



(43) 国際公開日
2009年4月2日 (02.04.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/041388 A1

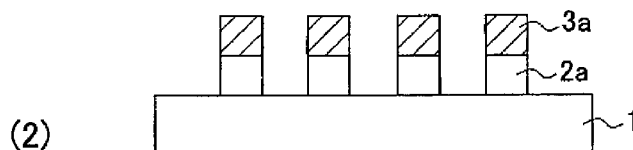
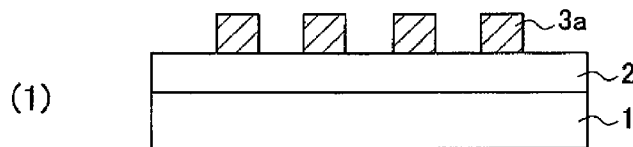
- (51) 国際特許分類:
G03F 1/14 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01) 〒1618525 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
H O Y A株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/067098 (74) 代理人: 池田 憲保, 外(IKEDA, Noriyasu et al.); 〒
1000011 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 日比
谷ダイビル Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2008年9月22日 (22.09.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-253250 2007年9月28日 (28.09.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): H O Y A
株式会社 (HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1618525 東京
都新宿区中落合2丁目7番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋本 雅広
(HASHIMOTO, Masahiro) [JP/JP]; 〒1618525 東京
都新宿区中落合2丁目7番5号 H O Y A株式会
社内 Tokyo (JP). 田辺 勝 (TANABE, Masaru) [JP/JP];

[続葉有]

(54) Title: MASK BLANK, AND TRANSFERRING MASK

(54) 発明の名称: マスクブランク及び転写用マスク

[図2]



(57) Abstract: Provided is a transferring mask, which is used when a fine pattern having a DRAM half pitch (hp) of 45 nm or more in a semiconductor design rule is to be formed by making use of an exposing light wavelength of 200 nm or less. The transferring mask having a transfer pattern on a substrate has such a layer (or a haze reducing layer) between the substrate and the transfer pattern as is made of a material having a band gap of 6.4 eV or less for the exposing light wavelength of 200 nm or less.

[続葉有]

WO 2009/041388 A1



IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約: 200 nm以下の露光光波長を利用して半導体デザインルールにおけるDRAMハーフピッチ(hp) 45 nm以降の微細パターンを形成する際に使用される転写用マスクであって、基板上に転写パターンを有する転写用マスクにおいて、基板と転写パターンとの間に、200 nm以下の露光光波長に対して6.4 eV以下のバンドギャップを有する材料からなる層(ヘイズ低減層)を有する。

明 細 書

マスクブランク及び転写用マスク

技術分野

[0001] 本発明は、半導体デバイスや表示デバイス(表示パネル)等の製造において使用されるマスクブランク及び転写用マスク等に関する。

背景技術

[0002] 現状ArF(193nm)露光が主流となるなか、ヘイズが問題となっている。ヘイズはペリクルを貼り付けた転写用マスクに発生する。ヘイズが発生したマスクは転写欠陥を引き起こすため、完成マスクからペリクルを剥がし、マスクを洗浄し、マスクの再検査の後、マスクに再度ペリクルを貼り付けて使用する。再洗浄は非常に手間とコストがかかり、マスクの寿命は洗浄するたびに短くなる。

[0003] 現在、ArF(193nm)露光を導入した半導体メーカー各社は、フォトマスク(レチクル)のヘイズを深刻な問題として捉え、解決策を模索している(「Electronic Journal 2007年5月号「最前線 レチクルのヘイズ対策」(非特許文献1))。ヘイズは、使用される全てのフォトマスク(レチクル)で発生するわけではなく、一部に発生する。ヘイズの問題はKrF(248nm)リソグラフィーにおいては発生割合が少ないため重要ではなかったが、ArF(193nm)リソグラフィーにおいては発生割合が大きく深刻な問題となった(「Yield Management 2007年4月号「ヘイズ欠陥がマスク寿命を制限する」(非特許文献2))。短波長ではエネルギーが大きくなるため、ヘイズの発生割合が大きくなると考えられる。

[0004] 非特許文献1:Electronic Journal 2007年5月号「最前線 レチクルのヘイズ対策」

非特許文献2:Yield Management 2007年4月号「ヘイズ欠陥がマスク寿命を制限する」

特許文献1:特開2006-47539号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] このような状況下、ペリクル付きマスクの保管、搬送、使用(マスクを介しての露光・

転写)の一連の工程を、超高清浄かつ水分の少ない環境下で行う技術が開示されている(非特許文献1)。しかしながら、ペリクル付きマスクの保管、搬送、使用の一連の工程を、超高清浄かつ水分の少ない環境下で行うための、大掛かりで高価な専用の装置を導入する必要がある、ランニングコストも相当に必要となる。

- [0006] また、硫酸を使用しない洗浄(硫酸フリーの洗浄)が検討され、マスクによる転写回数の延長(レチクル寿命の延命など)に一定の効果はあるものの、ヘイズの発生を根絶できていない。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、硫酸フリーの洗浄を適用してもヘイズの発生を根絶できない理由を以下のように考えた。

- [0008] ヘイズ発生最大の要因はマスク洗浄によるマスク基板上への硫酸イオンの残留である。残留した硫酸イオンはアンモニアなどと結合し、ArFの照射エネルギーにより硫化アンモニウムなどの結晶となると考えられる。硫酸フリーの洗浄を適用するとマスク基板上への硫酸イオンの残留は基本的になくなると考えられる。従って、硫酸フリーの洗浄を適用した場合のヘイズ発生要因は、基本的に「マスク基板上への硫酸イオンの残留」以外の要因によるものと考えられる。

- [0009] そこで、本発明者らは、硫酸フリーの洗浄を適用してもヘイズの発生を根絶できない理由は、レチクルケース、ペリクルなどの材料から発生する硫酸イオンや、その他空気中のSOXなどの硫化物イオンが原因であり、硫化物イオンの生成を低減又は阻止できれば、ヘイズの発生防止に効果的ではないかと考えた。そして、硫化物イオンの生成を低減又は阻止する手段として、光触媒の利用を考えた。その際、ArF(193 nm)以降の短波長では、多くの膜材料で透過性が低下することなどの理由から、マスクのタイプ(バイナリー、位相シフト等)によらず、ガラス部(透過部)上に、光触媒膜を設けることは考えにくい。そこで、透過率等のマスク特性の低下を招くおそれの少ない遮光膜等の上に光触媒膜を設けることを考えた。尚、本願発明とは、目的を異にするが、Cr等の遮光膜パターン上にTiO₂などの光触媒膜を設ける技術(特開2006-47539号公報(特許文献1))は、公知である。

- [0010] 本発明者らは、Cr等の遮光膜パターン上にTiO₂などの光触媒膜を設けたマスクを

作製し、このマスクにペリクルを貼り付け、ArF (193nm)リソグラフィーに適用することを試みた。しかしながら、ガラス部(透過部)上のヘイズを十分に除去できない場合があり、ヘイズ対策として不十分であることがわかった。

[0011] そこで、ガラス部(透過部)上に光触媒膜を設けたマスクを作製し、このマスクにペリクルを貼り付け、ArF (193nm)リソグラフィーに適用することを試みた。その結果、ヘイズ対策として効果的であることを見い出した。詳しくは、ガラス部(透過部)上に、200nm以下の露光光波長に対して6.4eV以下のバンドギャップを有する材料からなる層を設けたマスク等は、ヘイズ対策として効果的であることを見い出した。

[0012] 本発明は、硫酸フリーの洗浄を適用してもヘイズの発生を根絶できない問題に対処し得る転写用マスク及びその素材としてのマスクブランクの提供を目的とする。

[0013] また、本発明は、ヘイズを低減し得る転写用マスク、特にガラス部(透過部)周辺のヘイズを十分に低減し得る転写用マスク及びその素材としてのマスクブランクの提供を他の目的とする。

[0014] 本発明は、以下の構成を有する。

[0015] (構成1) 200nm以下の露光光波長を利用して半導体デザインルールにおけるDRAMハーフピッチ (hp) 45nm以降の微細パターンを形成する際に使用される転写用マスクの素材となるマスクブランクであり、透明基板の上にマスクパターンを形成するための薄膜を備えるマスクブランクであって、

前記透明基板と前記薄膜との間に、200nm以下の露光光波長に対して6.4eV以下のバンドギャップを有する材料からなる層を備えることを特徴とするマスクブランク。

[0016] (構成2) 前記材料からなる層の透過率が50%以上であることを特徴とする構成1記載のマスクブランク。

[0017] (構成3) 前記材料からなる層の膜厚が10nm以下であることを特徴とする構成1又は2記載のマスクブランク。

[0018] (構成4) 前記材料からなる層が、光触媒層であることを特徴とする構成1～3のいずれかーに記載のマスクブランク。

[0019] (構成5) 200nm以下の露光光波長を利用して半導体デザインルールにおけるDRAMハーフピッチ (hp) 45nm以降の微細パターンを形成する際に使用される転写用

マスクの素材となるマスクブランクであり、透明基板の上にマスクパターンを形成するための薄膜を備えるマスクブランクであって、

前記透明基板と前記薄膜との間に、酸化チタン層を備えることを特徴とするマスクブランク。

[0020] (構成6) 200nm以下の露光光波長を利用して半導体デザインルールにおけるDRAMハーフピッチ (hp) 45nm以降の微細パターンを形成する際に使用される転写用マスクであって、

基板上に転写パターンを有する転写用マスクにおいて、基板と転写パターンとの間に、200nm以下の露光光波長に対して6.4eV以下のバンドギャップを有する材料からなる層を有することを特徴とする転写用マスク。

[0021] (構成7) 200nm以下の露光光波長を利用して半導体デザインルールにおけるDRAMハーフピッチ (hp) 45nm以降の微細パターンを形成する際に使用される転写用マスクであって、

基板上に転写パターンを有する転写用マスクについて、転写パターンが形成された面に、200nm以下の露光光波長に対して6.4eV以下のバンドギャップを有する材料からなる層を表面コートした構造を有することを特徴とする転写用マスク。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、硫酸フリーの洗浄を適用してもヘイズの発生を根絶できない問題に対処し得る転写用マスク及びその素材としてのマスクブランクを提供できる。

[0023] また、本発明によれば、ヘイズを低減し得る転写用マスク、特にガラス部(透過部)周辺のヘイズを十分に低減し得る転写用マスク及びその素材としてのマスクブランクを提供できる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明に係るマスクブランクの一例を示す模式図である。

[図2]本発明に係る転写用マスクの態様を説明するための模式図である。

[図3]本発明に係る他の転写用マスクの態様を説明するための模式図である。

[図4]本発明の実施形態に係るマスクブランク10の一例を示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

[0025] 最初に、本発明の構成について詳細に説明する。

[0026] 本発明のマスクブランクは、200nm以下の露光光波長を利用して半導体デザインルールにおけるDRAMハーフピッチ (hp) 45nm以降の微細パターンを形成する際に使用される転写用マスクの素材となるマスクブランクであり、透明基板の上にマスクパターンを形成するための薄膜を備えるマスクブランクであって、

前記透明基板と前記薄膜との間に、200nm以下の露光光波長に対して6. 4eV以下のバンドギャップを有する材料からなる層を備えることを特徴とする(構成1)。

[0027] また、本発明の転写用マスクは、200nm以下の露光光波長を利用して半導体デザインルールにおけるDRAMハーフピッチ (hp) 45nm以降の微細パターンを形成する際に使用される転写用マスクであって、

基板上に転写パターンを有する転写用マスクにおいて、基板と転写パターンとの間に、200nm以下の露光光波長に対して6. 4eV以下のバンドギャップを有する材料からなる層を有することを特徴とする(構成6)。

[0028] 構成1、3に係る発明では、ヘイズを低減し得る転写用マスク、特にガラス部(透過部)上のヘイズを十分に低減し得る転写用マスク(構成6)及びその素材としてのマスクブランク(構成1)を提供できる。

[0029] 構成1に係るマスクブランクは、図1に示すように、基板1とマスクパターンを形成するための薄膜3との間に、200nm以下の露光光波長に対して6. 4eV以下のバンドギャップを有する材料からなる層(以下、所定の材料からなる層という)2を備える。この「所定の材料からなる層」は、ヘイズを低減するためのヘイズ低減層としての優れた機能を有する。

[0030] 構成6に係る転写用マスクにおいては、図2(1)に示すように、基板1と転写パターン3aとの間にパターンニングされていない(即ちいわゆるベタの)「所定の材料からなる層2」を有する態様、即ち、基板1上にパターンニングされていない(即ちいわゆるベタの)「所定の材料からなる層2」を有し、その上に転写パターン3aを有する態様、であることが好ましい。ガラス部(透過部)上に、ヘイズが発生及び成長することを効果的に妨げ阻止するためである。

[0031] 構成6のマスクは、構成1に記載のマスクブランクを用いて、マスクパターンを形成

するための薄膜をパターニングして作製できる。

[0032] 構成6に係る転写用マスクの他の態様としては、基板と転写パターンとの間にパターニングされた「所定の材料からなる層」を有する態様、例えば、図2(2)に示すように、通常は、転写パターン3aと同じパターニングが施され、転写パターン3aの下部にのみ「所定の材料からなる層2a」を有する態様、とすることも可能である。ガラス部(透過部)上に「所定の材料からなる層」がある場合に比べヘイズ低減効果は減少するが、ガラス部(透過部)上に、ヘイズが発生及び成長することを妨げる作用があるからである。また、遮光膜上に「所定の材料からなる層」がある場合に比べヘイズ対策効果が大きいためである。

[0033] 構成6に係る転写用マスクは、構成1に記載のマスクブランクを用いて、マスクパターンを形成するための薄膜及びヘイズ低減層をパターニングして作製できる。

[0034] 本発明のマスクブランクは、200nm以下の露光光波長を利用して半導体デザインルールにおけるDRAMハーフピッチ(hp)45nm以降の微細パターンを形成する際に使用される転写用マスクの素材となるマスクブランクであり、透明基板の上にマスクパターンを形成するための薄膜を備えるマスクブランクであって、
前記透明基板と前記薄膜との間に、酸化チタン層を備えることを特徴とする(構成5)。

[0035] 構成5に係る発明では、ヘイズを低減し得る転写用マスク、特にガラス部(透過部)上のヘイズを十分に低減し得る転写用マスク(構成6)及びその素材としてのマスクブランク(構成5)を提供できる。

[0036] 本発明において、酸化チタン層は、酸素とチタンを含む層であり、例えば TiO_2 などが例示される。

[0037] 尚、化学量論的な TiO_2 ($\text{Ti}:\text{O}=1:2$ (2原子%比))は、絶縁体であり、酸素欠損ができると半導体となる。酸素欠損があった方が光触媒機能が大きい。ただし、酸素欠損があると透過率下がる方向(傾向)がある。そのため、 TiO_2 の酸化度上げて透過率を上げることが好ましい。

[0038] TiO_2 の結晶状態としては、例えばルチル型などが好ましい。

[0039] 本発明において、酸化チタン層は透過率が50%以上であることが好ましい。

- [0040] 本発明において、酸化チタン層の膜厚は、透過率等の観点からは、10nm以下(好ましくは1nm～5nm)であることが好ましい。
- [0041] 以上の酸化チタン層に関する事項は、構成5以外の他の発明においても同様である。
- [0042] 本発明の転写用マスクは、200nm以下の露光光波長を利用して半導体デザインルールにおけるDRAMハーフピッチ(hp)45nm以降の微細パターンを形成する際に使用される転写用マスクであって、
基板上に転写パターンを有する転写用マスクについて、転写パターンが形成された面に、200nm以下の露光光波長に対して6.4eV以下のバンドギャップを有する材料からなる層(「所定の材料からなる層」)を表面コートした構造を有することを特徴とする(構成7)。
- [0043] 構成7に係る転写用マスクでは、ヘイズを低減し得る転写用マスク、特にガラス部(透過部)周辺のヘイズを十分に低減し得る転写用マスクを提供できる。勿論、遮光部や光半透過部の周辺のヘイズも低減できる。構成7に係る転写用マスクでは、表面コート(オーバーコート)層上に、ヘイズが発生及び成長することを効果的に妨げ阻止することが可能である。
- [0044] 構成7に係る転写用マスクは、基板上に転写パターンを有する転写用マスクを作製後、転写パターンが形成された面に「所定の材料からなる層」の表面コート(オーバーコート)して作製できる。
- [0045] 構成7に係る転写用マスクの一態様としては、図3(1)に示すように、基板1上に転写パターン3aを有する転写用マスクを作製後、転写パターン3aが形成された面に「所定の材料からなる層」4の表面コート(オーバーコート)した態様が挙げられる。
- [0046] 構成7に係る転写用マスクの他の態様としては、図3(2)に示すように、基板1上に転写パターン3aを有する転写用マスクを作製後、転写パターン3aが形成された面に均一の高さの「所定の材料からなる層」4を形成した態様が挙げられる。
- [0047] 構成7に係る転写用マスクの更に他の態様としては、図3(3)に示すように、基板1上に転写パターン3aを有する転写用マスクを作製後、転写パターン3aが形成された面に転写パターン3aと同じ高さで且つ均一の高さの「所定の材料からなる層」4を形

成した態様が挙げられる。

- [0048] 図3(2)又は(3)に示す態様のマスクは、例えば、図3(1)に示すように、転写パターン3aが形成された面に「所定の材料からなる層」4の表面コート(オーバーコート)した後、例えば化学機械的研磨(Chemical Mechanical Polishing)などの研磨手段を適用して得ることができる。
- [0049] 本発明において、ヘイズ低減層は、ヘイズ対策を目的として導入される層であり、ヘイズの低減を目的として導入される層である。
- [0050] ヘイズ低減層は、ヘイズの発生及び成長を妨げる機能を有し、更には、ヘイズの発生及び成長を阻止する機能即ちヘイズの発生を防止する機能を有することが好ましい。事前にヘイズの発生及び成長を妨げ、阻止することが最も好ましいからである。
- [0051] また、ヘイズ低減層は、発生したヘイズを分解する機能を有し、更には、発生したヘイズを分解し除去する(消滅させる)機能を有することが好ましい。事後的に対処可能とするためである。
- [0052] ヘイズ低減層としては、上記機能を実施的に発揮し得る物質を使用できる。
- [0053] ヘイズ低減層としては、例えば上記「所定の材料からなる層」、例えば、200nm以下の露光光波長(例えば露光波長ArF(193nm))に対して、6.4eV以下のバンドギャップを有する半導体又は絶縁体の層などを使用することが好ましい。絶縁体は、例えば酸素欠損ができると半導体となる。
- [0054] この理由は、ArF(193nm)の露光光は、太陽光(自然光)や蛍光灯などに含まれる紫外線に比べ、光の照射エネルギーが非常に高く、照射量も桁違いに多い。これにより、マスクを使用しパターン転写する際に、ArFの照射を受けた物質は、分解されると同時にガラス部に付着(核形成)するものも生じると考えられる。このガラス部に付着(核形成)するものが生じることを、高いバンドギャップを有するヘイズ低減層へ高エネルギーを照射することによって、妨げ、阻止する作用を強くできると考えられるからである。
- [0055] このようなヘイズ低減層及び上記「所定の材料からなる層」としては、具体的には、TiO₂(バンドギャップは約3.2eV)が代表例として挙げられ、CdSe(カドミウム・セレン)、などが挙げられる。

- [0056] ヘイズ低減層及び上記「所定の材料からなる層」としては、光触媒層を利用できる。光触媒は、光照射によって電子－正孔対が生じるものであることが好ましい。
- [0057] 光触媒としては、二酸化チタン(TiO_2)の他に、例えば、 Fe_2O_3 、 Cu_2O 、 In_2O_3 、 WO_3 、 Fe_2TiO_3 、 PbO 、 V_2O_5 、 FeTiO_2 、 Bi_2O_2 、 Nb_2O_2 、 SrTiO_2 、 ZnO 、 BaTiO_2 、 CaTiO_2 、 KTiO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 等を適宜使用することができる。
- [0058] 本発明において、ヘイズ低減層及び上記「所定の材料からなる層」の形成方法としては、スパッタリング法の他に、CVD法、真空蒸着法等の真空成膜法や、光触媒を含むコーティング剤を塗布、乾燥して成膜する方法(例えば、ソルーゲル法)や、成膜後に焼成する方法を採用することができる。
- [0059] 本発明においては、ペリクル内を適宜換気することが好ましい。特に、ArF照射時にペリクル内を換気することが好ましい。ArFの照射を受けて分解された物質をペリクル外に排出するためである。
- [0060] 本発明においてペリクルを貼り付けたマスクは、紫外線照射下(波長、照射量(積算)、照射時間は適宜調整)で保管することが好ましい。例えば、保管時のヘイズの発生及び成長を妨げ、阻止することができるよう、紫外線照射下(波長、照射量(積算)、照射時間は適宜調整)で保管することが好ましい。また、例えば、ヘイズが発生した時(好ましくはヘイズ発生の初期)に、発生したヘイズを分解し除去する(消滅させる)ことができるように、紫外線照射(波長、照射量(積算)、照射時間は適宜調整)することが好ましい。
- [0061] 本発明において、マスクブランクには、フォトマスクブランク、位相シフトマスクブランク、反射型マスクブランク、インプリント用転写プレート基板も含まれる。また、マスクブランクには、レジスト膜付きマスクブランク、レジスト膜形成前のマスクブランクが含まれる。位相シフトマスクブランクには、ハーフトーン膜上にクロム系材料等の遮光性膜が形成される場合を含む。尚、この場合、マスクパターンを形成するための薄膜は、ハーフトーン膜や遮光性膜を指す。また、反射型マスクブランクの場合は、多層反射膜上、又は多層反射膜上に設けられたバッファ層上に、転写パターンとなるタンタル系材料やクロム系材料の吸収体膜が形成される構成、インプリント用転写プレートの場合には、転写プレートとなる基材上にクロム系材料等の転写パターン形成用薄膜

が形成される構成を含む。マスクには、フォトマスク、位相シフトマスク、反射型マスク、インプリント用転写プレートが含まれる。マスクにはレチクルが含まれる。位相シフトマスクには、位相シフトが基板の彫り込みによって形成される場合を含む。

[0062] 本発明において、マスクパターンを形成するための薄膜としては、露光光等を遮断する遮光膜、露光光等の透過量を調整・制御する半透光性膜、露光光等の反射率を調整・制御する反射率制御膜(反射防止膜を含む)、露光光等に対する位相を変化させる位相シフト膜、遮光機能と位相シフト機能を有するハーフトーン膜等が含まれる。

[0063] 本発明において、マスクパターンを形成するための薄膜としては、金属膜が挙げられる。金属膜としては、クロム、タンタル、モリブデン、チタン、ハフニウム、タングステンや、これらの元素を含む合金、又は上記元素や上記合金を含む材料からなる膜、例えば、上記元素や上記合金と、酸素、窒素、炭素の少なくとも一つと、を含む膜、が挙げられる。

[0064] 本発明において、マスクパターンを形成するための薄膜としては、珪素を含む珪素含有膜が挙げられる。珪素含有膜としては、珪素膜や、珪素とクロム、タンタル、モリブデン、チタン、ハフニウム、タングステンの金属を含む金属シリサイド膜、さらに、珪素膜や金属シリサイド膜に、酸素、窒素、炭素の少なくとも一つを含む膜とすることができる。

[0065] 本発明において、基板としては、合成石英基板、ソーダライムガラス基板、無アルカリガラス基板、低熱膨張ガラス基板などが挙げられる。

[0066] 次に、本発明に係る実施形態を、図面を参照しながら説明する。

[0067] 図4は、本発明の第1の実施形態に係るマスクブランク10の一例を示す。本例において、マスクブランク10は、位相シフトマスク用のマスクブランクであり、透明基板1、200nm以下の露光光波長に対して6.4eV以下のバンドギャップを有する材料からなる層(「所定の材料からなる層」)2、マスクパターンを形成するための薄膜3を備える。

[0068] マスクパターンを形成するための薄膜3は、位相シフト膜31、遮光性膜32で構成される。

[0069] 透明基板1は、例えば、合成石英基板等の材料からなる。

- [0070] 所定の材料からなる層2は、例えば、 TiO_2 、 ZrO_2 等の材料からなる。
- [0071] 位相シフト膜31としては、例えば、クロム系(CrO 、 CrF 等)、モリブデン系(MoSiON 、 MoSiN 、 MoSiO 等)、タングステン系(WSiON 、 WSiN 、 WSiO 等)、シリコン系(SiN 、 SiON 等)の各種公知のハーフトーン膜を用いることができる。
- [0072] 遮光性膜32は、クロム単体や、クロムに酸素、窒素、炭素、水素からなる元素を少なくとも1種を含むもの(Cr を含む材料)、などの材料からなる。遮光性膜13の膜構造としては、上記膜材料からなる単層、複数層構造とすることができる。また、異なる組成においては、段階的に形成した複数層構造や、連続的に組成が変化した膜構造とすることができる。
- [0073] 具体的な遮光性膜32は、窒化クロム膜(CrN 膜)33及び炭化窒化クロム膜(CrCN 膜)34からなる遮光層と、クロムに酸素及び窒素が含有されている膜(CrON 膜)35からなる反射防止層との積層膜である。窒化クロム膜33は、窒化クロム(CrN)を主成分とする層であり、例えば10～20nmの膜厚を有する。炭化窒化クロム膜34は、炭化窒化クロム(CrCN)を主成分とする層であり、例えば25～60nmの膜厚を有する。クロムに酸素及び窒素が含有されている膜(CrON 膜)35は、例えば15～30nmの膜厚を有する。
- [0074] 尚、本実施形態の変形例において、位相シフトマスク用のマスクブランク10は、位相シフト膜31を、遮光性膜32上に備えても良い。
- [0075] また、本実施形態の変形例において、マスクブランク10は、バイナリ用のマスクブランクであっても良い。この場合、マスクブランク10は、例えば、透明基板1、所定の材料からなる層2、遮光性膜32をこの順で備える。
- [0076] 以下、本発明の実施例及び比較例を示す。
- [0077] (実施例1)
- 透明基板1としてサイズ6インチ角、厚さ0.25インチの合成石英基板を用い、透明基板1上に、「所定の材料からなる層(ヘイズ低減層)2」、ハーフトーン位相シフト層31、遮光性膜32、を順次形成して、マスクブランク10を作製した(図4)。
- [0078] ここで、「所定の材料からなる層(ヘイズ低減層)2」は、金属 Ti のターゲットを用い、 Ar と O_2 をスパッタリングガスとして、チタン、酸素からなる膜(TiO_2)を3nmの膜厚で

形成した。この TiO_2 膜の透過率は60%であった。

[0079] ハーフトーン位相シフト層31は、 $\text{Mo}:\text{Si}=10:90$ (原子%比)のターゲットを用い、 Ar と N_2 をスパッタリングガスとして、モリブデン、シリコン、窒素からなる膜(MoSiN)を7nmの膜厚で形成した。

[0080] 遮光性膜32は、遮光層として、窒化クロム膜33及び炭化窒化クロム膜34をそれぞれスパッタリング法で形成した。続いて、反射防止層として、酸化窒化クロム膜35を形成した。遮光性膜32は、膜厚方向の略全域に窒素を含むものであった。遮光性膜32の膜厚は68nmとした。

[0081] 次に、上記で作製したマスクブランク上に、化学増幅型レジスト膜として、電子線露光用化学増幅型ポジレジスト(FEP171:富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製)を回転塗布法で厚さ300nm塗布し、その後、ホットプレートで130°Cで10分熱処理して、化学増幅型レジスト膜を乾燥させ、 ArF エキシマレーザー露光用のレジスト膜付きフォトマスクブランクであるマスクブランクを得た。

[0082] (比較例1)

「所定の材料からなる層(ヘイズ低減層)2」を形成しなかった以外は実施例1と同様にして、比較例1に係るマスクブランクを得た。

[0083] 実施例1及び比較例1で作製したマスクブランクを用い、ハーフトーン位相シフト層31、及び遮光性膜32、をパターンニングして、マスクを作製した。

[0084] 上記で作製したマスクにペリクルを貼り付け、 ArF エキシマレーザーによる露光を一定間隔で繰り返し実施した。

[0085] その結果、実施例1に係るマスク(図2(1)参照)を使用した場合、ヘイズ対策として効果的(ヘイズ発生はマスク10枚中0枚)であることがわかった。比較例1に係るマスクを使用した場合、ヘイズ対策として不十分(ヘイズ発生はマスク10枚中2枚)であった。

[0086] (実施例2)

「所定の材料からなる層(ヘイズ低減層)2」を形成せず、その代わりにマスク作成後「所定の材料からなる層(ヘイズ低減層)4」をオーバーコートした以外は実施例1と同様にして、実施例2に係るマスクを得た(図3(2)参照)。

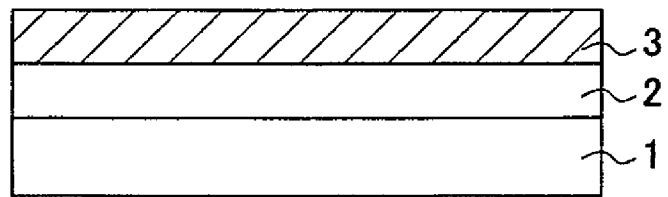
- [0087] 上記で作製したマスクにペリクルを貼り付け、ArFエキシマレーザーによる露光を一定間隔で繰り返し実施した。
- [0088] その結果は、実施例1と同様であった。
- [0089] 以上、本発明を実施形態を用いて説明したが、本発明の技術的範囲は、上記実施形態に記載の範囲には限定されない。上記実施形態に、多様な変更又は改良を加えることが可能であることは、当業者に明らかである。その様な変更又は改良を加えた形態も本発明の技術的範囲に含まれ得ることが、特許請求の範囲の記載から明らかである。

請求の範囲

- [1] 200nm以下の露光光波長を利用して半導体デザインルールにおけるDRAMハーフピッチ (hp) 45nm以降の微細パターンを形成する際に使用される転写用マスクの素材となるマスクブランクであり、透明基板の上にマスクパターンを形成するための薄膜を備えるマスクブランクであって、
前記透明基板と前記薄膜との間に、200nm以下の露光光波長に対して6. 4eV以下のバンドギャップを有する材料からなる層を備えることを特徴とするマスクブランク。
- [2] 前記材料からなる層の透過率が50%以上であることを特徴とする請求項1記載のマスクブランク。
- [3] 前記材料からなる層の膜厚が10nm以下であることを特徴とする請求項1又は2記載のマスクブランク。
- [4] 前記材料からなる層が、光触媒層であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のマスクブランク。
- [5] 200nm以下の露光光波長を利用して半導体デザインルールにおけるDRAMハーフピッチ (hp) 45nm以降の微細パターンを形成する際に使用される転写用マスクの素材となるマスクブランクであり、透明基板の上にマスクパターンを形成するための薄膜を備えるマスクブランクであって、
前記透明基板と前記薄膜との間に、酸化チタン層を備えることを特徴とするマスクブランク。
- [6] 200nm以下の露光光波長を利用して半導体デザインルールにおけるDRAMハーフピッチ (hp) 45nm以降の微細パターンを形成する際に使用される転写用マスクであって、
基板上に転写パターンを有する転写用マスクにおいて、基板と転写パターンとの間に、200nm以下の露光光波長に対して6. 4eV以下のバンドギャップを有する材料からなる層を有することを特徴とする転写用マスク。
- [7] 200nm以下の露光光波長を利用して半導体デザインルールにおけるDRAMハーフピッチ (hp) 45nm以降の微細パターンを形成する際に使用される転写用マスクであって、

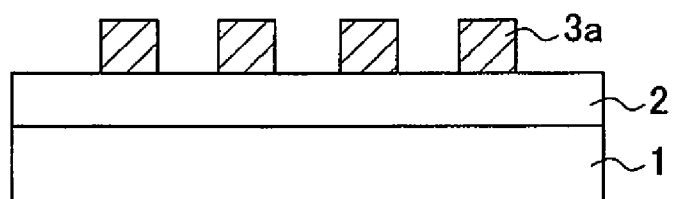
基板上に転写パターンを有する転写用マスクについて、転写パターンが形成された面に、200nm以下の露光光波長に対して6.4eV以下のバンドギャップを有する材料からなる層を表面コートした構造を有することを特徴とする転写用マスク。

[図1]

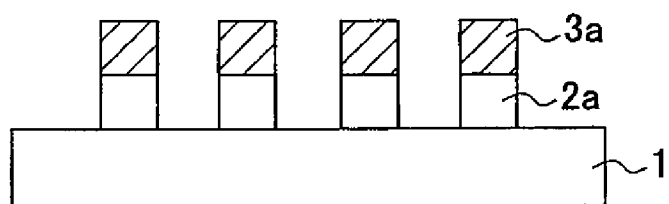


[図2]

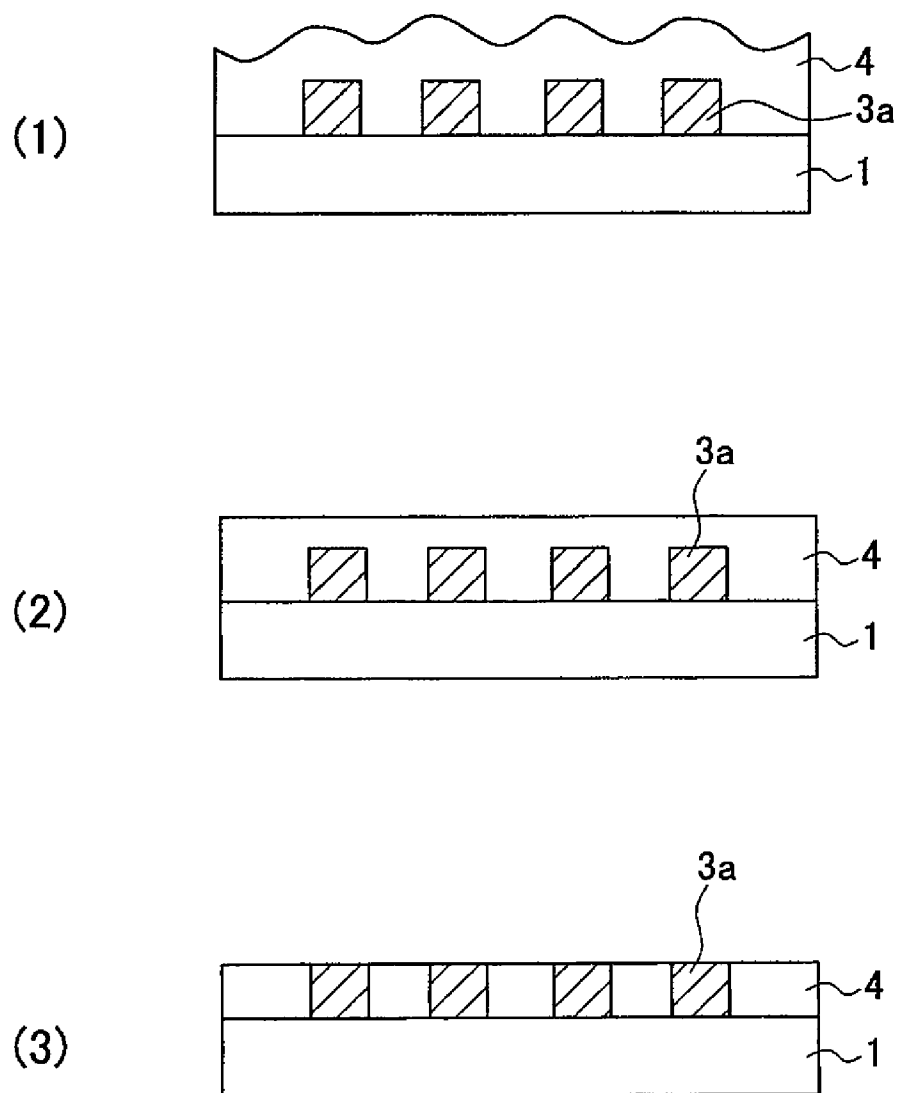
(1)



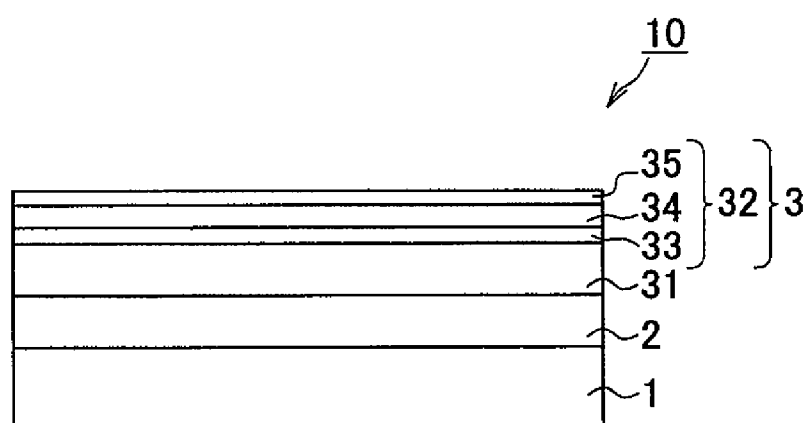
(2)



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/067098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F1/14(2006.01) i, H01L21/027(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F1/14, H01L21/027

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-112429 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 28 April, 1998 (28.04.98), Full text; all drawings (particularly, Claim 3; Par. Nos. [0005], [0012] to [0019]; Fig. 3) (Family: none)	7 1-6
Y	JP 2000-284468 A (Canon Inc.), 13 October, 2000 (13.10.00), Full text; all drawings (particularly, Claim 1; Par. Nos. [0001] to [0003], [0013] to [0041]; Figs. 1, 3) (Family: none)	1-6

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 October, 2008 (16.10.08)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2008 (28.10.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/067098

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-125583 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 15 May, 1998 (15.05.98), Full text; all drawings (particularly, Claims 1, 2; Par. Nos. [0009] to [0017]; Figs. 1, 2) (Family: none)	6, 7
X	JP 2003-243292 A (Nikon Corp.), 29 August, 2003 (29.08.03), Full text; all drawings (particularly, Claims 1, 2; Par. Nos. [0036] to [0046]; Figs. 1 to 4) & EP 1333323 A2 & US 2003/147058 A1	6, 7
X	JP 2007-184361 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 July, 2007 (19.07.07), Full text; all drawings (particularly, Claims 1, 2; Par. Nos. [0027] to [0036]; Fig. 1) (Family: none)	6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. G03F1/14(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F1/14, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-112429 A（日本電信電話株式会社）1998.04.28, 全文全図（特に請求項3, 段落【0005】、【0012】 - 【0019】、図3参照）（ファミリーなし）	7
Y		1-6
Y	JP 2000-284468 A（キヤノン株式会社）2000.10.13, 全文全図（特に請求項1, 段落【0001】 - 【0003】、【0013】 - 【0041】、図1, 3参照）（ファミリーなし）	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 海

2M

3806

電話番号 03-3581-1101 内線 3274

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-125583 A (日本電信電話株式会社) 1998. 05. 15, 全文全図 (特に請求項 1, 2, 段落【0009】 - 【0017】, 図 1, 2) (ファミリーなし)	6, 7
X	JP 2003-243292 A (株式会社ニコン) 2003. 08. 29, 全文全図 (特に請求項 1, 2, 段落【0036】 - 【0046】, 図 1-4 参照) & EP 1333323 A2 & US 2003/147058 A1	6, 7
X	JP 2007-184361 A (旭硝子株式会社) 2007. 07. 19, 全文全図 (特に請求項 1, 2, 段落【0027】 - 【0036】, 図 1 参照) (ファミリーなし)	6