

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5367913号
(P5367913)

(45) 発行日 平成25年12月11日(2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月20日(2013.9.20)

(51) Int.Cl. F I
GO3F 1/54 (2012.01) GO3F 1/54
GO3F 1/50 (2012.01) GO3F 1/50

請求項の数 17 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-545609 (P2012-545609)	(73) 特許権者	000002060
(86) (22) 出願日	平成23年11月18日 (2011.11.18)		信越化学工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/006422		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(87) 国際公開番号	W02012/070209	(74) 代理人	230104019
(87) 国際公開日	平成24年5月31日 (2012.5.31)		弁護士 大野 聖二
審査請求日	平成25年4月17日 (2013.4.17)	(74) 代理人	100106840
(31) 優先権主張番号	特願2010-259675 (P2010-259675)		弁理士 森田 耕司
(32) 優先日	平成22年11月22日 (2010.11.22)	(74) 代理人	100117444
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 片山 健一
(31) 優先権主張番号	特願2011-127511 (P2011-127511)	(72) 発明者	吉川 博樹
(32) 優先日	平成23年6月7日 (2011.6.7)		新潟県上越市頸城区西福島28-1 信越
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		化学工業株式会社 新機能材料技術研究所 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトマスクブランクおよびフォトマスクの製造方法ならびにクロム系材料膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属元素としてクロムを含むクロム系材料膜を備えたフォトマスクブランクであって、前記クロム系材料膜は、クロムとの混合系が、液相となる温度が400以下である元素が添加されているクロム系材料膜である、フォトマスクブランク。

【請求項2】

前記クロム系材料膜の厚み方向に、前記元素が0.01原子%以上20原子%以下で添加されている領域を有している、請求項1に記載のフォトマスクブランク。

【請求項3】

前記厚み方向の領域は、前記クロム系材料膜の全体の膜厚の50%以上の厚みを有することを特徴とする、請求項2に記載のフォトマスクブランク。

10

【請求項4】

前記添加される元素は、インジウムまたはスズである、請求項1～3の何れか1項に記載のフォトマスクブランク。

【請求項5】

前記クロム系材料は、クロム金属、クロム酸化物、クロム窒化物、クロム炭化物、クロム酸化窒化物、クロム酸化炭化物、クロム窒化炭化物、クロム酸化窒化炭化物の何れかである、請求項1～3の何れか1項に記載のフォトマスクブランク。

【請求項6】

前記クロム系材料膜は、遮光性膜、エッチングマスク膜、または、エッチングストッパ

20

膜の何れかである、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のフォトマスクブランク。

【請求項 7】

前記遮光性膜は、反射防止層と遮光層の積層構造を有し、

前記反射防止層と前記遮光層の少なくとも一方は、クロムとの混合系が、液相となる温度が 400 以下である元素がクロムに対して 0.01 原子%以上 20 原子%以下で添加されている領域を有している、請求項 6 に記載のフォトマスクブランク。

【請求項 8】

前記クロム系材料膜に対する塩素系ドライエッチングの速度 (RC1) とフッ素系ドライエッチングの速度 (RF) との比 (RC1 / RF) が、液相となる温度が 400 以下である前記元素が添加されていないクロム系材料膜に比較して大きい、ことを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のフォトマスクブランク。

10

【請求項 9】

前記クロム系材料膜は、クロムターゲットと前記元素を含有するターゲットを同時にスパッタリングするコスパッタリングにより形成されたものである、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のフォトマスクブランク。

【請求項 10】

クロム系材料膜を備えたフォトマスクブランクであって、

前記クロム系材料膜は、厚み方向に、スズが 0.5 原子%以上含有されている領域を有している、フォトマスクブランク。

【請求項 11】

20

前記クロム系材料膜を遮光性膜として備え、該遮光性膜は、反射防止層と遮光層の積層構造を有し、該反射防止層と該遮光層の少なくとも一方においてスズを含有している、請求項 10 に記載のフォトマスクブランク。

【請求項 12】

フォトマスクの製造方法であって、

請求項 1 又は 10 に記載のフォトマスクブランクを用い、

前記クロム系材料膜を少なくとも塩素と酸素を含む混合ガスによりパターンニングする工程を備えている、フォトマスクの製造方法。

【請求項 13】

塩素系ドライエッチングを行う、金属元素として主としてクロムを含むクロム系材料膜において、クロムとの混合系が、液相となる温度が 400 以下である元素が添加されているクロム系材料膜。

30

【請求項 14】

前記クロム系材料膜の厚み方向に、前記元素が 0.01 原子%以上 20 原子%以下で添加されている領域を有している、請求項 13 に記載のクロム系材料膜。

【請求項 15】

前記厚み方向の領域は、前記クロム系材料膜の全体の膜厚の 50% 以上の厚みを有することを特徴とする、請求項 14 に記載のクロム系材料膜。

【請求項 16】

前記添加される元素は、インジウムまたはスズである、請求項 13 ~ 15 の何れか 1 項に記載のクロム系材料膜。

40

【請求項 17】

前記クロム系材料は、クロム金属、クロム酸化物、クロム窒化物、クロム炭化物、クロム酸化窒化物、クロム酸化炭化物、クロム窒化炭化物、クロム酸化窒化炭化物の何れかである、請求項 13 ~ 15 の何れか 1 項に記載のクロム系材料膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はフォトマスクの製造技術に関する。より詳細には、半導体集積回路、CCD (

50

電荷結合素子)、LCD(液晶表示素子)用カラーフィルタ、磁気ヘッド等の微細加工に使用されるフォトマスクの作製に用いられるフォトマスクブランク、および、その構成要素であるクロム系材料膜に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体技術分野において、微細加工技術は極めて重要な基礎技術であり、更なる微細化のための研究開発が進められてきた。特に近年では、大規模集積回路の高集積化は、回路パターンの微細化や配線パターンの細線化、あるいは、セルを構成する層間配線のためのコンタクトホールパターンの微細化などにより、微細加工技術への要求は益々高度なものとなってきている。

10

【0003】

このような事情を背景として、上記のような微細加工時の光リソグラフィ工程で用いられるフォトマスクの製造技術の分野においても、より微細でかつ正確な回路パターン(マスクパターン)を書込むことを可能とする技術の開発が求められるようになってきている。

【0004】

より高精度のマスクパターンを形成するためには、フォトマスクブランク上に高精度のレジストパターンを形成することが必要である。一般に、光リソグラフィ技術により半導体基板上にパターンを形成する際には、縮小投影が行われる。このため、フォトマスクに形成されるパターンのサイズは、半導体基板上に形成されるパターンのサイズの4倍程度となる。しかし、このことは、フォトマスクに形成されるパターンに求められる精度が半導体基板上に形成されるパターンに比較して緩やかになることを意味するものではない。寧ろ、原版としてのフォトマスクに形成されるパターンには、露光後に得られる実際のパターン以上の高い精度が求められる。

20

【0005】

今日の光リソグラフィ技術分野においては、描画される回路パターンは、露光に使用する光の波長をかなり下回るサイズになっている。このため、回路パターンのサイズを単純に4倍にしてフォトマスクのパターンを形成した場合には、露光の際に生じる光の干渉等の影響によって、フォトマスクブランク上のレジスト膜に本来の形状が転写されない結果となってしまう。

30

【0006】

そこで、このような影響を軽減するべく、フォトマスクパターンを、実際の回路パターンよりも複雑な形状として加工する必要が生じる場合もある。このような形状としては、例えば、光学近接効果補正(OPC:Optical Proximity Correction)を施した形状がある。

【0007】

このように、フォトマスクパターンを形成するためのリソグラフィ技術においても、更なる高精度加工手法が求められる。リソグラフィ性能は限界解像度で表現されることがあるが、上述したとおり、原版としてのフォトマスクに形成されるパターンには露光後に得られる実際のパターン以上の高い精度が求められることから、フォトマスクパターンを形成するための解像限界もまた、半導体基板上にパターン形成する際のリソグラフィに必要な解像限界と同等程度又はそれ以上の解像限界が求められることとなる。

40

【0008】

ところで、フォトマスクパターンを形成する際には、通常、透明基板上に遮光膜を設けたフォトマスクブランクの表面にレジスト膜を形成し、電子線によるパターンの描画(露光)を行う。そして、露光後のレジスト膜を現像してレジストパターンを得た後、このレジストパターンをマスクとして遮光膜をエッチングして遮光(膜)パターンを得る。このようにして得られた遮光(膜)パターンが、フォトマスクパターンとなる。

【0009】

このとき、上述のレジスト膜の厚みは、遮光パターンの微細化の程度に応じて薄くする

50

必要がある。これは、レジスト膜の厚みを維持したまま微細な遮光パターンを形成しようとした場合には、レジスト膜厚と遮光パターンサイズの比（アスペクト比）が大きくなって、レジストパターンの形状の劣化によりパターン転写がうまく行かなくなったり、レジストパターンが倒れたり剥れを起こしたりしてしまうためである。

【0010】

透明基板上に設けられる遮光膜の材料としては、これまでに多くのものが提案されてきたが、エッチングに対する知見が多いなどの理由から、実用上、クロム化合物が用いられてきた。

【0011】

クロム系材料膜のドライエッチングは、一般に、塩素系のドライエッチングにより行われる。しかし、塩素系のドライエッチングは、有機膜に対してもある程度のエッチング能力を有することが多い。このため、遮光膜をエッチングする際のレジストパターンが薄いレジスト膜に形成されている場合には、塩素系ドライエッチングによってこのレジストパターンが無視できない程度のエッチングを受け、その結果、本来のレジストパターンを遮光膜に正確に転写することができなくなってしまう。

10

【0012】

このため、エッチング耐性に優れたレジスト材料が求められるところではあるが、そのようなレジスト材料は未だ知られていないというのが現実である。このような理由から、高解像性の遮光（膜）パターンを得るために、より加工精度の高い遮光膜材料の再検討が行われている。

20

【0013】

より加工精度の高い遮光膜材料の再検討の具体的な取り組みとして、遮光膜材料であるクロム化合物中に軽元素を所定の量だけ含有させることにより、遮光膜のエッチング速度を向上させる試みが報告されている（特許文献1や特許文献2など）。

【0014】

特許文献1（WO2007/74806号公報）には、遮光膜の材料として、主にクロム（Cr）と窒素（N）とを含む材料であって且つX線回折による回折ピークが実質的にCrN（200）である材料を用い、これにより遮光膜のドライエッチング速度を高めてレジスト膜の膜減りを低減する技術が開示されている。

30

【0015】

また、特許文献2（特開2007-33470号公報）には、クロム系化合物の遮光性膜の組成を従来の膜に比較して軽元素リッチ・低クロム組成とすることでドライエッチングの高速化を図りつつ、所望の透過率Tと反射率Rを得るための組成、膜厚、積層構造を適切に設計したフォトリソマスクブランクの発明が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】国際公開番号WO2007/74806号公報

【特許文献2】特開2007-33470号公報

【特許文献3】特開2005-200682号公報

40

【特許文献4】特開平8-292549号公報

【特許文献5】特開平7-140635号公報

【特許文献6】特開2007-241060号公報

【特許文献7】特開2007-241065号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

しかしながら、上述したようなクロム系化合物への軽元素の添加により遮光膜のドライエッチング速度を高めることによりエッチング工程中におけるレジスト膜の膜減りを低減する手法には、下記のような欠点がある。

50

【0018】

クロム系化合物を遮光膜用材料として用いる場合、遮光膜は光学膜でもあるために、そのエッチング速度の向上のみならず所定の光学特性も担保する必要があるが、両者を同時に満足する膜設計の自由度は必ずしも高くない。

【0019】

また、遮光膜用材料としてではなく、遮光膜を加工するためのエッチングマスク形成用の膜材料としてクロム系化合物を用いるような場合であっても、その機能面を担保するためには添加可能な軽元素量の範囲は自ずと限られることとなるため、やはり膜設計の自由度は必ずしも高くない。

【0020】

このようなことから、軽元素添加といった従来の手法とは異なる手法により、クロム系化合物からなる膜のエッチング速度を向上させる技術の提供が望まれる。

【0021】

本発明は、上述したような問題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、クロム系材料からなる膜の設計自由度を担保しつつ当該膜のドライエッチング速度を高め得る新規な技術を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0022】

上述の課題を解決するために、本発明の第1の態様のフォトマスクブランクは、金属元素としてクロムを含むクロム系材料膜を備えたフォトマスクブランクであって、前記クロム系材料膜は、クロムとの混合系が、液相となる温度が400以下である元素が添加されているクロム系材料膜である。

【0023】

好ましくは、前記クロム系材料膜の厚み方向に、前記元素が0.01原子%以上20原子%以下で添加されている領域を有している。

【0024】

また、好ましくは、前記厚み方向の領域は、前記クロム系材料膜の全体の膜厚の50%以上の厚みを有する。

【0025】

前記添加される元素は、例えば、インジウムまたはスズである。

【0026】

また、前記クロム系材料は、例えば、クロム金属、クロム酸化物、クロム窒化物、クロム炭化物、クロム酸化窒化物、クロム酸化炭化物、クロム窒化炭化物、クロム酸化窒化炭化物の何れかである。

【0027】

前記クロム系材料膜は、例えば、遮光性膜、エッチングマスク膜、または、エッチングストップ膜の何れかである。

【0028】

前記遮光性膜は、反射防止層と遮光層の積層構造を有し、前記反射防止層と前記遮光層の少なくとも一方は、クロムとの混合系が、液相となる温度が400以下である元素がクロムに対して0.01原子%以上20原子%以下で添加されている領域を有している構成としてもよい。

【0029】

好ましくは、前記クロム系材料膜に対する塩素系ドライエッチングの速度(RC1)とフッ素系ドライエッチングの速度(RF)との比(RC1/RF)が、液相となる温度が400以下である前記元素が添加されていないクロム系材料膜に比較して大きい。

【0030】

前記クロム系材料膜は、例えば、クロムターゲットと前記元素を含有するターゲットを同時にスパッタリングするコスパッタリングにより形成されたものである。

【0031】

本発明の第2の態様のフォトマスクブランクは、クロム系材料膜を備えたフォトマスクブランクであって、前記クロム系材料膜は、厚み方向に、スズが0.5原子%以上含有されている領域を有している。

【0032】

例えば、前記クロム系材料膜を遮光性膜として備え、該遮光性膜は、反射防止層と遮光層の積層構造を有し、該反射防止層と該遮光層の少なくとも一方においてスズを含有している態様としてもよい。

【0033】

本発明に係るフォトマスクの製造方法は、本発明のフォトマスクブランクを用い、前記クロム系材料膜を少なくとも塩素と酸素を含む混合ガスによりパターニングする工程を備えていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0034】

本発明に係るクロム系材料膜には、クロムとの混合系において、液相となる温度が400以下となる元素が添加されている。このため、従来のクロム系材料膜に比較して、塩素と酸素を同時に含む塩素系ドライエッチング時のエッチング速度が向上する。

【0035】

このようなクロム系材料膜をフォトマスクブランクが備える光学膜（遮光性膜、エッチングマスク膜、エッチングストップ膜など）として用いることとすれば、特別な膜設計に抛らず、従来のクロム系材料膜の光学特性等を維持したまま塩素系ドライエッチングの速度を高めることができ、パターニングの精度が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】クロムとインジウムを用いた複合ターゲットにより得られたクロム系材料膜のインジウムの分布をESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) により調べた結果である。

【図2】実施例においてドライエッチングに用いた装置の構成の概略を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0037】

以下に、図面を参照して、本発明を実施するための形態について説明する。

【0038】

クロム系材料は比較的良好な化学的安定性を有することから、光学膜用材料として広く用いられてきた。また、クロム系材料はフッ素系のエッチングガスに対する耐性が高いため、ケイ素系材料をフッ素系ドライエッチングする場合には、ケイ素系材料膜をパターニングする際のマスクとしても安心して用いることができる。

【0039】

ここで、クロム系材料（母材）としては、例えば、クロム金属、クロム酸化物、クロム窒化物、クロム炭化物、クロム酸化窒化物、クロム酸化炭化物、クロム窒化炭化物、クロム酸化窒化炭化物などを例示することができる。本発明においては、これらの母材中に、クロムとの混合系において、液相となる温度が400以下となる元素を含有させることにより塩素系ドライエッチングの速度を向上させる。

【0040】

しかし、クロム系材料膜のパターニングは酸素と塩素を同時に含む塩素系のドライエッチングにより行われるのが一般的であり、当該塩素系ドライエッチングにより、パターニングのためのレジストが無視できない程度のエッチングを受け、クロム系材料膜のパターニングを高い精度で行うことが困難となる。

【0041】

ところで、クロム系材料膜はスパッタリングにより成膜されるが、成膜時に用いられるクロムターゲットは高純度のものが望まれる。これは、一般に、クロム系材料膜中に金属

10

20

30

40

50

不純物が混入すると膜のエッチング速度が低下することが経験的に知られている等の理由による。また、特開2005-200682号公報(特許文献3)には、ターゲットがバックプレートからずれることによってスパッタリングターゲットが成膜時に発生するインジウム異物の源となり得ることが記載されている。

【0042】

なお、インジウムやスズに関しては、特開平8-292549号公報(特許文献4)に、フッ素ガスを用いたドライエッチングでもエッチングされ難い材料としてアルミナや酸化錫とともにITO(インジウムスズ酸化物)が挙げられており、エッチングストップとして用い得る旨が記載されている。

【0043】

本発明者らは、クロム系材料からなる膜の設計自由度を担保しつつ当該膜のドライエッチング速度を高め得る新規な手法について種々の検討を重ねた結果、クロム系材料膜中に、クロムとの混合系が、液相となる温度が400以下となる元素を添加することによって、塩素系ドライエッチングを行った際のエッチング速度が向上するとの知見を得て本発明をなすに至った。

【0044】

後述の実施例で示すように、クロム系材料膜に、クロムとの混合系が、液相となる温度が400以下となる元素を添加した場合、このクロム系材料膜を塩素系ドライエッチングした際のエッチング速度はクロム金属膜に比較して速く(クリアタイムが短く)なる。これに対し、後述の比較例で示すように、クロムとの混合系が、液相となる温度が400を超えることとなる元素を添加したクロム系材料からなる膜を塩素系ドライエッチングした際のエッチング速度はクロム金属膜に比較して遅く(クリアタイムが長く)なり、場合によっては殆どエッチングされなくなる。

【0045】

クロムとの混合系が、液相となる温度(TL)が400以下となる元素としては、インジウム(TL=157)、スズ(TL=232)、ビスマス(TL=271)などの他に、タリウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、水銀を例示することができる。ここで液相となる温度(TL)とは、常圧での値である。

【0046】

一方、クロムとの混合系が、液相となる温度が400を超えることとなる元素としては、ニッケル(TL=487)、銅(TL=1077)を例示することができる。なお、クロムとの混合系において液相を形成する温度は相図より求めることができる。

【0047】

一般的に用いられている塩素系ドライエッチング条件下においては、クロム系材料膜中に添加する元素は、クロムとの混合系が、液相となる温度(TL)が250以下となるものが、より好ましい。なお、本発明において液相となる温度(TL)の下限には特に制限はないが、液相となる温度(TL)が常温以上とすることによって、ハンドリングが容易となるためより好ましい。

【0048】

特に、インジウムとスズは、沸点がクロムの融点よりも高く、クロムとの合金ターゲットや混合ターゲットの作製の容易性等の観点から好ましい。

【0049】

つまり、従来、クロム系材料膜の成膜においては、クロム系材料膜のエッチング速度を低下させないために、高純度のクロムターゲットを用いてクロム系材料膜中に金属不純物を混入させないこととされていたのに対し、本発明では、上述した本発明者らの全く新たな知見に基づき、クロム系材料膜中にクロムとの混合系において液相を形成する温度が400以下である元素を意識的に添加することとし、クロム系材料膜の光学特性等を維持したまま塩素系ドライエッチングの速度を高め、パターンング精度の向上を図るものである。

【0050】

このような効果が得られる理由につき、本発明者らは下記のように理解している。

【0051】

クロム系材料膜をドライエッチングする際には、反応性ガスとして塩素や酸素を添加したプラズマが利用される。このようなエッチング反応は、通常、気相-固相反応であるが、この反応が進むためには、先ず気体元素（ガス物質）が固体表面に吸着し、その後、プラズマのエネルギーで励起された固体元素が吸着ガス物質と反応するというプロセスが考えられる。

【0052】

このとき、固体表面に極薄い液相が介在すると、気体元素がこの液相に吸収されるため、実質上、吸着ガス量が増えたのと同様の振舞が期待できる。つまり、ドライエッチング時のプラズマによって加熱されることで液相を形成する物質は、クロム系材料膜のドライエッチング速度を向上させることが期待できる。

10

【0053】

ここで、プラズマ温度は非常に高いが密度そのものは極めて低いため、ドライエッチング対象物の極表層のみが加熱される。その結果、ドライエッチング対象物の表面から深部に向かって急激に低下する温度プロファイルが形成されると考えられる。このような温度プロファイルでは、ドライエッチング対象物の表面に形成される液相は、その液相形成温度が低いほど深く（厚く）なると考えられる。つまり、液相形成温度が低いほど、より深部まで液相が形成されて反応が効率的に起こると考えられる。

【0054】

本発明に係るクロム系材料膜において、上述の添加元素の含有量（濃度）は、0.01～20原子%であることが好ましく、0.5～20原子%であることがより好ましい。特に、添加元素がスズである場合には、濃度範囲は0.5～20原子%であることが好ましく、1～20原子%であることがより好ましい。

20

【0055】

なお、クロム系材料膜の全体に渡って上記濃度範囲にある必要は必ずしもなく、クロム系材料膜の厚み方向に、上記濃度範囲で元素添加されている領域を有していればよい。また、エッチング速度向上によりドライエッチング時のレジストの膜減りを低減させてパターンニング精度を高めるためには、このような厚み方向の領域は、クロム系材料膜の全体の膜厚の50%以上の厚みを有していればよい。さらに、クロム系材料膜において、上述の添加元素の含有量（濃度）は、クロム系材料膜中のクロムに対する範囲として0.01～30原子%であることが好ましく、0.01～20原子%であることがより好ましい。

30

【0056】

クロム系材料膜中の上述の添加元素の含有量（濃度）が0.01～20原子%である場合には、当該元素添加を行わないクロム系材料膜（クロム金属膜）と略同等の化学的特性ならびに光学的特性が得られる。そのため、従来設計によるクロム系材料膜と同等の諸特性を担保しながら、塩素系ドライエッチング時のエッチング速度を向上させることが可能となる。なお、添加元素の含有量（濃度）が0.01原子%未満となると、塩素系ドライエッチング時のエッチング速度向上効果の発現が不十分になる可能性がある。

【0057】

添加元素は、クロム系材料膜中に均一に分布している必要はなく、厚み方向（深さ方向）に濃度変化を有するプロファイルをもっていてよい。さらに、本発明のクロム系材料膜は、単一組成の膜である必要はなく、組成が異なる複数の膜を積層させた構造のもでもよい。

40

【0058】

例えば、上記濃度範囲で上述の元素が添加されたクロム系材料膜と、係る元素を含有しないクロム系材料膜を積層させた複合膜としてもよい。このような積層構造のクロム系材料膜において、例えば、下層を、クロムとの混合系が、液相となる温度が400以下である元素が添加されているクロム系材料膜とし、上層を、係る元素を含有しないクロム系材料膜とすれば、下層のドライエッチング速度のみを向上させることができる。

50

【0059】

このような構成をフォトマスクブランクに設けられる遮光性膜に適用して、遮光性膜を反射防止層と遮光層の積層構造とし、反射防止層と遮光層の少なくとも一方は、クロムとの混合系が、液相となる温度が400以下である元素がクロムに対して0.01原子%以上20原子%以下で添加されている領域を有している構成とする等の態様があり得る。

【0060】

例えば添加元素がスズである場合に、遮光性膜を反射防止層と遮光層の積層構造とし、反射防止層と該遮光層の少なくとも一方において、スズを0.5原子%以上含有している領域を有している構成とする等の態様があり得る。

【0061】

本発明のクロム系材料膜には、他にも、種々のバリエーションがあり得る。クロムとの混合系が、液相となる温度が400以下である元素が添加されているクロム系材料膜を複数積層させ、これらのクロム系材料膜中に含有される上記元素の濃度がそれぞれ異なるようにしてもよい。

【0062】

本発明のフォトマスクブランクで用いられるクロム系材料膜は、塩素系ドライエッチングの速度(RC1)とフッ素系ドライエッチングの速度(RF)との比(RC1/RF)が、液相となる温度が400以下である前記元素が添加されていないクロム系材料膜と比較して大きいことが好ましい。

【0063】

例えば、上記エッチング速度の比(RC1/RF)は、1以上であることが好ましい。ここで、エッチング速度比は、それぞれの条件でのエッチングにおけるクリアタイムの逆数で表される。従って、クリアタイムが短いほどエッチング速度は速く(大きく)なる。このようなエッチング特性のクロム系材料膜とすると、エッチングストップ膜やエッチングマスク膜(ハードマスク膜)としての利用に適する特性が得られる。

【0064】

本発明のクロム系材料膜は、公知の成膜方法により得ることができるが、DCスパッタリングやRFスパッタリング等のスパッタリング法によれば、最も容易に均質性に優れた膜を得ることができる。

【0065】

本発明のクロム系材料膜をスパッタリング成膜する際には、ターゲットに予め添加元素を含有させたものを用いてもよいが、クロムターゲットと添加元素を含有するターゲットを同時にスパッタリングするコスパッタリングするようにしてもよい。また、単一のターゲット中にクロム領域と添加元素含有領域を有するターゲット(複合ターゲット)を用いることとしてもよい。更には、上記複合ターゲットとクロムターゲットを用いてコスパッタリングを行うようにしてもよい。なお、添加元素の濃度をクロム系材料膜の厚み方向で変化させる目的には、コスパッタリングが好ましい。

【0066】

なお、スパッタリングターゲット中に添加元素を含有させる際には、金属として添加してもよく、酸化物や窒化物のような化合物の形態で添加してもよい。

【0067】

複数のターゲットを用いてコスパッタリングを行う際には、それぞれのターゲットの面積比のみならず、各ターゲットに印加する電力を制御することによりクロム系材料膜中の元素添加量(濃度)を調整することもできる。

【0068】

本発明のクロム系材料膜を成膜する際のスパッタリングガスは、膜組成に応じて適宜選択される。例えば、クロム系材料膜が軽元素を含まない場合には、アルゴンガスのみを用いればよい。また、軽元素を含有するクロム系材料膜を成膜する場合には、窒素ガス、酸化窒素ガス、酸素ガス、酸化炭素ガス、炭化水素ガス等の反応性ガスの1種類以上、あるいはそれらの反応性ガスとアルゴン等の不活性ガスとの混合ガス中で反応性スパッタリン

10

20

30

40

50

グを行えばよい（例えば、特開平7-140635号公報（特許文献5）を参照）。

【0069】

スパッタリング時のガス流量は適宜調整される。流量を成膜中一定としてもよいし、酸素量や窒素量を膜の厚み方向に変化させたいときは、目的とする組成に応じて変化させてもよい。

【0070】

単一のターゲット中にクロム領域と添加元素含有領域を有するターゲット（複合ターゲット）を用いて成膜を行うと、クロム系材料膜の厚さ方向で、添加元素の濃度が不均一になる場合がある。例えば、添加元素がインジウムの場合、クロム系材料膜中のインジウム濃度は、膜表面近傍で高く膜内部では低くなる場合がある。

10

【0071】

図1は、クロムとインジウムの複合ターゲットを用いた成膜により得られたクロム系材料膜のインジウムの分布をESCA（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis）により調べた結果の一例である。なお、縦軸はインジウムのクロムに対する組成比である。

【0072】

このクロム系材料膜は、クロムとインジウムの複合ターゲットを用いた成膜により得られた厚みが10nmの膜であるが、膜内部のインジウム濃度はクロムに対する組成比で0.01以下であるが、概ね全体膜厚の1/6程度に相当する表面領域におけるインジウム濃度は顕著に高くなっている。

20

【0073】

従って、本発明のクロム系材料膜をスパッタリング成膜する場合には、このような傾向を考慮した上で膜設計および成膜条件設定を行う必要がある。

【0074】

クロム系材料膜は、従来より、フォトマスクブランクを構成する遮光性膜（特許文献1や2）やエッチングマスク膜（特許文献6：特開2007-241060号公報）あるいはエッチングストッパ膜（特許文献7：特開2007-241065号公報）等として用いられてきた。

【0075】

本発明のクロム系材料膜をこのような遮光性膜やエッチングマスク膜あるいはエッチングストッパ膜等として用いることとすれば、従来のクロム系材料膜と同等の特性を備えた上で、かつ、ドライエッチング速度を向上させることができる。このため、クロム系材料膜に特別な設計変更を行うことなく、当該クロム系材料膜のパターニングの精度を向上させることができる。

30

【0076】

上述したとおり、スズが添加されたクロム系材料膜を遮光性膜として用いる場合、当該遮光性膜の厚みの全体においてスズ含有量を0.5原子%以上としてもよいが、遮光性膜を反射防止層と遮光層の積層構造とし、反射防止層のみをスズ含有量が0.5原子%以上である膜としたり、逆に、遮光層のみをスズ含有量が0.5原子%以上である膜とする等の態様も可能である。

40

【0077】

なお、本発明のクロム系材料膜により得られる効果をより顕著なものとするためには、スズの含有量は3原子%以上がより好ましく、5原子%以上がさらに好ましい。スズの場合には、他の添加元素とは異なり、含有量の上限には本来的には制約はない。しかし、過剰にスズを含有させてしまうと光学特性等が大きく変化してしまうおそれがあるため、30原子%以下とすることが好ましく、特別な理由がない限り、他の添加元素と同様の20原子%以下とすることが望ましい。

【0078】

なお、本発明のクロム系材料膜をフォトマスクブランクを構成する遮光性膜として用いる場合、従来のクロム系材料膜と同様に、所望の光学的機能や化学的機能を担保するべく

50

、必要に応じて、酸素や窒素、更には炭素や水素等の軽元素が適宜添加される。

【0079】

上述のとおり、発明で用いられるクロム系材料(母材)としては、クロム金属のほか、クロム酸化物、クロム窒化物、クロム炭化物、クロム酸化窒化物、クロム酸化炭化物、クロム窒化炭化物、クロム酸化窒化炭化物などを例示することができ、これらの母材中に上述の元素を含有させる。

【0080】

本発明のクロム系材料膜を反射防止層あるいは遮光層として用いる際には、クロム系材料がクロム酸化窒化物である場合には、クロムと上記添加元素の合計が30~95原子%であることが好ましく、特に30~85原子%であることが好ましい。また、酸素の含有量は0~60原子%であることが好ましく、特に5~50原子%であることが好ましい。さらに、窒素の含有量は0~30原子%であることが好ましく、特に3~30原子%であることが好ましい。なお、酸素と窒素の合計の含有率は5~60原子%であることが好ましい。酸素を含有させると、ドライエッチング速度を向上させる効果大きい。

10

【0081】

また、本発明のクロム系材料膜を反射防止層として用いる際のクロム系材料がクロム酸化窒化炭化物である場合には、クロムと上記添加元素の合計が30~95原子%であることが好ましく、特に30~85原子%であることが好ましい。また、酸素の含有量は0~60原子%であることが好ましく、特に5~50原子%であることが好ましい。また、窒素の含有量は0~30原子%であることが好ましく、特に3~30原子%であることが好ましい。さらに、炭素の含有量は1~30原子%であることが好ましい。なお、酸素と窒素の合計の含有率は5~60原子%であることが好ましい。

20

【0082】

また、本発明のクロム系材料膜を遮光層として用いる際のクロム系材料がクロム酸化炭化物である場合には、クロムと上記添加元素の合計が20~95原子%であることが好ましく、特に30~85原子%であることが好ましい。また、酸素の含有量は0~60原子%であることが好ましく、特に5~50原子%であることが好ましい。また、窒素の含有量は0~30原子%であることが好ましく、特に3~30原子%であることが好ましい。さらに、炭素の含有量は1~30原子%であることが好ましい。なお、酸素と窒素の合計の含有率は5~60原子%であることが好ましい。

30

【0083】

本発明のクロム系材料膜をフォトマスクブランクの微細加工用のハードマスク膜として用いる場合の好ましいクロム系材料としては、クロム金属の他、クロムと酸素、窒素及び炭素から選ばれる1種以上の軽元素を含有するクロム化合物を例示することができる。このようなクロム化合物としては、クロム酸化物、クロム窒化物、クロム酸化窒化物、クロム酸化炭化物、クロム窒化炭化物、クロム酸化窒化炭化物を挙げることができる。

【0084】

このようなクロム系材料は、クロムと上記添加元素の合計が50原子%以上であると、フッ素系ドライエッチング時の耐性が高く、ケイ素系材料に対する十分なエッチング選択性を得ることができる。より好ましくは、クロムと上記添加元素の合計は60原子%以上である。

40

【0085】

高いエッチング選択性を得るためには、クロム系材料は、クロムと上記添加元素の合計が50原子%以上100原子%以下であることが好ましく、特に60原子%以上100原子%以下であることが好ましい。また、酸素の含有量は0原子%以上50原子%以下であることが好ましく、特に0原子%以上40原子%以下であることが好ましい、また、窒素の含有量は0原子%以上50原子%以下であることが好ましく、特に0原子%以上40原子%以下であることが好ましい。さらに、炭素の含有量は0原子%以上20原子%以下であることが好ましく、特に0原子%以上10原子%以下であることが好ましい。このような含有量とすることで、エッチングマスク膜として用いた際のエッチング選択性を十分に

50

高めることができる。

【0086】

また、上述したクロム系材料膜の上に良好なレジストパターンを形成するためには、酸素および/または窒素が5原子%以上含まれることが好ましい。

【0087】

更に、50nm以下のレジストパターンを形成するためのフォトマスク製造用のフォトマスクブランクに形成されるエッチングマスク膜として上述したクロム系材料膜を用いる場合には、膜厚は1~20nmであることが好ましく、特に1~10nmであることが好ましい。

【0088】

本発明のクロム系材料膜をフォトマスクブランクのエッチングストッパ膜として用いる場合、上述のエッチングマスク膜と同様な材料を選択することができる。

【0089】

また、そのような材料のエッチングストッパ膜の厚みを1~30nmとすると、エッチングマスク膜の加工において粗密依存性の問題を発生させることなく、良好なエッチングマスク効果を得ることができ、エッチングマスク膜の下方に設けられた膜や透明基板のエッチング加工精度を上げることができる。エッチングストッパ膜の厚みを2~20nmとすると、更に良好なエッチングマスク効果を得ることができる。

【0090】

本発明のクロム系材料膜は、従来のクロム系材料膜と同様に、酸素を含有する塩素系のガスによりドライエッチングすることができ、同一条件下において、従来のクロム系材料膜に比較して優位に高いエッチング速度を示す。ドライエッチングは、例えば、塩素ガスと酸素ガスの混合比(Cl₂ガス:O₂ガス)を体積流量比で1:2~20:1とし、必要に応じてヘリウムなどの不活性ガスを混合したガスを用いて行うことができる。

【0091】

本発明のフォトマスクブランクを用い、クロム系材料膜を少なくとも塩素と酸素を含む混合ガスによりパターンニングすることで、パターンニング精度の高いフォトマスクを製造することができる。

【実施例】

【0092】

[実施例1、実施例2、および比較例1]

本実施例では、一辺が152mmで厚みが6mmの矩形の石英基板上に、単一のターゲット中にクロム領域とインジウム領域を有する複合ターゲットを用いたDCスパッタ法にて、Inの濃度の異なる2種類のCrN膜(Cr:N=9:1)を厚み10nmで成膜した(実施例1および実施例2)。

【0093】

CrN膜中のインジウム含有量は、ターゲット中のクロム領域とインジウム領域の面積比が異なる2種の複合ターゲットを用いることにより調整した。なお、スパッタリングガスは、アルゴンガスと窒素ガスの混合ガスである。

【0094】

また、比較のために、Crターゲットを用いて、Inを含有していないCrN膜も成膜した(比較例1)。

【0095】

上述した3種類のCrN膜サンプルはそれぞれ複数個作製した。クロムに対するインジウムの組成比の分析は飛行時間型二次イオン質量分析装置(アルバック・ファイ社製TRIFT III)を用いて測定した。

【0096】

なお、インジウムを高濃度に含有する別試料に対し、膜厚方向のIn量分布測定をESCA(JEOL製JPS-9000MC)にて行ったところ、上述したとおり、図1に示したような、表面でのInの偏析と、Inの深さ方向のプロファイルを観察できた。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 7 】

これらの試料につき、10 nm膜厚のCrN膜のドライエッチング速度（クリアタイム）を比較した。

【 0 0 9 8 】

図2は、このときの塩素系ドライエッチングに用いた装置の構成の概略を説明するための図で、この図中、符号1はチャンバ、2は対向電極、3は誘導放電プラズマ（ICP）発生用高周波発信器、4はアンテナコイル、5は試料、6は平面電極、7はRIE用高周波発信器、8は排気口、9はガス導入口、である。なお、図2に示した構成の装置は、フッ素系ドライエッチングにも用いられる。

【 0 0 9 9 】

なお、エッチングは、チャンバ内圧力を6 mTorrとし、エッチングガスとしてCl₂（185 sccm）、O₂（55 sccm）、He（9.25 sccm）を供給し、RIE高周波発信器への印加電圧が700 V（パルス）で、ICP発生用高周波発信器への電力供給が400 W（連続放電）の条件で行った。

【 0 1 0 0 】

表1は、上述の条件で塩素系ドライエッチングを行った際の実施例1及び2の各試料のクリアタイムを試料の反射率測定から求め、比較例の試料のクリアタイム値を1として、比較した結果である。

【 0 1 0 1 】

【表1】

試料	In濃度（原子%）		クリアタイム（相対値）
	表面	基板面側	
実施例1	0.24%	0.02%	0.88
実施例2	4.60%	0.29%	0.86
比較例1	0.00%	0.00%	1

【 0 1 0 2 】

上記の比較結果から明らかとなっており、CrN膜中にインジウムを含有する実施例1および実施例2の試料では何れも、Inを含有していない比較例の試料（比較例1）に比べ、塩素系ドライエッチング時のエッチング速度が向上している。

【 0 1 0 3 】

[実施例3、実施例4、および比較例2]

本実施例では、一辺が152 mmで厚みが6 mmの矩形の石英基板上に、クロムターゲットとスズターゲットを別個に設けたコスパッタリングによるDCスパッタ法にて、スズの濃度の異なる2種類のCrON膜を、厚み44 nmで成膜した（実施例3および実施例4）。

【 0 1 0 4 】

CrON膜中のスズ含有量は、クロムターゲットとスズターゲットの印加電力比を調整することにより調整した。なお、スパッタリングガスは、アルゴンガスと酸素ガス、窒素ガスの混合ガスでその比はアルゴンガス：窒素ガス：酸素ガス = 5 : 6 : 3 である。

【 0 1 0 5 】

また、比較のために、Crターゲットを用いて、Snを含有していないCrON膜も上記と同様に成膜した（比較例2）。比較例2においてCrとOとNの組成比は、Cr : O : N = 5 : 3 : 2 であった。なお、比較例2および、実施例3、4においてCrとSnの組成量（原子%）の合計はほぼ同じであった。

【 0 1 0 6 】

上述した3種類の無機材料膜の試料はそれぞれ複数個作製した。無機材料膜の組成分析

10

20

30

40

50

は E S C A (JEOL 製 JPS-9000MC) を用いて測定した。

【 0 1 0 7 】

これらの各試料につき、44nm膜厚の無機材料膜の塩素系ドライエッチング速度(クリアタイム)を比較した。

【 0 1 0 8 】

塩素系ドライエッチングに用いた装置の構成は実施例1および2と同様である。

【 0 1 0 9 】

エッチングは、チャンバ内圧力を6mTorrとし、エッチングガスとしてCl₂(185sccm)、O₂(55sccm)、He(9.25sccm)を供給し、RIE高周波発信器への印加電圧が700V(パルス)で、ICP発生用高周波発信器への電力供給が400W(連続放電)の条件で行った。

10

【 0 1 1 0 】

表2は、上述の条件で塩素系ドライエッチングを行った際の実施例3及び実施例4の各試料のクリアタイムを試料の反射率測定から求め、比較例2の試料のクリアタイム値を1として、比較した結果である。

【 0 1 1 1 】

【表2】

試料	Sn含有量(原子%)	クリアタイム(相対値)
実施例3	7.7%	0.63
実施例4	4.5%	0.85
比較例2	0.0%	1

20

【 0 1 1 2 】

上記の比較結果から明らかなどおり、CrON膜中にスズを含有する実施例3および4の試料では何れも、Snを含有していない試料(比較例2)に比べて、塩素系ドライエッチング時のエッチング速度が向上している。

【 0 1 1 3 】

また、これらの試料につき、44nm膜厚のCrON膜のフッ素系ドライエッチング速度(クリアタイム)を比較した。

30

【 0 1 1 4 】

なお、エッチングは、チャンバ内圧力を5mTorrとし、エッチングガスとしてSF₆(18sccm)、O₂(45sccm)、を供給し、RIE高周波発信器への印加電圧が54W(連続放電)で、ICP発生用高周波発信器への電力供給が325W(連続放電)の条件で行った。

【 0 1 1 5 】

表3は、上述の条件でフッ素系ドライエッチングを行った際の実施例1及び2の各試料のクリアタイムを試料の反射率測定から求め、塩素系ドライエッチングのクリアタイム(TCL)に対するフッ素系ドライエッチングのクリアタイム(TF)の比(AT=TF/TCL)を比較した結果である。

40

【 0 1 1 6 】

エッチング速度の比とクリアタイムの比は逆比例し、塩素系ドライエッチングのエッチング速度(RCL)に対するフッ素系ドライエッチングのエッチング速度(RF)の比(AE=RF/RCL)は、AT=1/AEの関係にある。

【 0 1 1 7 】

【表 3】

試料	Sn含有量 (原子%)	クリアタイムの比 (T_F/T_{CL})
実施例 3	7.7%	13.6
実施例 4	4.5%	11.1
比較例 2	0.0%	10.3

10

【0118】

上記の比較結果から明らかとなり、CrON膜中にスズを含有する実施例3および4の試料では何れも、Snを含有していない試料(比較例2)に比べて、塩素系ドライエッチングのクリアタイムに対するフッ素系ドライエッチングのクリアタイムの比が大きくなる。つまり、塩素系ドライエッチングとフッ素系ドライエッチングのエッチング速度差が大きくなり、ハードマスクとしての性能が向上している。

【0119】

上述したように、本発明に係る無機材料膜は、クロム系材料にスズを含有しているため、従来のスズを含有量しない無機膜に比較して、塩素系ドライエッチング時のエッチング速度が向上する。

20

【0120】

このため、本発明の無機材料膜を遮光性膜やエッチングマスク膜あるいはエッチングストップ膜等として用いることとすれば、従来の無機材料膜と同等の特性を備え、しかも、ドライエッチング速度を向上させることができる。その結果、無機材料膜に特別な設計変更を加えることなく、当該無機材料膜のパターニング精度を向上させることができる。

【0121】

このような無機材料膜を備えたフォトマスクブランクを用い、当該無機材料膜を塩素系ドライエッチングすることで、フォトレジストへのダメージを軽減して微細なパターニングを行うことが可能となり、パターン精度の高いフォトマスクの製造が可能となる。

30

【0122】

[比較例3、比較例4、および比較例5]

本比較例では、一辺が152mmで厚みが6mmの矩形の石英基板上に、クロムターゲットとスズターゲットを別個に設けたコスパッタリングによるDCスパッタ法にて、Ni, Zn Cuを約3原子%含有するCrON膜を、厚み44nmで、実施例3および実施例4と同様に成膜した。

【0123】

CrON膜中のNi, Zn Cu含有量は、クロムターゲットとNi, Zn Cuターゲットの印加電力を調整することにより調整した。なお、スパッタリングガスは、アルゴンガスと酸素ガス、窒素ガスの混合ガスである。

40

【0124】

上述した3種類の無機材料膜の試料はそれぞれ複数個作製した。無機材料膜の組成分析はESCA(JEOL製JPS-9000MC)を用いて測定した。

【0125】

これらの各試料につき、44nm膜厚の無機材料膜の塩素系ドライエッチング速度(クリアタイム)を比較した。

【0126】

塩素系ドライエッチングに用いた装置の構成はこれまでの実施例と同様である。

【0127】

50

エッチングは、チャンバ内圧力を6 mTorrとし、エッチングガスとしてCl₂ (185 sccm)、O₂ (55 sccm)、He (9.25 sccm)を供給し、RIE高周波発信器への印加電圧が700V (パルス)で、ICP発生用高周波発信器への電力供給が400W (連続放電)の条件で行った。

【0128】

表4は、上述の条件で塩素系ドライエッチングを行った際の比較例3～5の各試料のクリアタイムを試料の反射率測定から求め、比較例2の試料のクリアタイム値を1として、比較した結果である。

【0129】

【表4】

試料	添加元素	クリアタイム
比較例3	Ni	エッチングされず
比較例4	Zn	4.2
比較例5	Cu	エッチングされず

10

【0130】

以上説明したように、本発明に係るクロム系材料膜には、クロムとの混合系において、液相となる温度が400以下となる元素が添加されている。このため、従来のクロム系材料膜に比較して、塩素と酸素を同時に含む塩素系ドライエッチング時のエッチング速度が向上する。

20

【0131】

そして、このようなクロム系材料膜をフォトマスクブランクが備える光学膜 (遮光性膜、エッチングマスク膜、エッチングストッパ膜など)として用いることとすれば、特別な膜設計に拠らず、従来のクロム系材料膜の光学特性等を維持したまま塩素系ドライエッチングの速度を高めることができ、パターンングの精度が向上する。

【産業上の利用可能性】

30

【0132】

本発明は、クロム系材料からなる膜の設計自由度を担保しつつ当該膜のドライエッチング速度を高め得る新規な技術を提供する。

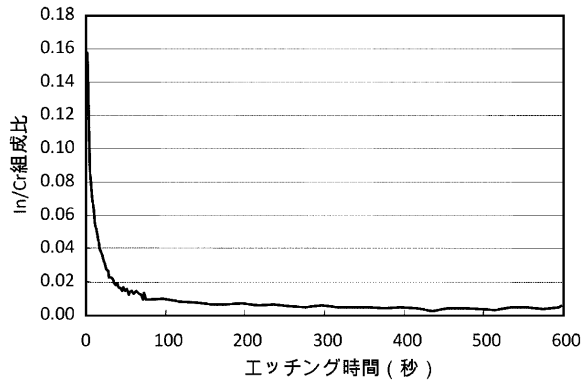
【符号の説明】

【0133】

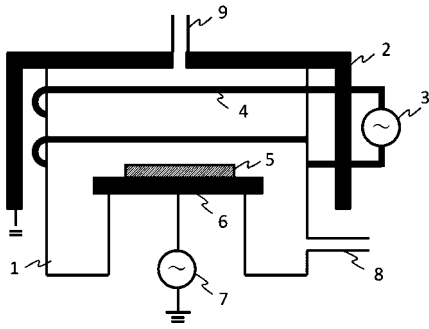
- 1 チャンバ
- 2 対向電極
- 3 ICP発生用高周波発信器
- 4 アンテナコイル
- 5 試料
- 6 平面電極
- 7 RIE用高周波発信器
- 8 排気口
- 9 ガス導入口

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 深谷 創一
新潟県上越市頸城区西福島28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 稲月 判臣
新潟県上越市頸城区西福島28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
- (72)発明者 山本 恒雄
新潟県上越市頸城区西福島28-1 信越化学工業株式会社 直江津工場内
- (72)発明者 中川 秀夫
新潟県上越市頸城区西福島28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 佐藤 海

- (56)参考文献 特開昭63-058446(JP,A)
特開2009-092823(JP,A)
特開平05-257264(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 1/00-1/92