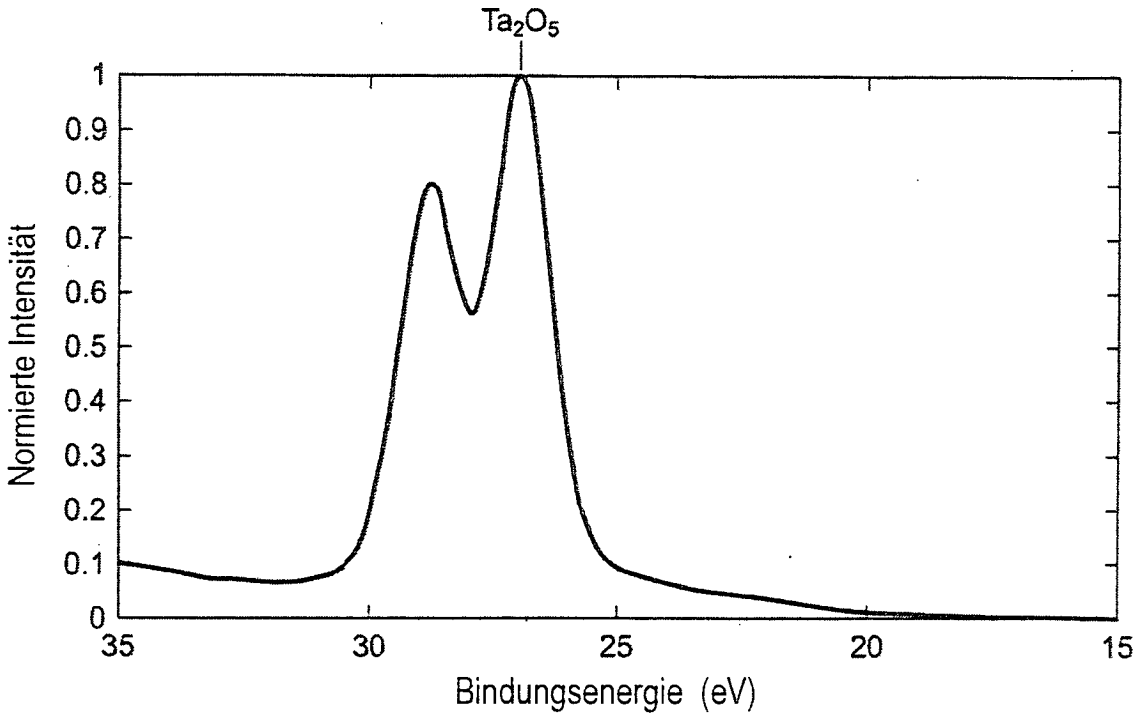

Ta_2O_5
Normierte Intensität
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
35
30
25
20
15
Bindungsenergie (eV)

FIG. 15

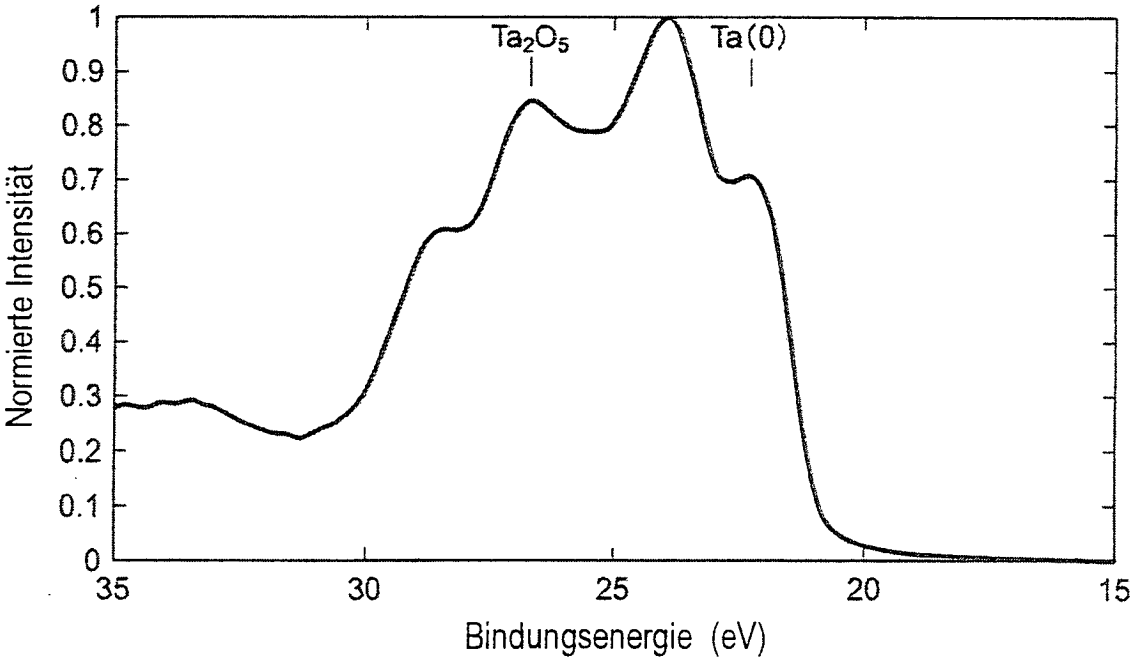

Ta_2O_5
Ta(0)
Normierte Intensität
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
35
30
25
20
15
Bindungsenergie (eV)

FIG. 16

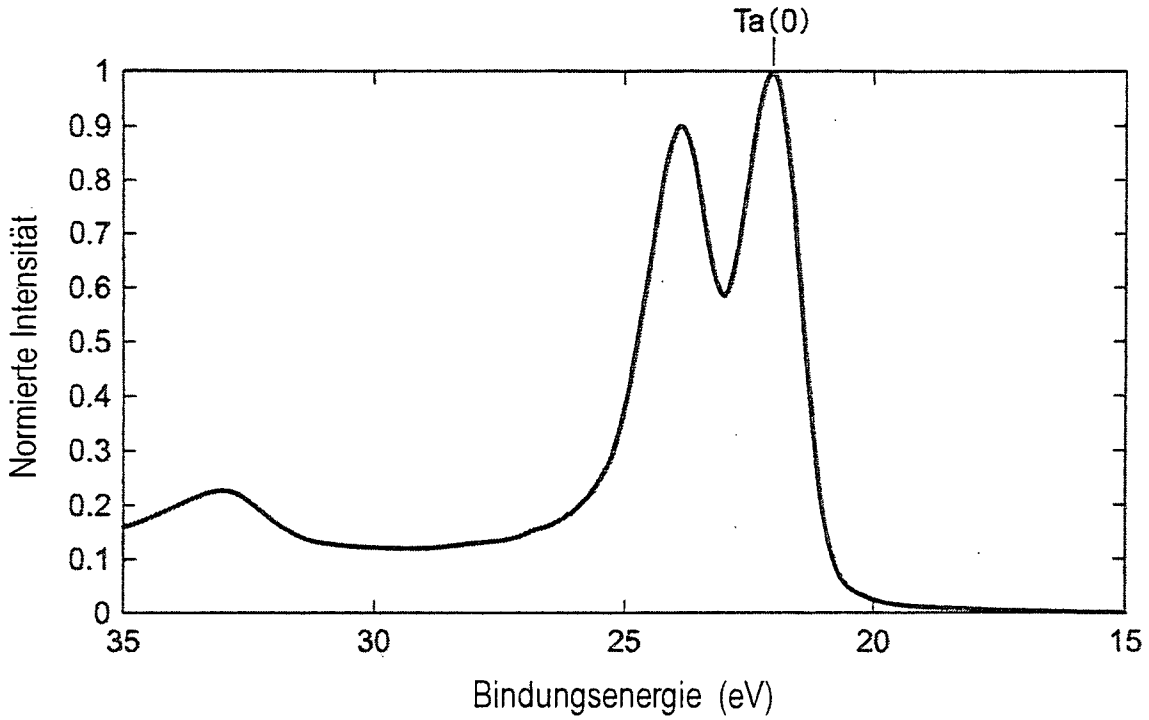

Ta(0)
Normierte Intensität
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
35
30
25
20
15
Bindungsenergie (eV)

FIG. 17