

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-206184

(P2007-206184A)

(43) 公開日 平成19年8月16日(2007.8.16)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)
<b>G03F 1/08 (2006.01)</b>		G03F 1/08		A	2H095
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>		H01L 21/30		5O2P	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2006-22687 (P2006-22687)	(71) 出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22) 出願日	平成18年1月31日 (2006.1.31)	(74) 代理人	100111659 弁理士 金山 聡
		(72) 発明者	島田 周 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	天野 剛 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	古山 奈津美 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

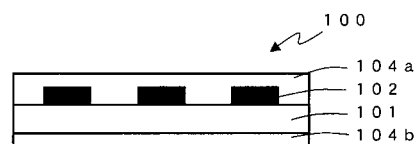
(54) 【発明の名称】 フォトマスクおよびその製造方法、並びにパターン転写方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 エキシマレーザ露光装置などに設けて、短波長の露光光源を用いたリソグラフィ技術に使用するためのフォトマスクにおいて、硫酸アンモニウムなどの異物の発生を防止したフォトマスクおよび簡易で安価なその製造方法、さらに、そのフォトマスクを用いたパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 透明基板の一方の主面側にマスクパターンを有するフォトマスク100において、少なくとも前記マスクパターンを含む一方の主面側全面と前記一方の主面に相対する他方の主面側全面とが、露光光に対して透過率の高いイオン不透過性の薄膜104a、104bで覆われていることを特徴とする。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

透明基板の一方の主面側にマスクパターンを有するフォトマスクにおいて、少なくとも前記マスクパターンを含む一方の主面側全面と前記一方の主面に相対する他方の主面側全面とが、露光光に対して透過率の高いイオン不透過性の薄膜で覆われていることを特徴とするフォトマスク。

**【請求項 2】**

前記薄膜の屈折率が、前記透明基板の屈折率よりも低いことを特徴とする請求項 1 に記載のフォトマスク。

**【請求項 3】**

前記露光光が、エキシマレーザ光であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のフォトマスク。

10

**【請求項 4】**

前記薄膜が、フッ素樹脂膜よりなることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載のフォトマスク。

**【請求項 5】**

前記イオン不透過性の薄膜のイオンが、硫酸イオンおよびアンモニウムイオンであることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載のフォトマスク。

**【請求項 6】**

前記透明基板の一方の主面側にマスクパターンを有するフォトマスクが、バイナリマスクであることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載のフォトマスク。

20

**【請求項 7】**

前記透明基板の一方の主面側にマスクパターンを有するフォトマスクが、ハーフトーン型位相シフトマスクまたはレベンソン型位相シフトマスクのいずれかであることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載のフォトマスク。

**【請求項 8】**

前記透明基板の一方の主面側にマスクパターンを有するフォトマスクが、クロムレス型位相シフトマスクであることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載のフォトマスク。

**【請求項 9】**

前記マスクパターンが、クロム系膜、またはモリブデンシリサイド系膜で形成されていることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載のフォトマスク。

30

**【請求項 10】**

透明基板の一方の主面側にマスクパターンを有するフォトマスクの製造方法において、前記透明基板の一方の主面側にマスクパターンを形成する工程と、少なくとも前記マスクパターンを含む一方の主面側全面と前記一方の主面に相対する他方の主面側全面とを、露光光に対して透過率の高いイオン不透過性の薄膜で覆う工程と、を有することを特徴とするフォトマスクの製造方法。

**【請求項 11】**

前記薄膜がフッ素樹脂膜であり、フッ素樹脂を含む溶液をスピン塗布し乾燥して形成することを特徴とする請求項 10 に記載のフォトマスクの製造方法。

40

**【請求項 12】**

請求項 1 ~ 請求項 9 のいずれか 1 項に記載のフォトマスクを露光装置に設置し、該フォトマスクを用いて露光し、パターン転写を行なうことを特徴とするパターン転写方法。

**【発明の詳細な説明】**

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、半導体素子のパターン形成に用いられるフォトリソグラフィ技術、特に、エキシマレーザ露光装置を使用し、短波長の露光光源を用いたリソグラフィ技術に使用するためのフォトマスクおよびその製造方法、並びにパターン転写方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、LSIパターンの微細化・高集積化に伴い、フォトリソグラフィにおいては、露光装置の光源は、高圧水銀灯のg線(436nm)、i線(365nm)から、KrFエキシマレーザ(248nm)、ArFエキシマレーザ(193nm)へと短波長化が進んでいる。このような短波長の露光光源は短波長で高出力のために、光のエネルギーが高く、露光に用いられているフォトマスク上に時間の経過と共に成長する異物が生じるという現象があり、この成長性異物は露光光が短波長であるほど顕著となることが指摘されている。フォトマスク上に生じた異物はウェハに転写され、半導体素子の回路の断線やショートを引き起こしてしまう。

10

## 【0003】

この短波長の露光光源を用いたときのフォトマスクにおける成長性異物の発生は、その大きな要因の一つとして、フォトマスク製造後にマスク表面に残存するマスク洗浄などに用いた酸性物質である硫酸イオンと、マスク使用環境に存在するアンモニアなどの塩基性物質とが、パターン転写の際のエキシマレーザ照射により反応を起こし、硫酸アンモニウムを生じることにより異物となると言われている(例えば、特許文献1参照)。

20

このため、フォトマスク製造後の検査では無欠陥の良好な品質状態であっても、露光装置でエキシマレーザ照射を繰り返すうちに、フォトマスク上に異物が生じ、ウェハへの良好なパターン転写像が得られなくなるという問題があった。

## 【0004】

これに対し、フォトマスク表面の残留イオンを少しでも減らす試みが続けられたが、依然として高エネルギーのエキシマレーザリソグラフィでは成長性異物が発生している(例えば、特許文献2参照)。

その結果、例えば、成長性異物の成長をモニターすることにより、マスクの寿命を予測して使用制限をする方法などが考えられている(例えば、特許文献3参照)。

30

【特許文献1】特開2006-11048号公報

【特許文献2】特開2004-53817号公報

【特許文献3】特開2005-308896号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかし、上記の特許文献3に記載の方法は、フォトマスク上の異物の発生を減少させたり、異物発生による不良ウェハの発生を抑える効果はあるものの、成長性異物の発生自体は抑えられていない。そのため、現状は、所定の照射量だけフォトマスクを使用した後、マスクを再度洗浄して異物を除去する必要があるが、生産の中断が生じるだけでなく、ウェハ製造部門においてもマスク洗浄ができる洗浄装置・検査装置などの環境を整えるか、あるいはマスクを一旦マスク工場に戻し、再洗浄する必要があるが、コスト面、時間面で問題となっていた。

40

## 【0006】

また、ペリクル付きマスクの場合には、再洗浄するには、ペリクルの剥離と再装着の必要もあった。さらに、再洗浄をする場合、成長性異物を完全に除去するためには洗浄工程を何度も繰り返す、または、洗浄効果の高い強い薬液を使用する必要があったが、例えば位相シフトマスクの場合、位相シフト層にダメージを与えて位相シフト効果を低減してしまう危険もあった。また、強い薬液の使用は新たな成長性異物を生むという悪循環の可能性もあった。

50

## 【0007】

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものである。すなわち、エキシマレーザ露光装置などに設けて、短波長の露光光源を用いたリソグラフィ技術に使用するためのフォトマスクにおいて、硫酸アンモニウムなどの異物の発生を防止したフォトマスクおよび簡易で安価なその製造方法、さらに、そのフォトマスクを用いたパターン形成方法を提供するものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

上記の課題を解決するために、請求項1の発明に係るフォトマスクは、透明基板の一方の主面側にマスクパターンを有するフォトマスクにおいて、少なくとも前記マスクパターンを含む一方の主面側全面と前記一方の主面に相対する他方の主面側全面とが、露光光に対して透過率の高いイオン不透過性の薄膜で覆われていることを特徴とするものである。

10

イオン不透過性の薄膜でマスク基板の少なくとも表裏の主面を覆うことにより、露光中に、透明基板に残存する酸イオンが環境中のアルカリイオンと接触し反応するのを遮る作用を呈するものである。

## 【0009】

請求項2の発明に係るフォトマスクは、請求項1に記載のフォトマスクにおいて、前記薄膜の屈折率が、前記透明基板の屈折率よりも低いことを特徴とするものである。薄膜の屈折率を透明基板よりも低くすることにより、露光時に薄膜で反射損失を生じないようにするものである。

20

## 【0010】

請求項3の発明に係るフォトマスクは、請求項1または請求項2に記載のフォトマスクにおいて、前記露光光が、エキシマレーザ光であることを特徴とするものである。露光光が短波長で高出力なほど本発明の効果が高まるものである。

## 【0011】

請求項4の発明に係るフォトマスクは、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のフォトマスクにおいて、前記薄膜が、フッ素樹脂膜よりなることを特徴とするものである。

## 【0012】

請求項5の発明に係るフォトマスクは、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のフォトマスクにおいて、前記イオン不透過性の薄膜のイオンが、硫酸イオンおよびアンモニウムイオンであることを特徴とするものである。

30

## 【0013】

請求項6の発明に係るフォトマスクは、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のフォトマスクにおいて、前記透明基板の一方の主面側にマスクパターンを有するフォトマスクが、バイナリマスクであることを特徴とする。

## 【0014】

請求項7の発明に係るフォトマスクは、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のフォトマスクにおいて、前記透明基板の一方の主面側にマスクパターンを有するフォトマスクが、ハーフトーン型位相シフトマスクまたはレベンソン型位相シフトマスクのいずれかであることを特徴とするものである。

40

## 【0015】

請求項8の発明に係るフォトマスクは、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のフォトマスクにおいて、前記透明基板の一方の主面側にマスクパターンを有するフォトマスクが、クロムレス型位相シフトマスクであることを特徴とするものである。

## 【0016】

請求項9の発明に係るフォトマスクは、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のフォトマスクにおいて、前記マスクパターンが、クロム系膜、またはモリブデンシリサイド系膜で形成されていることを特徴とするものである。

## 【0017】

請求項10の発明に係るフォトマスクの製造方法は、透明基板の一方の主面側にマスク

50

パターンを有するフォトマスクの製造方法において、前記透明基板の一方の主面側にマスクパターンを形成する工程と、少なくとも前記マスクパターンを含む一方の主面側全面と前記一方の主面に相対する他方の主面側全面とを、露光光に対して透過率の高いイオン不透過性の薄膜で覆う工程と、を有することを特徴とするものである。

【0018】

請求項11の発明に係るフォトマスクの製造方法は、請求項10に記載のフォトマスクの製造方法において、前記薄膜がフッ素樹脂膜であり、フッ素樹脂を含む溶液をスピン塗布し乾燥して形成することを特徴とするものである。

【0019】

請求項12に記載のパターン転写方法は、請求項1～請求項9のいずれか1項に記載のフォトマスクを露光装置に設置し、該フォトマスクを用いて露光し、パターン転写を行なうことを特徴とするものである。

10

【発明の効果】

【0020】

本発明のフォトマスクは、マスクの少なくとも表裏全面がイオン不透過性の薄膜で覆われているので、マスク製造時に用いて洗浄後もマスク上に残存する硫酸イオンと、マスク保管時あるいは使用環境などに存在するアンモニウムイオンなどが、エキシマレーザなどの短波長の露光光照射時に化学反応を起こして、硫酸アンモニウムなどの異物を形成することが防止される。このため、マスク使用時にマスクの表裏面に異物が生じることが抑えられ、フォトマスクの品質が維持され、マスク寿命が従来よりも延びるといった利点がある。

20

【0021】

本発明のフォトマスクの製造方法は、従来のバイナリマスクまたは位相シフトマスクを用い、簡単な製造工程を加えることにより、短波長の露光光による露光時の転写特性に悪影響を与えるマスク上の成長性異物の発生を防止した高品質のフォトマスクを、低コストで製造することが可能となる。

本発明のイオン不透過性の薄膜に用いるフッ素樹脂は、スピン塗布成膜が可能のため、真空成膜で形成される膜よりも安価に無欠陥の薄膜が形成し易いという利点を有する。また、フッ素樹脂膜を塗布形成した後、もしも欠陥が検出された場合には、マスクパターンを損なうことなく剥離し、再度フッ素樹脂膜を塗布形成し、欠陥の無いフォトマスクとすることが容易に可能である。

30

【0022】

本発明のフォトマスクを用いることにより、エキシマレーザ露光において長時間露光してもウェハ上にマスク上の成長性異物に起因するパターン欠陥を生じることがなく、マスクパターンを良好に転写するパターン形成方法が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、図面を参照して、本発明のフォトマスクおよびその製造方法、パターン形成方法の実施形態について説明する。

図1は、本発明のフォトマスクの実施形態の一例を示す断面模式図であり、図2～図4は、本発明のフォトマスクの製造方法の実施形態を示す断面模式図である。

40

【0024】

(フォトマスク)

図1に示す本発明のフォトマスク100は、透明基板101の一方の主面(以後、表面とも記す)側にマスクパターン102を有し、少なくともマスクパターン102を含む一方の主面側全面と、この一方の主面に相対する他方の主面(以後、裏面とも記す)側全面とが、露光光に対して透過率の高いイオン不透過性の薄膜104a、104bで覆われているものである。図1では、透明基板101の側面は露出している構成を示しているが、本発明においては、透明基板101の表裏の主面側のみならず、透明基板101の4つの側面全面も露光光に対して透過率の高いイオン不透過性の薄膜で覆われていてもよい。

50

## 【0025】

本発明のフォトマスクは、露光光としてKrFエキシマレーザ（波長248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）などの短波長のエキシマレーザを用いたパターン転写に好適なマスクであるが、露光光に水銀灯のg線（436nm）やi線（365nm）を用いたパターン転写にも適用できるものである。

## 【0026】

本発明において、透明基板101としては、KrFエキシマレーザやArFエキシマレーザなどの短波長の露光光に適したフォトマスク用基板として用いられる光学研磨された合成石英ガラス、蛍石、フッ化カルシウムなどを用いることができるが、エキシマレーザ用としては、通常、多用されており品質が安定している合成石英ガラスがより好ましい。

10

露光光に水銀灯のg線やi線を用いる場合には、ボロシリケートガラス、アルミノボロシリケートガラスなどの低熱膨張ガラス、ソーダライムガラスなどを用いることができる。

## 【0027】

本発明において、イオン不透過性の薄膜104a、104bで覆う前の透明基板101の一方の主面側にマスクパターン102を有するマスク素材としては、従来のフォトマスクを用いることができ、露光光を通過する部分と遮光する部分で構成したバイナリマスク、露光光を透過させる部分と半透過させる部分で構成されたハーフトーン型位相シフトマスク、シフトの無いスリットを通った露光光とシフトのあるスリットを通った露光光の位相差による光の干渉を用いたレベンソン型位相シフトマスク、遮光層を設けないクロムレス型位相シフトマスクのいずれのフォトマスクも用いることが可能である。

20

本発明において用いるマスク素材としての従来のフォトマスクとしては、イオン不透過性の薄膜を形成する後工程に不良品を渡さないために、あらかじめマスク検査をし、もしも欠陥部があれば修正をし、検査良品であることが好ましい。

## 【0028】

本発明において、イオン不透過性の薄膜104a、104bとしては、露光光に対して内部吸収を持たず高い透過率を有し、イオン不透過性の薄膜がマスク用基板上に形成されることにより新たな反射損失を生じないように、その屈折率はマスク用基板である合成石英より低い材料であることが望ましい。さらに、イオン不透過性の薄膜は、回転塗布により簡易に成膜することができ、もしも、薄膜中に異物が含まれてしまった場合には、マスクに損傷を与えずに容易に剥離することができる材料が望ましい。

30

## 【0029】

上記の特性を備えた材料として、イオン不透過性の薄膜104a、104bとしてはフッ素樹脂膜が好適であり、露光波長におけるフッ素樹脂膜の透過率は、露光時間を短縮するために少なくとも80%以上が好ましく、さらには、90%以上の高い透過率を有するのがより好ましい。また、フッ素樹脂膜は露光光に対して耐光性に優れているのが好ましい。また、本発明において用いるフッ素樹脂は、溶媒に溶解して用いる場合に高品質のフッ素樹脂膜を形成するためにスピン塗布特性に優れた材料が好ましい。

## 【0030】

上記の特性を備えた本発明に用いるフッ素樹脂としては、非晶質フッ素ポリマーが好ましく、たとえば、サイトップ（旭硝子（株）製商品名）、テフロンAF（デュポン（株）製商品名）などが挙げられ、スピン塗布用に溶媒に溶解した所定濃度の溶液タイプとして市販されている。これらのフッ素樹脂溶液は、必要に応じて、さらにフッ素系溶媒、たとえば、CT-Solv.180（旭硝子（株）製商品名）などの溶媒で希釈し所望の濃度として用いることもできる。

40

## 【0031】

本発明では、好ましい形態としてスピン塗布法によりフッ素樹脂膜を形成し、この塗布形成されたフッ素樹脂膜104a、104bの厚さは、マスクパターンを有する表面側のフッ素樹脂膜104aにおいては、300nm～1000nm程度の厚さが好ましい。フッ素樹脂膜104aの厚さが300nm未満と薄いと、下層のマスクパターンの被覆性が

50

不十分となり、イオン不透過性の効果が減じる方向になるためであり、一方、厚さが1000nmを超えると、フッ素樹脂の塗布特性に影響し、生産上好ましくなく、また露光光透過率を減じる方向になるためである。さらに、塗布により下層のマスクパターンの形状が緩和される厚さ以上、およそ500nm程度がより好ましい。

#### 【0032】

マスクパターンのない裏面側のフッ素樹脂膜104bにおいては、100nm~1000nm程度の厚さが好ましい。フッ素樹脂膜104bの厚さが100nm未満と薄いと、イオン不透過性の効果が不十分となり易いためであり、一方、厚さが1000nmを超えると、フッ素樹脂の塗布特性に影響し、また露光光透過率を減少させるからである。

フッ素樹脂膜104a、104bは、同じ膜質であるのが好ましく、膜厚は上記の範囲内において異なってもよいし、同じであってもよい。

10

#### 【0033】

本発明において、フォトマスクがレベンソン型位相シフトマスク、あるいはクロムレス型位相シフトマスクの場合には、透明基板101のSiO<sub>2</sub>をエッチングして所定の深さに掘ったシフトが用いられるので、少なくともマスクパターン102を含む一方の主面側全面と前記一方の主面に相対する他方の主面側全面とを覆う、露光光に対して透過率の高いフッ素樹脂膜104a、104bとしては、SiO<sub>2</sub>膜の屈折率(1.5前後)よりも屈折率が低い材料を用いるのが好ましい。

#### 【0034】

本発明において、バイナリマスクあるいはレベンソン型位相シフトマスクとして、マスクパターン102に遮光膜を形成するに際し、遮光膜材料としては、クロム系膜、モリブデンシリサイド系膜、タンタル系膜など、通常のマスキング材料として使用できる薄膜であれば、いずれも用いることができるが、最も使用実績のあるクロムを主成分としたクロム系膜がマスクのコスト、品質上からより好ましい。クロム系膜は、通常、クロム、酸化クロム、窒化クロム、酸化窒化クロムの中から選ばれる材料の単層膜または2層以上の多層膜が用いられる。例えば、クロム単層膜を遮光膜とした場合には、50nm~150nm程度の範囲の膜厚で用いられる。

20

レベンソン型位相シフトマスクを用いる場合には、マスクパターン102は、遮光膜とともに、位相効果を生ぜしめるために、たとえば、透明基板101の一方の主面側の所定位置を所定の深さにエッチングしたシフトが併設されている(図示せず)。

30

#### 【0035】

本発明において、ハーフトーン型位相シフトマスクとして、マスクパターン102にハーフトーン膜を用いる場合には、ハーフトーン膜材料としては、クロム系膜、モリブデンシリサイド系膜など、通常ハーフトーン型位相シフトマスクのハーフトーン膜材料として使用できる薄膜であれば、いずれも用いることができるが、微細パターンにおけるガラス基板との密着性に優れたモリブデンシリサイド系膜が品質上からより好ましい。たとえば、モリブデンシリサイド膜をハーフトーン膜とした場合には、60nm~100nm程度の範囲の膜厚で用いられ、より好ましくは、露光光がKrFエキシマレーザの場合には、80nm~90nm程度の範囲の膜厚、ArFエキシマレーザの場合には、70nm程度の膜厚が用いられる。

40

#### 【0036】

本発明のフォトマスク100は、少なくともマスクの表裏全面が露光光に対して透過率の高いイオン不透過性のフッ素樹脂膜104a、104bで覆われているので、マスク表裏面に残存する硫酸イオンなどと、環境中に存在してマスク表裏面に付着するアンモニウムイオンやアミンなどの塩基性物質が、パターン転写時のエキシマレーザ照射により化学反応を起こし、硫酸アンモニウムなどの異物を生じることが防止され、長時間露光してもマスクの表面や裏面に成長性の異物が生じることがない。

本発明のフォトマスク100は、フッ素樹脂膜104a、または104aと104bの上にペリクルを装着して用いることも可能であり、ペリクルの接着剤などから発生したアミンなどの塩基性物質がマスク表面に付着してマスク上の硫酸イオンと反応して異物を生

50

じることを防止するものである。

【0037】

(フォトマスクの製造方法)

次に、本発明のフォトマスクの製造方法の実施形態について説明する。

(第1の実施形態)

図2は、図1に示す本発明のフォトマスク100の製造工程を示す断面模式図である。

図2において、図1と同じ箇所は、同じ符号を用いている。

本実施形態のフォトマスクを作製するには、図2(a)に示すように、まず、透明基板101の一方の主面側にマスクパターン102を形成したフォトマスク103を準備する。フォトマスク103は、従来の材料を用い、従来技術による製造工程、検査工程、さら

10

に必要に応じて修正工程を経て、欠陥部の無い良品マスクとした後、洗浄する。ここで、フォトマスク103が位相シフトマスクの場合は、透明基板101の開口部、エッチング部などがフッ素樹脂で満たされることを前提に、所望の位相シフト効果が得られるように、位相シフト層の膜厚や膜質を調整する必要がある。

【0038】

次に、上記のマスクパターン102を含む一方の主面側に、露光光に対して透過率の高いイオン不透過性のフッ素樹脂を含む溶液を塗布する。フッ素樹脂は、フッ素樹脂を所定の溶媒に溶解させて、塗布し易い濃度として用いられる。本発明において、塗布方法は必ずしも限定されないが、塗布膜厚の高精度制御に優れたスピン塗布法がより好ましい。

【0039】

成長性異物の原因となるフォトマスク製造後に残存する硫酸イオンの主要発生源は、マスク洗浄工程で用いる熱濃硫酸や硫酸過酸化水素水と考えられるので、マスク洗浄が終了した後にイオンを透過しないフッ素樹脂膜を形成する。このフッ素樹脂膜の形成後は、マスク洗浄は行わない。

20

【0040】

次に、一方の主面側にフッ素樹脂を塗布した透明基板101を所定の温度で乾燥して溶媒を除去した後、他方の主面側に露光光に対して透過率の高いイオン不透過性のフッ素樹脂を塗布し、所定の温度で乾燥し、透明基板の表裏にイオン不透過性の薄膜104a、104bを形成した本発明のフォトマスク100を得る(図2(b))。マスクは外観検査を実施し、薄膜に欠陥がないことを保証する。

30

【0041】

(第2の実施形態)

図3は、本発明のフォトマスクの別な製造工程を示す断面模式図であり、フッ素樹脂膜に欠陥があった場合の製造工程の一例を示すものである。本実施形態のフォトマスクを作製するには、図3(a)に示すように、まず、透明基板201の一方の主面側にマスクパターン202を形成し、検査工程、さらに必要に応じて修正工程を経て、欠陥部の無い良品とした後、洗浄したフォトマスク203を準備する。

【0042】

次に、上記のマスクパターン202を含む一方の主面側に、露光光に対して透過率の高いイオン不透過性のフッ素樹脂を含む溶液を塗布する。フッ素樹脂膜204aは、上述のように、フッ素樹脂を含む溶液を用いスピン塗布法により形成するのが好ましい。

40

次に、フッ素樹脂を塗布した透明基板201を所定の温度で乾燥して溶媒を除去した後、透明基板201の他方の主面側に露光光に対して透過率の高いイオン不透過性のフッ素樹脂を塗布し、所定の温度で乾燥し、透明基板の表裏にイオン不透過性の薄膜204a、204bを形成したフォトマスクを得る(図3(b))。

【0043】

上記のフォトマスクを外観検査したところ、マスクパターン202を含む一方の主面側のフッ素樹脂膜204aに、気泡や混入物などの異物205が存在しているのが検出された場合、このままではマスク品質を低下させてしまうので異物の除去が必要である。

【0044】

50

次に、上記のフォトマスクを、フッ素樹脂を溶解もしくは剥離させる溶媒 206 で満たした容器 207 に浸漬し (図 3 (c))、表裏のフッ素樹脂膜 204 a、204 b を溶解もしくはマスクから剥離して異物を除去し、洗浄して、最初のフォトマスク 203 の状態に戻す (図 3 (d))。

#### 【0045】

次いで、再度、フッ素樹脂を含む溶液を塗布し、最終的に、少なくともマスクパターンを含む一方の主面側全面と一方の主面に相対する他方の主面側全面とが、露光光に対して透過率の高いイオン不透過性のフッ素樹脂膜 204 c、204 d で覆われている、異物欠陥の無い本発明のフォトマスク 200 が得られる (図 3 (e))。本実施形態においては、異物が存在するフッ素樹脂膜の除去と再形成は、無欠陥マスクが得られるまで繰り返すことが可能であり、本実施形態の方法によれば、欠陥が修正され良好な転写特性を有するフォトマスクを得ることができる。

10

#### 【0046】

(第3の実施形態)

上記の第2の実施形態では、フッ素樹脂膜を溶媒中で溶解もしくは剥離除去する方法について述べたが、溶媒を用いずにフッ素樹脂膜を塗布乾燥後に異物ごと剥離する方法を用いることも可能である。

図4は、第3の実施形態を説明する異物欠陥305が存在している場合の本発明の製造方法を示す工程断面図である。図4(a)に示すように、まず、透明基板301の一方の主面側にマスクパターン302を形成したフォトマスク303を準備する。

20

#### 【0047】

次に、上記のマスクパターン302を含む一方の主面側に、露光光に対して透過率の高いイオン不透過性のフッ素樹脂を含む溶液を塗布する。フッ素樹脂膜304 aは、上述のように、フッ素樹脂を含む溶液を用いスピン塗布法により形成するのが好ましい。

次に、フッ素樹脂を塗布した透明基板301を所定の温度で乾燥して溶媒を除去した後、透明基板301の他方の主面側に露光光に対して透過率の高いイオン不透過性のフッ素樹脂を塗布し、所定の温度で乾燥し、透明基板の表裏にイオン不透過性の薄膜304 a、304 bを形成した本発明のフォトマスクを得る (図4 (b))。

#### 【0048】

上記のフォトマスクを外観検査したところ、マスクパターン302を含む一方の主面側のフッ素樹脂膜304 aには、異物305が存在しているのが検出された場合、このままではマスク品質を低下させてしまうので異物の除去が必要である。

30

#### 【0049】

次に、上記のフォトマスク基板を、マスク上のフッ素樹脂膜の端面の一辺に粘着テープを貼付し (図示せず)、次にこの粘着テープを貼付した反対側 (図4 (c) の矢印方向) に向かって徐々に引っ張りながらフッ素樹脂膜304 aをマスク上から剥離し (図4 (c))、異物が存在するフッ素樹脂膜を除去したフォトマスクとする (図4 (d))。

#### 【0050】

次いで、再度、一方の主面側にフッ素樹脂を含む溶液を塗布し、最終的に少なくとも前記マスクパターンを含む一方の主面側全面と前記一方の主面に相対する他方の主面側全面とが、露光光に対して透過率の高いイオン不透過性の薄膜304 c、304 bで覆われている、異物欠陥の無い本発明のフォトマスク300が得られる (図4 (e))。

40

本実施形態の方法によれば、欠陥が修正され良好な転写特性を有するフォトマスクを得ることができる。

#### 【0051】

(パターン転写方法)

本発明によるフォトマスク用いたパターン転写方法は、ウェハ上に感光性レジスト層を形成し、本発明のフォトマスクを露光装置に設置し、このフォトマスクを用いて露光し、感光性レジスト層を現像し、ウェハ上にマスクパターンを転写する方法である。

50

本発明のフォトマスクを用いることにより、エキシマレーザ露光などの短波長光源を用いた露光において、長時間露光してもマスク上の成長性異物に起因するパターン欠陥をウェハ上に生じることが無く、良好にパターン転写するパターン形成方法が可能となる。

【実施例】

【0052】

(実施例1)

透明基板として、厚さ0.25インチで6インチ角の光学研磨された合成石英基板を用いた。この基板上にクロムをスパッタリング法で厚さ100nmに成膜した。次に、成膜したクロム膜上に電子線レジストを塗布し、電子線描画装置によりパターン描画し、レジストを現像し、レジストパターンを形成した。次に、レジストパターンより露出したクロムをドライエッチングし、レジストを剥離除去して、石英基板上に、厚さ100nmのクロムよりなるハーフピッチ90nmのラインアンドスペースのマスクパターン(マスク上では4倍体)を有する従来のバイナリマスクを形成した。

10

【0053】

次に、上記のバイナリマスクのマスクパターンを含む一方の主面側全面に、イオン不透過性のフッ素樹脂を含む溶液としてサイトップCTX-809SP2(旭硝子(株)製商品名)を用い、スピン塗布した。

次いで、一定時間、清浄な大気中に静置した後、真空中で120、1時間キュアし、マスクパターンを含む一方の主面側全面に膜厚500nmのフッ素樹脂膜を形成した。

このフッ素樹脂膜は、屈折率1.34、透過率95%以上であった。

20

次に、この透明基板の裏面側に、上記と同じフッ素樹脂を塗布し、真空中で120、1時間キュアして膜厚300nmとし、透明基板の表裏にイオン不透過性の薄膜を形成した本発明のフォトマスクを得た。

上記のフッ素樹脂膜を設けたフォトマスクを外観検査したところ、フッ素樹脂膜よりなる薄膜に異物欠陥は無く、良品であった。

【0054】

次に、このフォトマスクをArFエキシマレーザ露光装置に設置し、感光性レジストを塗布したシリコンウェハを露光した。長時間露光しても、マスクの成長性異物に起因するパターン欠陥はウェハ上に生じることがなく、良好なパターンが形成された。

【0055】

30

(実施例2)

厚さ0.25インチで6インチ角の合成石英基板上にモリブデンシリサイドをスパッタリング法で厚さ70nmに成膜した。ここで、従来のモリブデンシリサイド系のハーフトーン膜は、パターンングした後、同一膜厚の空気層を通る露光光に対して位相を反転するように材料設計されているのに対し、本実施例では、同一膜厚のフッ素樹脂膜を通る露光光に対して位相を反転するように設計した。次に、成膜したモリブデンシリサイド膜上に電子線レジストを塗布し、電子線描画装置によりパターン描画し、レジストを現像し、レジストパターンを形成した。次に、レジストパターンより露出したモリブデンシリサイドをドライエッチングし、レジストを剥離除去して、石英基板上に、厚さ70nmのモリブデンシリサイドよりなるハーフピッチ65nmのラインアンドスペースのマスクパターン(マスク上では4倍体)を有するハーフトーン型位相シフトマスクを形成した。

40

【0056】

次に、実施例1と同様に、このハーフトーン型位相シフトマスクのマスクパターンを含む一主面側全面に、フッ素樹脂を含む溶液としてサイトップCTX-809SP2(旭硝子(株)製商品名)を用い、スピン塗布し、一定時間、清浄な大気中に静置した後、真空中で120、1時間キュアし、膜厚500nmのフッ素樹脂膜を形成したハーフトーン型位相シフトマスクを得た。

次に、この透明基板の裏面側に、上記と同じフッ素樹脂を塗布し、真空中で120、1時間キュアして膜厚300nmとし、透明基板の表裏にイオン不透過性の薄膜を形成した本発明のフォトマスクを得た。

50

## 【0057】

上記のフッ素樹脂膜を設けたハーフトーン型位相シフトマスクを外観検査したところ、フッ素樹脂膜中に異物の存在が認められ、マスク欠陥と判定された。

そこで、上記のハーフトーン型位相シフトマスクをフッ素系溶媒であるCT-Solv.180（旭硝子（株）製商品名）中に1時間浸漬し、塗布されたフッ素樹脂膜をマスク上から溶解除去し、異物を取り除いた。

## 【0058】

次いで、再度上記と同じ条件でマスクの表裏にフッ素樹脂膜を塗布し、表面側に膜厚500nm、裏面側に膜厚300nmのフッ素樹脂膜を形成したハーフトーン型位相シフトマスクを得た。この位相シフトマスクを外観検査したところ、異物は無く合格良品であった。

10

## 【0059】

次に、このハーフトーン型位相シフトマスクをArFエキシマレーザ露光装置に設置し、感光性レジストを塗布したシリコンウェハを露光した。長時間露光してもウェハ上に、マスクの成長性異物に起因するパターン欠陥は生じることがなく、良好なパターンが形成された。

## 【0060】

## （実施例3）

サイトップCTX-809SP2（旭硝子（株）製商品名）を用いて作製したフッ素樹脂膜中に、実施例2と同様な異物欠陥を有するハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、マスクパターンを設けたマスク上の一方の主面上のフッ素樹脂膜の端面の一辺に、粘着テープを貼付し、次にこの粘着テープを貼付した反対側に向かって徐々に引っ張ることにより、塗布形成されたフッ素樹脂膜をマスク上から剥離した。

20

## 【0061】

次に、このマスクの一方の主面上に、再度フッ素樹脂膜を塗布し、マスクの表裏両面にフッ素樹脂膜を形成したハーフトーン型位相シフトマスクを得た。この位相シフトマスクを外観検査したところ、異物は無く良品であった。

## 【0062】

次に、このハーフトーン型位相シフトマスクをArFエキシマレーザ露光装置で用いたところ、長時間露光してもウェハ上に、マスクの成長性異物に起因するパターン欠陥は生じることがなく、良好なパターンが形成された。

30

## 【0063】

## （実施例4）

実施例1と同じに、厚さ0.25インチで6インチ角の石英基板上に、電子線リソグラフィ法により、厚さ100nmのクロムよりなるハーフピッチ45nmのラインアンドスペースパターン（マスク上では4倍体）を形成した。次に、シフト形成のために、このクロムパターン上に2度目の電子線レジストを塗布し、位置合わせした後、電子線描画し、現像後、レジストパターンを形成した。続いて、レジストパターンより露出した基板の石英部分を、フッ化カーボン系のガスを主成分とするエッチングガスでドライエッチングした後、残存するレジストを灰化除去して、厚さ100nmのクロムと石英エッチングしたシフト部よりなるマスクパターンを有するレベンソン型位相シフトマスクを形成した。シフト部は、エッチングで掘る深さを変えて、フッ素樹脂膜形成後に、最終的に位相差が180度となるようにした。

40

## 【0064】

次に、テフロンAF1600（デュボン（株）製商品名）をフッ素系溶剤フロリナートFC-75（スリーエム（株）商品名）に溶解して濃度8%の溶液を調整し、この溶液を上記のレベンソン型位相シフトマスクのマスクパターンを含む一主面側にスピン塗布した。

次いで、一定時間、清浄な大気中に静置した後、真空中で120、1時間キュアし、膜厚500nmのフッ素樹脂膜を形成した後、裏面側にも同様に膜厚500nmのフッ素

50

樹脂膜を形成したフォトマスクを得た。

【0065】

このフォトマスクをA r Fエキシマレーザ露光装置で用いたところ、長時間露光しても、マスクの成長性異物に起因するパターン欠陥は生じることがなく、良好なパターンが形成された。

【0066】

(実施例5)

厚さ0.25インチで6インチ角の石英基板上に、厚さ100nmのクロムを成膜したマスクブランクを準備し、この上に電子線レジストを塗布し、電子線描画装置によりパターン描画し、レジストを現像し、レジストパターンを形成した。次に、レジストパターンより露出したクロムをドライエッチングし、続いて露出した基板の石英部分を所定の深さにドライエッチングし、レジストを剥離除去し、次に表面のクロムを全てエッチングして除いて、石英よりなるハーフピッチ65nmのラインアンドスペースのマスクパターン(マスク上では4倍体)を有するクロムレス型位相シフトマスクを形成した。石英部分のエッチング深さは、フッ素樹脂膜形成後に、最終的に所定の位相シフト効果が生じるようにした。

10

【0067】

次に、このクロムレス型位相シフトマスクのマスクパターンを含む一主面側に、実施例5と同じくテフロンAF1600(デュボン(株)製商品名)の溶液をスピン塗布し、膜厚400nmのフッ素樹脂膜を形成し、続いて裏面側に厚さ400nmの同様のフッ素樹脂膜を形成したフォトマスクを得た。

20

このフォトマスクをA r Fエキシマレーザ露光装置で用いたところ、長時間露光しても、マスクの成長性異物に起因するパターン欠陥は生じることがなく、良好なパターンが形成された。

【0068】

(比較例)

実施例1で形成したバイナリマスクを、基板の表裏にフッ素樹脂よりなるイオン不透過性の薄膜を設けることなく、そのままの状態をA r Fエキシマレーザ露光装置に設置し、感光性レジストを塗布したシリコンウェハを露光し、現像したところ、露光時間が累積するに従い、マスクパターンを設けた基板上に成長性の異物の発生が見られるようになり、ウェハ上に転写されて欠陥を生じた。

30

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図1】本発明のフォトマスクの一実施形態を示す断面模式図である。

【図2】図1に示す本発明のフォトマスクの製造工程を示す断面模式図である。

【図3】本発明のフォトマスクの製造工程の第2の実施形態を示す断面模式図である。

【図4】本発明のフォトマスクの製造工程の第3の実施形態を示す断面模式図である。

【符号の説明】

【0070】

100、200、300 本発明のフォトマスク

40

101、201、301 透明基板

102、202、302 マスクパターン

103、203、303 従来のフォトマスク

104a、104b、204a、204b、204c、204d、304a、304b、304c イオン不透過膜

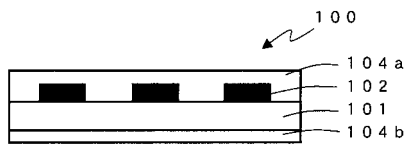
205、305 異物

206 溶媒

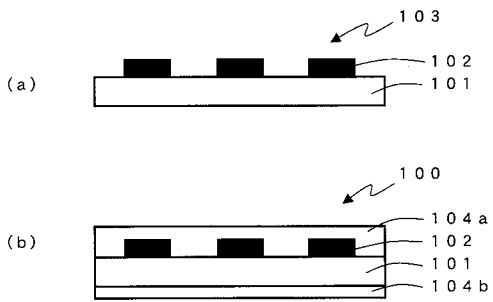
207 容器

50

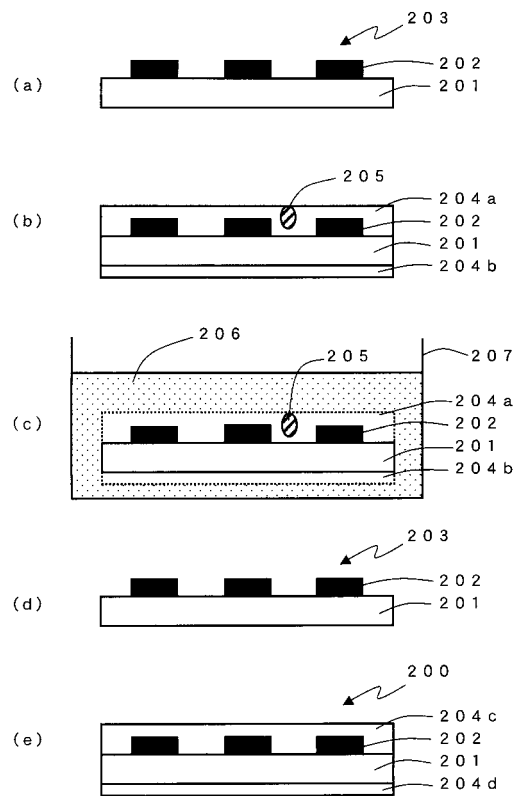
【図 1】



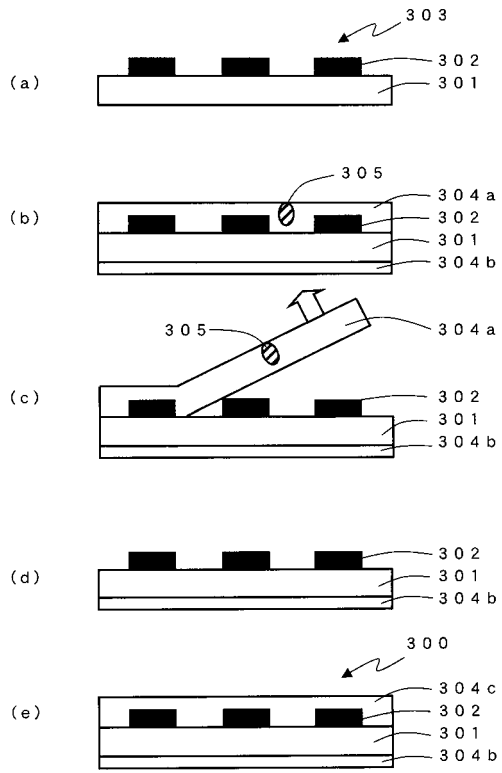
【図 2】



【図 3】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 吉田 雄一  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
- (72)発明者 佐々木 志保  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
- (72)発明者 毛利 弘  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
- Fターム(参考) 2H095 BA07 BB02 BB03 BB30 BC09 BC24