



(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 060 677.7**

(22) Anmeldetag: **28.12.2009**

(43) Offenlegungstag: **19.08.2010**

(51) Int Cl.⁸: **G03F 1/00** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2008-335663 29.12.2008 JP

(71) Anmelder:
HOYA Corp., Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

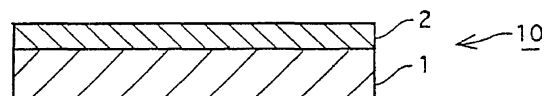
(72) Erfinder:
**Suzuki, Toshiyuki, Tokyo, JP; Hashimoto,
Masahiro, Tokyo, JP; Ono, Kazunori, Tokyo, JP;
Ohkubo, Ryo, Tokyo, JP; Sakai, Kazuya, Toyko, JP**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Fertigungsverfahren für Photomaskenrohling und Fertigungsverfahren für Photomaske**

(57) Zusammenfassung: Ein Dünnsfilm, der aus einem Material besteht, das ein Metall und Silicium enthält, wird auf einem lichtdurchlässigen Substrat ausgebildet. Dann wird eine Vorbehandlung zur Modifikation einer Hauptfläche des Dünnsfilms durchgeführt, so dass bei kumulativer Einstrahlung von Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm auf eine Dünnsfilmstruktur einer durch Strukturieren des Dünnsfilms zu erzeugenden Photomaske die Übertragungscharakteristik der Dünnsfilmstruktur sich nicht mehr als in einem vorgegebenen Grad ändert. Diese Behandlung wird beispielsweise durch Ausführen einer Wärmebehandlung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei 450°C bis 900°C durchgeführt.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Fertigungsverfahren für einen Photomaskenrohling und eine Photomaske und insbesondere ein Fertigungsverfahren für einen Photomaskenrohling zur Verwendung bei der Fertigung einer Photomaske, die auf geeignete Weise in einer Belichtungsvorrichtung verwendet wird, die Belichtungslicht mit einer kurzen Wellenlänge von höchstens 200 nm nutzt, und ein Fertigungsverfahren für eine solche Photomaske.

[0002] Im allgemeinen erfolgt die Ausbildung von Feinstrukturen bei der Herstellung eines Halbleiterbauelements durch Photolithographie. Normalerweise werden für diese Ausbildung von Feinstrukturen Substrate benutzt, die als Photomasken bezeichnet werden. Die Photomaske weist im allgemeinen ein lichtdurchlässiges Glassubstrat mit einer darauf aufgebracht Feinstruktur auf, die aus einem Metallschichtfilm oder dergleichen besteht. Die Photolithographie wird auch bei der Fertigung der Photomaske angewandt.

[0003] Bei der Fertigung einer Photomaske durch Photolithographie wird ein Photomaskenrohling mit einem Dünnschichtfilm (z. B. einem lichtabschirmenden Film) zur Ausbildung einer Übertragungsstruktur (Maskenstruktur) auf einem lichtdurchlässigen Substrat, wie z. B. einem Glassubstrat, genutzt. Die Fertigung der Photomaske unter Verwendung des Photomaskenrohlings beinhaltet ein Belichtungsverfahren zum Schreiben einer erforderlichen Struktur auf eine auf dem Photomaskenrohling ausgebildete Resistenschicht, ein Entwicklungsverfahren zum Entwickeln der Resistenschicht, um in Übereinstimmung mit der geschriebenen Struktur eine Resiststruktur auszubilden, ein Ätzverfahren zum Ätzen des Dünnschichtfilms entlang der Resiststruktur und ein Verfahren zum Ablösen und Entfernen der übrigen Resiststruktur. Bei dem Entwicklungsverfahren wird nach dem Schreiben der erforderlichen Struktur auf die auf dem Photomaskenrohling ausgebildete Resistenschicht ein Entwickler zugeführt, um einen in dem Entwickler löslichen Teil der Resistenschicht zu lösen und dadurch die Resiststruktur zu bilden. Bei dem Ätzverfahren wird unter Verwendung der Resiststruktur als Maske ein belichteter Teil des Dünnschichtfilms, wo die Resiststruktur nicht ausgebildet ist, durch Trockenätzen oder Naßätzen gelöst und dadurch eine erforderliche Maskenstruktur auf dem lichtdurchlässigen Substrat ausgebildet. Auf diese Weise wird die Photomaske hergestellt.

[0004] Zur Miniaturisierung einer Struktur eines Halbleiterbauelements müssen außer der Miniaturisierung der Maskenstruktur der Photomaske die Wellenlängen von Belichtungslicht zur Verwendung in der Photolithographie verkürzt werden. In den letzten Jahren ist die Wellenlänge von Belichtungslicht zur

Verwendung bei der Fertigung eines Halbleiterbauelements von KrF-Excimerlaserlicht (Wellenlänge: 248 nm) auf ArF-Excimerlaserlicht (Wellenlänge: 193 nm) verkürzt worden.

[0005] Als Photomaskentyp ist außer einer herkömmlichen Binärmaske mit einer lichtabschirmenden Filmstruktur aus einem Material auf Chrombasis auf einem lichtdurchlässigen Substrat eine Halbton-Phasenverschiebungsmaske bekannt. Diese Halbton-Phasenverschiebungsmaske ist so konfiguriert, daß sie einen halbdurchlässigen Film auf einem lichtundurchlässigen Substrat aufweist. Dieser halbdurchlässige Film besteht beispielsweise aus einem Material, das eine Molybdänsilicidverbindung enthält, und ist daran angepaßt, Licht mit einer Intensität durchzulassen, die nicht wesentlich zur Belichtung beiträgt (z. B. 1% bis 20% bezüglich einer Belichtungswellenlänge), und eine vorgegebene Phasendifferenz zu erzeugen. Durch die Verwendung von halbdurchlässigen Abschnitten, die durch Strukturieren des halbdurchlässigen Films ausgebildet werden, und von lichtdurchlässigen Abschnitten, die ohne halbdurchlässigen Film ausgebildet und so angepaßt sind, daß sie Licht mit einer Intensität durchlassen, die wesentlich zur Belichtung beiträgt, bewirkt die Halbton-Phasenverschiebungsmaske, daß die Phase des durch die halbdurchlässigen Abschnitte durchgelassenen Lichts bezüglich der Phase des durch die lichtdurchlässigen Abschnitte durchgelassenen Lichts praktisch umgekehrt wird, so daß die Lichtanteile, die nahe den Grenzen zwischen den halbdurchlässigen Abschnitten und den lichtdurchlässigen Abschnitten durchgelassen und durch Beugung in die Bereiche der anderen Abschnitte abgelenkt worden sind, einander auslöschen. Dadurch wird die Lichtintensität an den Grenzen nahezu gleich null, wodurch der Kontrast, d. h. die Auflösung, an den Grenzen verbessert wird.

[0006] In den letzten Jahren sind auch Binärmasken und dergleichen für ArF-Excimerlaserlicht mit einem Material herausgekommen, das eine Molybdänsilicidverbindung als lichtabschirmenden Film enthält.

[0007] Im Anschluß an die Verkürzung der Belichtungslichtwellenlänge ist jedoch der Güteverlust der Maske durch wiederholte Verwendung einer Photomaske bedeutend geworden. Besonders im Fall einer Phasenverschiebungsmaske tritt ein Phänomen auf, bei dem sich durch Bestrahlen mit ArF-Excimerlaserlicht (Wellenlänge: 193 nm) die Lichtdurchlässigkeit und die Phasendifferenz verändern und sich ferner die Linienbreite verändert (zunimmt). Im Fall der Phasenverschiebungsmaske sind derartige Veränderungen der Lichtdurchlässigkeit und der Phasendifferenz schwerwiegende Probleme, welche die Funktionsfähigkeit der Maske beeinflussen. Wenn die Änderung der Lichtdurchlässigkeit groß wird, verschlechtert sich die Übertragungsgenauigkeit, wäh-

rend es bei großer Änderung der Phasendifferenz schwierig ist, den Phasenverschiebungseffekt an den Strukturgrenzen zu erzielen, so daß sich der Kontrast an den Strukturgrenzen verringert und daher die Auflösung erheblich vermindert wird. Ferner verschlechtert die Veränderung der Linienbreite die Genauigkeit der kritischen Abmessungen (CD) der Photomaske und verschlechtert schließlich die Genauigkeit der kritischen Abmessungen (CD) eines Wafers mit darauf übertragener Struktur.

[0008] Gemäß der Untersuchung des Erfinders wird angenommen, daß das Problem des Maskengüteverlusts durch wiederholte Verwendung der Photomaske den folgenden Hintergrund hat. Herkömmlicherweise wird zum Beispiel bei Entstehung einer Verunreinigung der Waferoberfläche eine Reinigung ausgeführt, um die Verunreinigung zu entfernen, aber ein Filmverlust (Auflösung) infolge der Reinigung kann nicht vermieden werden, und daher bestimmt, grob geschätzt, die Anzahl der Reinigungen die Lebensdauer der Maske. Da sich jedoch die Anzahl der Reinigungen in den letzten Jahren wegen einer Verbesserung der Verunreinigung vermindert hat, wird die Periode der wiederholten Verwendung einer Photomaske verlängert, und folglich wird die Belichtungszeit entsprechend verlängert, und daher ist ein Problem der Lichtbeständigkeit besonders gegen kurzwelliges Licht, wie z. B. ArF-Excimerlaserlicht, von neuem aktuell geworden.

[0009] Außerdem wird zur Verbesserung der Lichtbeständigkeit eines halbdurchlässigen Films herkömmlicherweise zum Beispiel ein hauptsächlich aus Metall und Silicium bestehender halbdurchlässiger Film (Phasenverschiebungsfilm) in der Atmosphäre oder einer Sauerstoffatmosphäre 90 bis 150 Minuten bei 250 bis 350°C wärmebehandelt (siehe JP-A-2002-156742), oder auf einem hauptsächlich aus Metall und Silicium bestehenden halbdurchlässigen Film (Phasenverschiebungsfilm) wird eine hauptsächlich aus Metall und Silicium bestehende Deckschicht ausgebildet (siehe JP-A-2002-258455). Im Verlauf der Wellenlängenverkürzung von Belichtungslicht in den letzten Jahren ist jedoch eine weitere Verbesserung der Lichtbeständigkeit eines Films gegen Belichtungslicht erforderlich geworden.

[0010] Da ferner die Fertigungskosten für Photomasken im Anschluß an die Strukturminiaturisierung erheblich gestiegen sind, besteht ein steigender Bedarf für eine längere Lebensdauer einer Photomaske, und auch aus dieser Sicht ist die weitere Verbesserung der Lichtbeständigkeit der Photomaske erforderlich.

[0011] Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Fertigungsverfahren für Photomaskenrohlinge und Photomasken bereitzustellen, welche die Lichtbeständigkeit eines Dünnsfilms, wie z. B. eines

halbdurchlässigen Films, gegen Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm verbessern können und dadurch die Lebensdauer einer Photomaske verbessern.

[0012] Dafür, daß der Güteverlust einer Photomaske infolge ihrer wiederholten Verwendung im Anschluß an die Verkürzung der Belichtungslichtwellenlänge beträchtliche Werte erreicht, hat der Erfinder die folgende Ursache angenommen.

[0013] Als Ergebnis der Untersuchung einer halbdurchlässigen Filmstruktur einer Phasenverschiebungsmaske, die infolge ihrer wiederholten Verwendung Veränderungen der Durchlässigkeit und der Phasendifferenz sowie einer Veränderung (Zunahme) der Linienbreite ausgesetzt ist, hat der Erfinder festgestellt, daß auf der Oberflächenschichtseite eines Films auf MoSi-Basis eine modifizierte Schicht ausgebildet wird, die Si, O und ein wenig Mo enthält, und das dies eine der Hauptursachen der Veränderungen von Durchlässigkeit, Phasendifferenz und Linienbreite ist. Für die Bildung einer solchen modifizierten Schicht wird der folgende Grund (Mechanismus) in Betracht gezogen. Das heißt, der herkömmliche gesputterte Film auf MoSi-Basis (halbdurchlässiger Film) weist strukturell Lücken auf, und selbst wenn nach der Filmbildung ein Ausheizen durchgeführt wird, ist die Strukturveränderung des Films auf MoSi-Basis gering, und daher tritt beispielsweise Sauerstoff (O_2) oder Wasser (H_2O) in der Atmosphäre, durch Reaktion von Sauerstoff (O_2) mit ArF-Excimerlaserlicht erzeugtes Ozon (O_3) oder dergleichen im Verlauf der Verwendung der Photomaske in die Lücken ein und reagiert mit Si und Mo, die den halbdurchlässigen Film bilden. Das heißt, wenn Si und Mo, die den halbdurchlässigen Film bilden, der Bestrahlung mit Belichtungslicht (besonders mit kurzwelligem Licht, wie z. B. ArF-Excimerlaserlicht) in einer solchen Umgebung ausgesetzt werden, dann werden sie in einen Übergangszustand angeregt, so daß Si oxidiert und ausgedehnt wird (weil SiO_2 ein größeres Volumen hat als Si), und Mo wird gleichfalls oxidiert, wodurch die modifizierte Schicht auf der Oberflächenschichtseite des halbdurchlässigen Films ausgebildet wird. Während die Maske infolge der wiederholten Verwendung der Photomaske kumulativ der Bestrahlung mit Belichtungslicht ausgesetzt wird, schreiten dann die Oxidation und Ausdehnung von Si weiter fort, und das oxidierte Mo diffundiert in die modifizierte Schicht, um auf ihrer Oberfläche abgeschieden und beispielsweise als MoO_3 sublimiert zu werden, und als Ergebnis nimmt die Dicke der modifizierten Schicht allmählich zu (das Besetzungsverhältnis der modifizierten Schicht in dem Film auf MoSi-Basis steigt allmählich an). Diese Erscheinung der Bildung und Vergrößerung der modifizierten Schicht wird im Fall von kurzwelligem Licht, wie z. B. Excimerlaserlicht, mit der notwendigen Energie für die Anregung von Si und Mo, d. h. der Komponen-

tenatome des halbdurchlässigen Films, in den die Oxidationsreaktionen dieser Atome auslösenden Übergangszustand signifikant beobachtet.

[0014] Ausgehend von der erläuterten Tatsache und der oben beschriebenen Betrachtung hat sich der Erfinder mit der Unterdrückung der Oxidationsrate eines Dünnsfilms, wie z. B. eines Films auf MoSi-Basis, als Maßnahme zur Unterdrückung der Bildung und Vergrößerung einer modifizierten Schicht befaßt und als Ergebnis weiter andauernder intensiver Untersuchungen die vorliegende Erfindung vollendet.

[0015] Um die oben erwähnte Aufgabe zu lösen, weist die vorliegende Erfindung konkret die nachstehend aufgeführten Aspekte auf.

[0016] (Aspekt 1) Verfahren zur Herstellung eines Photomaskenrohlings, der auf einem lichtdurchlässigen Substrat einen Dünnsfilm zur Ausbildung einer Übertragungsstruktur aufweist, wobei das Verfahren aufweist:

Ausbildung des Dünnsfilms, der aus einem Material besteht, das ein Metall und Silicium enthält, auf dem lichtdurchlässigen Substrat; und
danach Durchführen einer Behandlung, um eine Hauptfläche des ausgebildeten Dünnsfilms im Voraus so zu modifizieren, daß bei kumulativer Einstrahlung von Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm auf eine Dünnsfilmstruktur einer Photomaske, die durch Strukturieren des Dünnsfilms zu erzeugen ist, eine Übertragungscharakteristik der Dünnsfilmstruktur sich nicht mehr als in einem vorgegebenen Grad verändert.

[0017] (Aspekt 2) Verfahren gemäß Aspekt 1, wobei an einer Oberflächenschicht des Dünnsfilms durch die Behandlung eine Schicht ausgebildet wird, die Silicium und Sauerstoff enthält.

[0018] (Aspekt 3) Verfahren gemäß Aspekt 1, wobei die Behandlung eine Wärmebehandlung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei 450°C bis 900°C ist.

[0019] (Aspekt 4) Verfahren gemäß Aspekt 1, wobei die Behandlung ein Ausheizen durch Bestrahlung mit einer Blitzlichtlampe in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre mit einer Energiedichte von 5 bis 14 J/cm² ist.

[0020] (Aspekt 5) Verfahren gemäß Aspekt 1, wobei die Behandlung eine Behandlung mit Sauerstoffplasma ist.

[0021] (Aspekt 6) Verfahren gemäß Aspekt 1, wobei eine durch die Behandlung modifizierte Oberflächenschicht des Dünnsfilms eine Dicke von höchstens 10 nm aufweist.

[0022] (Aspekt 7) Verfahren zur Fertigung eines

Photomaskenrohlings, der auf einem lichtdurchlässigen Substrat einen Dünnsfilm zur Ausbildung einer Übertragungsstruktur aufweist, wobei das Verfahren aufweist:

Ausbilden des Dünnsfilms, der aus einem Material besteht, das ein Metall und Silicium enthält, auf dem lichtdurchlässigen Substrat; und
danach Ausbildung einer Schutzschicht auf dem gebildeten Dünnsfilm, so daß bei kumulativer Einstrahlung von Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm auf eine Dünnsfilmstruktur einer Photomaske, die durch Strukturieren des Dünnsfilms herzustellen ist, eine Übertragungscharakteristik der Dünnsfilmstruktur sich nicht mehr als in einem vorgegebenen Grad ändert.

[0023] (Aspekt 8) Verfahren gemäß Aspekt 7, wobei die Schutzschicht aus einem Material besteht, das Silicium und Sauerstoff enthält.

[0024] (Aspekt 9) Verfahren gemäß Aspekt 7, wobei die Schutzschicht eine Dicke von höchstens 15 nm hat.

[0025] (Aspekt 10) Verfahren gemäß Aspekt 1 oder 7, wobei der Dünnsfilm ein halbdurchlässiger Film ist, der aus einem Material besteht, das eine Übergangsmetallsilicidverbindung enthält.

[0026] (Aspekt 11) Verfahren gemäß Aspekt 10, wobei das Übergangsmetallsilicid Molybdänsilicid ist.

[0027] (Aspekt 12) Verfahren gemäß Aspekt 1 oder 7, wobei der Dünnsfilm ein lichtabschirmender Film aus einem Material ist, das eine Übergangsmetallsilicidverbindung enthält.

[0028] (Aspekt 13) Verfahren gemäß Aspekt 12, wobei das Übergangsmetallsilicid Molybdänsilicid ist.

[0029] (Aspekt 14) Verfahren zur Fertigung einer Photomaske, das einen Schritt zum Strukturieren des Dünnsfilms in dem Photomaskenrohling gemäß Aspekt 1 oder 7 durch Ätzen aufweist.

[0030] Gemäß Aspekt 1 ist es durch vorheriges Durchführen der Behandlung zur Modifikation (Veränderung der Eigenschaft) der Hauptfläche des Dünnsfilms möglich, die Oxidationsrate von Si-Atomen, die den Dünnsfilm bilden, zu unterdrücken und folglich die Bildung und Vergrößerung einer modifizierten Schicht zu unterdrücken, die herkömmlicherweise durch Si-Oxidation und Ausdehnung verursacht wird. Selbst wenn die Photomaske wiederholt mit kurzwelligem Licht, wie z. B. ArF-Excimerlaserlicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm, als Belichtungslicht eingesetzt wird, so daß das Belichtungslicht mit der Wellenlänge von höchstens 200 nm kumulativ auf die Dünnsfilmstruktur der Photomaske eingestrahlt wird, ist es daher möglich, die Verän-

derung der Übertragungscharakteristik der Dünnschichtstruktur zu unterdrücken, wie beispielsweise eine Veränderung der Durchlässigkeit, Phasendifferenz oder Linienbreite eines halbdurchlässigen Films.

[0031] Wie unter Aspekt 2 dargestellt, ist die oben erwähnte Behandlung beispielsweise eine Behandlung, um die Hauptfläche des Dünnschichtfilms im Voraus zu modifizieren und eine Schicht, die Silicium und Sauerstoff enthält, an einer Oberflächenschicht des Dünnschichtfilms zu bilden.

[0032] Der Mechanismus für die Bildung der modifizierten Schicht in dem Film auf MoSi-Basis entspricht beispielsweise der oben gegebenen Beschreibung, und in diesem Fall ist die Oxidationsrate (dx/dt) von Si durch $dx/dt = k \cdot C_o / N_o$ gegeben, wobei k ein Oxidations-Reaktionskoeffizient an einer Oxidationsgrenzfläche, C_o eine O_2/H_2O -Konzentration an einer Oxidationsgrenzfläche und N_o die Anzahl der SiO_2 -Moleküle pro Volumeneinheit ist. Daher ist es beispielsweise möglich, die Oxidationsrate von Si durch Erhöhen des Werts von N_o herabzudrücken. Dementsprechend wird durch Ausführung der Behandlung, um die Hauptfläche des Dünnschichtfilms im Voraus zu modifizieren und an der Oberflächenschicht des Dünnschichtfilms die Silicium und Sauerstoff enthaltende Schicht auszubilden, wie in Aspekt 2 dargestellt, die Anzahl der SiO_2 -Moleküle an der Oberflächenschicht des Dünnschichtfilms erhöht, um dadurch die Oxidationsrate von Si zu unterdrücken. Selbst wenn die Photomaske in einer Umgebung, die H_2O , O_2 oder O_3 enthält, mit Belichtungslicht, wie z. B. ArF-Excimerlaserlicht, bestrahlt wird, ist es dadurch möglich, die Bildung und Vergrößerung einer modifizierten Schicht, die herkömmlicherweise durch Si-Oxidation und -Ausdehnung verursacht wird, wirksam zu unterdrücken. Auch wenn die Photomaske wiederholt verwendet wird, so daß Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm kumulativ auf die Dünnschichtstruktur der Photomaske eingestrahlt wird, ist es daher möglich, die Änderung der Übertragungscharakteristik der Dünnschichtstruktur zu unterdrücken, wie z. B. eine Änderung der Lichtdurchlässigkeit, Phasendifferenz oder Linienbreite eines halbdurchlässigen Films.

[0033] Als Behandlung zur vorherigen Modifikation der Hauptfläche des Dünnschichtfilms wird z. B. vorzugsweise eine Wärmebehandlung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei $450^\circ C$ bis $900^\circ C$ ausgeführt, wie in Aspekt 3 dargestellt. Alternativ wird vorzugsweise, wie in Aspekt 4 dargestellt, ein Ausheizen durch Bestrahlung mit einer Blitzlichtlampe mit einer Energiedichte von 5 bis $14 J/cm^2$ in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ausgeführt. Alternativ wird vorzugsweise eine Sauerstoffplasmabehandlung ausgeführt, wie in Aspekt 5 dargestellt.

[0034] Die Oberflächenschicht des Dünnschichtfilms, die durch die Vorbehandlung zur Modifikation der Haupt-

fläche des Dünnschichtfilms modifiziert wird, hat vorzugsweise eine Dicke von höchstens 10 nm (Aspekt 6).

[0035] Gemäß Aspekt 7 ist es durch Ausbildung einer Schutzschicht auf dem gebildeten Dünnschichtfilm möglich, die Oxidationsrate von Si-Atomen, die den Dünnschichtfilm bilden, zu unterdrücken, und folglich die Bildung und Vergrößerung einer modifizierten Schicht zu unterdrücken, die herkömmlicherweise durch Si-Oxidation und Ausdehnung verursacht wird. Selbst wenn die Photomaske wiederholt mit kurzwelligem Licht, wie z. B. ArF-Excimerlaserlicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm, als Belichtungslicht verwendet wird, so daß das Belichtungslicht mit der Wellenlänge von höchstens 200 nm kumulativ auf die Dünnschichtstruktur der Photomaske eingestrahlt wird, ist es daher möglich, die Veränderung der Übertragungscharakteristik der Dünnschichtstruktur zu unterdrücken, wie z. B. eine Veränderung der Lichtdurchlässigkeit, Phasendifferenz oder Linienbreite eines halbdurchlässigen Films.

[0036] Wie in Aspekt 8 dargestellt, besteht die Schutzschicht vorzugsweise aus einem Material, das Silicium und Sauerstoff enthält. Durch Ausbildung einer Schutzschicht aus einem Silicium und Sauerstoff enthaltenden Material auf einem Dünnschichtfilm auf MoSi-Basis, um dadurch die oben erwähnte Anzahl von SiO_2 -Molekülen (N_o) an der Oberfläche des Dünnschichtfilms zu erhöhen, ist es beispielsweise möglich, die Oxidationsrate von Si zu unterdrücken.

[0037] In diesem Fall beträgt die Dicke der Schutzschicht vorzugsweise höchstens 15 nm (Aspekt 9).

[0038] Die vorliegende Erfindung eignet sich beispielsweise für die Fertigung eines Phasenverschiebungsmaskenrohrlings, in dem der Dünnschichtfilm ein halbdurchlässiger Film ist, der aus einem Material besteht, das eine Übergangsmetallsilicidverbindung enthält, wie in Aspekt 10 dargestellt, oder eines Binärmaskenrohrlings, in dem der Dünnschichtfilm ein lichtabschirmender Film aus einem Material ist, das eine Übergangsmetallsilicidverbindung enthält, wie in Aspekt 11 dargestellt. Insbesondere eignet sich die vorliegende Erfindung für die Fertigung eines Phasenverschiebungsmaskenrohrlings oder eines Binärmaskenrohrlings unter Verwendung eines Dünnschichtfilms aus einem Material, das eine Molybdänsilicidverbindung unter Übergangsmetallsiliciden enthält (Aspekt 12).

[0039] Durch ein Photomaskenfertigungsverfahren, das einen Schritt zur Strukturierung des Dünnschichtfilms in dem Photomaskenrohrling durch Ätzen aufweist, wie in Aspekt 13 dargestellt, erhält man eine Photomaske mit verbesserter Lichtbeständigkeit gegen kurzwelliges Belichtungslicht, wie z. B. ArF-Excimerlaserlicht, und daher mit erheblich verbesserter Maskenlebensdauer.

[0040] [Fig. 1](#) zeigt eine Schnittansicht eines Phasenverschiebungsmaskenrohlings gemäß einem Beispiel der vorliegenden Erfindung; und

[0041] [Fig. 2\(a\)](#) bis [\(e\)](#) zeigen Schnittansichten, die Fertigungsprozesse einer Phasenverschiebungsmaske unter Verwendung des Phasenverschiebungsmaskenrohlings von [Fig. 1](#) darstellen.

[0042] Nachstehend werden Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ausführlich beschrieben.

[Erste Ausführungsform]

[0043] Diese Ausführungsform ist ein Fertigungsverfahren für einen Photomaskenrohling mit einem Dünnfilm zur Ausbildung einer Übertragungsstruktur auf einem lichtdurchlässigen Substrat und beinhaltet die Ausbildung des Dünnfilms aus einem Metall und Silicium enthaltenden Material auf dem lichtdurchlässigen Substrat und danach die Durchführung einer Behandlung, um eine Hauptfläche des gebildeten Dünnfilms im Voraus so zu modifizieren (ihre Eigenschaft so zu verändern), daß bei kumulativer Einstrahlung von Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm auf eine Dünnfilmstruktur einer Photomaske, die durch Strukturieren des Dünnfilms zu erzeugen ist, die Übertragungscharakteristik der Dünnfilmstruktur sich nicht mehr als in einen vorgegebenen Grad ändert.

[0044] Das lichtdurchlässige Substrat unterliegt keiner besonderen Beschränkung, solange es für eine zu verwendende Belichtungswellenlänge durchlässig ist. Bei der vorliegenden Erfindung können ein Quarzsubstrat und verschiedene andere Glassubstrate (z. B. Natronkalkglassubstrat, Aluminiumsilicatglassubstrat usw.) verwendet werden, und unter diesen ist das Quarzsubstrat besonders geeignet, da es in einem Bereich von ArF-Excimerlaserlicht oder kurzwelligerem Licht eine hohe Durchlässigkeit aufweist.

[0045] Der Dünnfilm zur Ausbildung der Übertragungsstruktur ist ein Dünnfilm, der aus einem Material besteht, das ein Metall und Silicium enthält, wie z. B. ein halbdurchlässiger Film oder ein lichtabschirmender Film aus einem Material, das eine Übergangsmetallsilicidverbindung (besonders Molybdänsilicid) enthält, die später ausführlich beschrieben wird.

[0046] Als Verfahren zur Ausbildung des Dünnfilms auf dem lichtdurchlässigen Substrat wird zum Beispiel vorzugsweise, aber nicht darauf beschränkt, ein Zerstäubungs- bzw. Sputterverfahren zur Filmbildung ausgeführt.

[0047] In dieser Ausführungsform wird als Vorbehandlung zur Modifikation der Hauptfläche des Dünn-

films eine Wärmebehandlung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei 450°C bis 900°C ausgeführt. Wenn die Erhitzungstemperatur weniger als 450°C beträgt, gibt es insofern ein Problem, als die Waschbeständigkeit und die Heißwasserbeständigkeit vermindert werden. Wenn andererseits die Erhitzungstemperatur höher als 900°C ist, entsteht die Möglichkeit, daß sich die Güte des Dünnfilms selbst verschlechtert.

[0048] Besonders bevorzugt liegt die Erhitzungstemperatur in einem Bereich von 550°C bis 650°C. Als Grund dafür wird eine Zunahme der Si-N-Bindungen bei etwa 600°C angesehen.

[0049] Eine Heizvorrichtung zur Verwendung bei der Wärmebehandlung ist frei wählbar, wie z. B. ein Glühofen, ein Brennofen oder eine Heizplatte.

[0050] Die Wärmebehandlung wird in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ausgeführt und wird zum Beispiel vorzugsweise in einer durch sauerstoffsubstituierten Atmosphäre in einem Glühofen ausgeführt. Natürlich kann die Wärmebehandlung in der Atmosphäre ausgeführt werden.

[0051] Die Wärmebehandlungsdauer kann unter Berücksichtigung sowohl der Heiztemperatur als auch der Dicke einer durch die Wärmebehandlung zu modifizierenden Oberflächenschicht des Dünnfilms festgelegt werden und beträgt im allgemeinen geeigneterweise etwa 1 bis 3 Stunden.

[0052] In dieser Ausführungsform beträgt die Dicke der Oberflächenschicht des Dünnfilms, die durch die Wärmebehandlung zur Modifikation der Hauptfläche des Dünnfilms im Voraus modifiziert wird, vorzugsweise höchstens 10 nm, und besonders bevorzugt höchstens 5 nm. Wenn die Dicke der modifizierten Oberflächenschicht größer als 10 nm ist, wird die Änderung der Lichtdurchlässigkeit aufgrund der modifizierten Oberflächenschicht so groß, daß es schwierig ist, eine Konstruktion des Films in Erwartung einer solchen Lichtdurchlässigkeitsänderung im Voraus durchzuführen. Der untere Grenzwert der Dicke der modifizierten Oberflächenschicht beträgt vorzugsweise höchstens 1 nm. Wenn er kleiner als 1 nm ist, wird die Wirkung der Unterdrückung der Oxidationsrate von Si, das den Dünnfilm bildet, nicht ausreichend erzielt.

[0053] Gemäß der vorliegenden Ausführungsform ist es durch Ausführen der Wärmebehandlung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei 450°C bis 900°C als Vorbehandlung zur Modifikation der Hauptfläche des Dünnfilms möglich, die Hauptfläche des Dünnfilms im Voraus zu modifizieren, um dadurch eine Silicium und Sauerstoff enthaltende Schicht an der Oberflächenschicht des Dünnfilms auszubilden. Durch Ausbilden der Silicium und Sauerstoff enthal-

tenden Schicht an der Oberflächenschicht des Dünnsfilms wird die Anzahl der SiO_2 -Moleküle an der Oberflächenschicht des Dünnsfilms erhöht, um dadurch die Oxidationsrate von Si zu unterdrücken. Dadurch ist sogar bei Bestrahlung der Photomaske mit Belichtungslicht, wie z. B. ArF-Excimerlaserlicht, in einer Umgebung, die H_2O , O_2 oder O_3 enthält, die wirksame Unterdrückung der Bildung und Vergrößerung einer modifizierten Schicht möglich, die herkömmlicherweise durch Oxidation von Si und Ausdehnung verursacht wird. Daher ist auch bei wiederholter Verwendung der Photomaske, so daß Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm kumulativ auf die Dünnsfilmstruktur der Photomaske eingestrahlt wird, eine Unterdrückung der Änderung der Übertragungscharakteristik der Dünnsfilmstruktur möglich, wie z. B. eine Änderung der Lichtdurchlässigkeit, Phasendifferenz oder Linienbreite eines halbdurchlässigen Films.

[0054] Wenn bei einem durch die vorliegende Ausführungsform erhaltenen Photomaskenrohling beispielsweise ArF-Excimerlaserlicht kontinuierlich auf eine unter Verwendung dieses Photomaskenrohlings erzeugte Photomaske eingestrahlt wird, so daß die Gesamtdosis 30 kJ/cm^2 erreicht, dann sind Änderungen der optischen Eigenschaften nach der Bestrahlung von beispielsweise einem halbdurchlässigen Film auf MoSi-Basis so beschaffen, daß die Änderung der Lichtdurchlässigkeit höchstens 0,60% und die Änderung der Phasendifferenz höchstens 3,0 Grad betragen kann. Ferner kann die Änderung der Lichtdurchlässigkeit 0,05% oder weniger betragen, und die Änderung der Phasendifferenz kann $1,0^\circ$ oder weniger betragen. Auf diese Weise werden die Änderungen der optischen Eigenschaften auf niedrige Werte herabgedrückt, und die Änderungen auf diesem Niveau beeinträchtigen die Funktionsfähigkeit der Photomaske nicht. Ferner kann auch die Erhöhung der Linienbreite (Änderung der kritischen Abmessungen (CD)) einer halbdurchlässigen Filmstruktur auf 5 nm oder weniger unterdrückt werden.

[0055] Wenn auf eine Photomaske, die unter Verwendung eines Binärmaskenrohlings erzeugt wird, der beispielsweise einen durch die vorliegende Ausführungsform erhaltenen lichtabschirmenden Film auf MoSi-Basis aufweist, ArF-Excimerlaserlicht kontinuierlich so eingestrahlt wird, daß die Gesamtdosis 30 kJ/cm^2 erreicht, dann kann ebenso eine Vergrößerung der Linienbreite (Änderung der kritischen Abmessungen (CD)) einer lichtabschirmenden Filmstruktur auf höchstens 5 nm unterdrückt werden.

[0056] Die Dosis von 30 kJ/cm^2 (Energiedichte: etwa 25 mJ/cm^2) entspricht der etwa 100000-maligen Verwendung einer Photomaske und entspricht einer Einsatzdauer von etwa drei Monaten bei normaler Einsatzhäufigkeit einer Photomaske. Daher läßt sich gemäß der vorliegenden Erfindung sagen, daß es

möglich ist, die Lichtbeständigkeit eines Dünnsfilms, wie z. B. eines halbdurchlässigen Films, gegen Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm gegenüber dem herkömmlichen Wert weiter zu verbessern und dadurch die Lebensdauer einer Photomaske erheblich zu verbessern.

[Zweite Ausführungsform]

[0057] In dieser Ausführungsform wird als Vorbehandlung zur Modifikation der Hauptfläche des Dünnsfilms das Ausheizen durch Bestrahlung mit einer Blitzlichtlampe in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre mit einer Energiedichte von 5 bis 14 J/cm^2 ausgeführt. Wenn die Bestrahlungsenergiedichte niedriger als 5 J/cm^2 ist, besteht das Problem, daß die Waschbeständigkeit und die Heißwasserbeständigkeit vermindert werden. Wenn andererseits die Bestrahlungsenergiedichte höher als 14 J/cm^2 ist, dann entsteht die Möglichkeit eines Güteverlusts des Dünnsfilms selbst.

[0058] Bei der vorliegenden Erfindung liegt die Energiedichte in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre für das Ausheizen mit einer Blitzlichtlampe besonders bevorzugt in einem Bereich von 8 bis 12 J/cm^2 .

[0059] In der vorliegenden Ausführungsform wird das Ausheizen mit einer Blitzlichtlampe zum Beispiel vorzugsweise in der Atmosphäre oder in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ausgeführt und wird besonders bevorzugt in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre (z. B. einer Mischgasatmosphäre aus Sauerstoff und Stickstoff) ausgeführt.

[0060] Vorzugsweise wird das mit dem Dünnsfilm beschichtete Substrat beim Ausheizen mit der Blitzlichtlampe erhitzt. Die Erhitzungstemperatur des Substrats liegt vorzugsweise in einem Bereich von z. B. etwa 150 bis 350°C .

[0061] Die Behandlungsdauer durch Bestrahlung mit der Blitzlichtlampe (Bestrahlungsdauer) kann unter Berücksichtigung sowohl der Bestrahlungsenergiedichte als auch der Dicke einer durch das Ausheizen zu modifizierenden Oberflächenschicht des Dünnsfilms festgelegt werden und beträgt im allgemeinen geeigneterweise etwa 1 bis 5 ms.

[0062] In dieser Ausführungsform beträgt die Dicke der Oberflächenschicht des Dünnsfilms, die durch Ausheizen mit der Blitzlichtlampe modifiziert wird, um die Hauptfläche des Dünnsfilms im Voraus zu modifizieren, vorzugsweise höchstens 10 nm, und besonders bevorzugt höchstens 5 nm. Wenn die Dicke der modifizierten Oberflächenschicht größer als 10 nm ist, dann wird die Änderung der Lichtdurchlässigkeit aufgrund der modifizierten Oberflächenschicht so groß, daß es schwierig ist, eine Konstruktion des Films in Erwartung einer solchen Lichtdurchlässig-

keitsänderung im Voraus durchzuführen. Der untere Grenzwert der Dicke der modifizierten Oberflächenschicht beträgt vorzugsweise 1 nm oder mehr. Wenn er kleiner als 1 nm ist, dann wird der Effekt der Unterdrückung der Oxidationsrate von Si, das den Dünnsfilm bildet, nicht ausreichend erzielt.

[0063] Gemäß der vorliegenden Ausführungsform ist es durch Durchführung des Ausheizens mittels Blitzlichtlampenbestrahlung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre mit einer Energiedichte von 5 bis 14 J/cm² als Vorbehandlung zur Modifikation der Hauptfläche des Dünnsfilms möglich, die Hauptfläche des Dünnsfilms im Voraus zu modifizieren und dadurch eine Silicium und Sauerstoff enthaltende Schicht an der Oberflächenschicht des Dünnsfilms auszubilden. Durch Ausbilden der Silicium und Sauerstoff enthaltenden Schicht an der Oberflächenschicht des Dünnsfilms wird die Anzahl der SiO₂-Moleküle an der Oberflächenschicht des Dünnsfilms erhöht, um dadurch die Oxidationsrate von Si zu unterdrücken. Dadurch ist es möglich, auch bei Bestrahlung der Photomaske mit Belichtungslicht, wie z. B. ArF-Excimerlaserlicht, in einer H₂O, O₂ oder O₃ enthaltenden Umgebung die Bildung und Vergrößerung einer modifizierten Schicht, die herkömmlicherweise durch Si-Oxidation und Ausdehnung erzeugt wird, wirksam zu unterdrücken. Daher kann auch dann, wenn die Photomaske wiederholt verwendet wird, so daß Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm kumulativ auf die Dünnsfilmstruktur der Photomaske eingestrahlt wird, die Änderung der Übertragungscharakteristik der Dünnsfilmstruktur, wie z. B. eine Änderung der Lichtdurchlässigkeit, Phasendifferenz oder Linienbreite eines halbdurchlässigen Films, unterdrückt werden.

[0064] Bei einem durch die vorliegende Ausführungsform erhaltenen Photomaskenrohling ist, wenn z. B. ArF-Excimerlaserlicht kontinuierlich auf eine unter Verwendung dieses Photomaskenrohlings erzeugte Photomaske eingestrahlt wird, so daß die Gesamtdosis 30 kJ/cm² erreicht, eine stärkere Unterdrückung von Änderungen der Übertragungscharakteristik möglich als bei der oben erwähnten ersten Ausführungsform, wobei Änderungen der optischen Eigenschaften nach der Bestrahlung beispielsweise eines halbdurchlässigen Films auf MoSi-Basis so beschaffen sind, daß die Änderung der Lichtdurchlässigkeit 0,50% oder weniger und die Änderung der Phasendifferenz 3,0° oder weniger betragen kann und ferner eine Änderung der Linienbreite (Änderung der kritischen Abmessungen (CD)) einer halbdurchlässigen Filmstruktur auf 5 nm oder weniger herabgedrückt werden kann. Wenn auf einer Photomaske, die unter Verwendung eines Binärmaskenrohlings erzeugt wird, der z. B. einen durch diese Ausführungsform erhaltenen lichtabschirmenden Film auf MoSi-Basis aufweist, ArF-Excimerlaserlicht kontinuierlich so eingestrahlt wird, daß die Gesamtdosis 30

kJ/cm² beträgt, dann ist es ebenso möglich, eine Zunahme der Linienbreite (Änderung der kritischen Abmessungen (CD)) einer lichtabschirmenden Filmstruktur auf 5 nm oder weniger zu unterdrücken.

[0065] Vor der Durchführung des Ausheizens mit der Blitzlichtlampe kann eine Niedrigtemperatur-Wärmebehandlung bei z. B. 280°C oder weniger auf das mit dem Dünnsfilm beschichtete Substrat angewandt werden.

[Dritte Ausführungsform]

[0066] In dieser Ausführungsform wird als Vorbehandlung zur Modifikation der Hauptfläche des Dünnsfilms eine Sauerstoffplasmabehandlung ausgeführt. Konkret wird die Sauerstoffplasmabehandlung ausgeführt, indem z. B. das Innere einer Kammer unter eine Sauerstoffatmosphäre gesetzt wird und eine vorgegebene, induktiv gekoppelte HF-Plasmaleistung (HF ICP-Leistung) und eine HF-Vorspannung angelegt werden, um dadurch ein Sauerstoffgas in ein Plasma umzuwandeln und das Sauerstoffplasma auf den in die Kammer eingebrachten Dünnsfilm einzustrahlen.

[0067] Vorzugsweise wird das mit dem Dünnsfilm beschichtete Substrat bei der Sauerstoffplasmabehandlung erhitzt.

[0068] Die Behandlungsdauer durch die Sauerstoffplasmabestrahlung (Bestrahlungsdauer) kann unter Berücksichtigung sowohl der Bedingungen der Sauerstoffplasmabehandlung als auch der Dicke einer durch die Behandlung zu modifizierenden Oberflächenschicht des Dünnsfilms festgelegt werden und beträgt im allgemeinen geeigneterweise etwa 1 bis 10 Minuten.

[0069] In dieser Ausführungsform beträgt die Dicke der Oberflächenschicht des Dünnsfilms, die durch die Sauerstoffplasmabehandlung modifiziert wird, um die Hauptfläche des Dünnsfilms im Voraus zu modifizieren, vorzugsweise 10 nm oder weniger und besonders bevorzugt 5 nm oder weniger. Wenn die Dicke der modifizierten Oberflächenschicht größer als 10 nm ist, dann wird die Änderung der Lichtdurchlässigkeit infolge der modifizierten Oberflächenschicht so groß, daß es schwierig ist, die Konstruktion eines Films in Erwartung einer solchen Lichtdurchlässigkeitsänderung im Voraus durchzuführen. Der untere Grenzwert der Dicke der modifizierten Oberflächenschicht beträgt vorzugsweise 1 nm oder mehr. Wenn er kleiner als 1 nm ist, dann wird der Effekt der Unterdrückung der Oxidationsrate von Si, das den Dünnsfilm bildet, nicht ausreichend erzielt.

[0070] Gemäß dieser Ausführungsform ist es durch Durchführung der Sauerstoffplasmabehandlung als Vorbehandlung zur Modifikation der Hauptfläche des

Dünnschicht möglich, die Hauptfläche des Dünnschicht im Voraus zu modifizieren, um dadurch eine Silicium und Sauerstoff enthaltende Schicht an der Oberflächenschicht des Dünnschicht auszubilden. Durch Ausbildung der Silicium und Sauerstoff enthaltenden Schicht an der Oberflächenschicht des Dünnschicht wird die Anzahl der SiO_2 -Moleküle an der Oberflächenschicht des Dünnschicht erhöht, um dadurch die Oxidationsrate von Si zu unterdrücken. Dadurch ist selbst bei Bestrahlung der Photomaske mit Belichtungslicht, wie z. B. ArF-Excimerlaserlicht, in einer H_2O , O_2 oder O_3 enthaltenden Umgebung die wirksame Unterdrückung der Bildung und Vergrößerung einer modifizierten Schicht möglich, die herkömmlicherweise durch Oxidation von Si und Ausdehnung verursacht wird. Daher kann auch dann, wenn die Photomaske wiederholt so verwendet wird, daß Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm kumulativ auf die Dünnschichtstruktur der Photomaske eingestrahlt wird, die Änderung der Übertragungscharakteristik der Dünnschichtstruktur unterdrückt werden, wie z. B. eine Änderung der Lichtdurchlässigkeit, Phasendifferenz oder Linienbreite eines halbdurchlässigen Films.

[0071] Wenn bei einem durch diese Ausführungsform erhaltenen Photomaskenrohling beispielsweise ArF-Excimerlaserlicht auf eine mit diesem Photomaskenrohling erzeugte Photomaske kontinuierlich so eingestrahlt wird, daß die Gesamtdosis 30 kJ/cm^2 erreicht, können Veränderungen der Übertragungscharakteristik stärker als in der oben erwähnten ersten Ausführungsform unterdrückt werden, wobei Veränderungen der optischen Eigenschaften nach der Bestrahlung von beispielsweise einem halbdurchlässigen Film auf MoSi-Basis so beschaffen sind, daß die Veränderung der Lichtdurchlässigkeit $0,1\%$ oder weniger und die Veränderung der Phasendifferenz $1,0^\circ$ oder weniger betragen kann, und ferner kann die Vergrößerung der Linienbreite (Veränderung der kritischen Abmessungen (CD)) einer halbdurchlässigen Filmstruktur auf 5 nm oder weniger verringert werden. Wenn ArF-Excimerlaserlicht auf eine Photomaske, die mit einem durch diese Ausführungsform erhaltenen Binärmaschenrohling erzeugt wird, der z. B. einen lichtabschirmenden Film auf MoSi-Basis aufweist, kontinuierlich so eingestrahlt wird, daß die Gesamtdosis 30 kJ/cm^2 erreicht, dann ist es ebenso möglich, eine Vergrößerung der Linienbreite (Änderung der kritischen Abmessungen (CD)) einer lichtabschirmenden Filmstruktur auf 5 nm oder weniger zu verringern.

[0072] Vor der Durchführung der Sauerstoffplasmabehandlung kann eine Niedrigtemperatur-Wärmebehandlung bei z. B. 380°C oder weniger auf das mit dem Dünnschicht beschichtete Substrat angewandt werden.

[Vierte Ausführungsform]

[0073] In dieser Ausführungsform wird ein Dünnschicht aus einem Material, das ein Metall und Silicium enthält, auf einem lichtdurchlässigen Substrat ausgebildet, und dann wird eine Schutzschicht auf dem gebildeten Dünnschicht so ausgebildet, daß bei kumulativer Einstrahlung von Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm auf eine Dünnschichtstruktur einer Photomaske, die durch Strukturieren des Dünnschicht herzustellen ist, die Übertragungscharakteristik der Dünnschichtstruktur sich nicht mehr als in einem vorgegebenen Grade ändert. Durch Ausbilden der Schutzschicht auf dem gebildeten Dünnschicht ist es möglich, die Oxidationsrate von Si-Atomen, die den Dünnschicht bilden, zu unterdrücken und folglich die Bildung und Vergrößerung einer modifizierten Schicht zu unterdrücken, die herkömmlicherweise durch Si-Oxidation und Ausdehnung verursacht wird.

[0074] Die Schutzschicht besteht vorzugsweise aus einem Material, das Silicium und Sauerstoff enthält. Durch Ausbilden einer Schutzschicht, die aus einem Silicium und Sauerstoff enthaltenden Material besteht, auf einem Dünnschicht auf MoSi-Basis, um dadurch die oben erwähnte Anzahl von SiO_2 -Molekülen (N_0) an der Oberfläche des Dünnschicht zu erhöhen, ist es beispielsweise möglich, die Oxidationsrate von Si zu unterdrücken. Als das Silicium und Sauerstoff enthaltende Material der Schutzschicht können zum Beispiel SiON , SiO_2 , SiOC oder SiOCN verwendet werden. Darunter sind SiON oder SiO_2 besonders zu bevorzugen.

[0075] Als Verfahren zur Ausbildung der Schutzschicht auf dem Dünnschicht kann z. B. vorzugsweise ein Filmbildungsverfahren durch Sputtern angewandt werden. Natürlich ist das Verfahren nicht unbedingt auf das Filmbildungsverfahren durch Sputtern beschränkt, und alternativ kann auch ein anderes Filmbildungsverfahren angewandt werden.

[0076] In dieser Ausführungsform beträgt die Dicke der auf dem Dünnschicht ausgebildeten Schutzschicht vorzugsweise 15 nm oder weniger, und besonders bevorzugt 10 nm oder weniger. Wenn die Dicke der Schutzschicht größer ist als 15 nm , dann wird die Änderung der Lichtdurchlässigkeit infolge der gebildeten Schutzschicht so groß, daß es schwierig ist, eine Filmkonstruktion in Erwartung einer solchen Lichtdurchlässigkeitsänderung im Voraus durchzuführen. Der untere Grenzwert der Dicke der Schutzschicht ist vorzugsweise 3 nm oder mehr. Wenn er kleiner ist als 3 nm , dann wird der Effekt der Unterdrückung der Oxidationsrate von Si, das den Dünnschicht bildet, nicht ausreichend erzielt.

[0077] Gemäß dieser Ausführungsform wird durch Ausbilden der Schutzschicht, die z. B. Silicium und Sauerstoff enthält, auf dem Dünnschicht die Anzahl der

SiO₂-Moleküle an einer Oberflächenschicht des Dünnsfilms erhöht, um dadurch die Oxidationsrate von Si zu unterdrücken. Dadurch ist es möglich, selbst wenn die Photomaske in einer H₂O, O₂ oder O₃ enthaltenden Umgebung mit Belichtungslicht bestrahlt wird, wie z. B. ArF-Excimerlaserlicht, die Bildung und Vergrößerung einer modifizierten Schicht, die herkömmlicherweise durch Si-Oxidation und Ausdehnung verursacht wird, wirksam zu unterdrücken. Selbst wenn die Photomaske wiederholt verwendet wird, so daß Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm kumulativ auf die Dünnsfilmstruktur der Photomaske eingestrahlt wird, ist es daher möglich, die Änderung der Übertragungscharakteristik der Dünnsfilmstruktur zu unterdrücken, wie z. B. eine Änderung der Lichtdurchlässigkeit, Phasendifferenz oder Linienbreite eines halbdurchlässigen Films.

[0078] Wenn bei einem durch diese Ausführungsform erhaltenen Photomaskenrohling beispielsweise ArF-Excimerlaserlicht auf eine mit diesem Photomaskenrohling erzeugte Photomaske kontinuierlich so eingestrahlt wird, daß die Gesamtdosis 30 kJ/cm² erreicht, können Veränderungen der Übertragungscharakteristik stärker als bei der oben erwähnten ersten Ausführungsform unterdrückt werden, wobei Änderungen der optischen Eigenschaften nach der Bestrahlung beispielsweise eines halbdurchlässigen Films auf MoSi-Basis so beschaffen sind, daß die Änderung der Lichtdurchlässigkeit 0,1% oder weniger und die Änderung der Phasendifferenz 1,0° oder weniger betragen kann, und ferner kann eine Vergrößerung der Linienbreite (Änderung der kritischen Abmessungen (CD)) einer halbdurchlässigen Filmstruktur auf 5 nm oder weniger verringert werden. Wenn ArF-Excimerlaserlicht auf eine Photomaske, die mit einem durch diese Ausführungsform erhaltenen Binärmaskenrohling erzeugt wird, der z. B. einen lichtabschirmenden Film auf MoSi-Basis aufweist, kontinuierlich so eingestrahlt wird, daß die Gesamtdosis 30 kJ/cm² erreicht, ist es ebenso möglich, eine Vergrößerung der Linienbreite (Veränderung der kritischen Abmessungen (CD)) einer lichtabschirmenden Filmstruktur auf 5 nm oder weniger zu verringern.

[0079] Wie anhand der verschiedenen Ausführungsformen beschrieben, eignet sich die vorliegende Erfindung für die Fertigung eines Photomaskenrohlings für die Fertigung einer Photomaske zur Verwendung in einer Belichtungsanordnung, die kurzwelliges Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von insbesondere 200 nm oder weniger nutzt. Beispielsweise eignet sich die vorliegende Erfindung für die Fertigung der folgenden Photomaskenrohlinge.

(1) Phasenverschiebungsmaskenrohling, bei dem der Dünnsfilm ein halbdurchlässiger Film aus einem Material ist, das eine Übergangsmetallsilicid-Verbindung (insbesondere Molybdänsilicid) enthält.

[0080] Wenn im Fall des oben erwähnten Phasenverschiebungsmaskenrohlings eine Phasenverschiebungsmaske mit diesem Phasenverschiebungsmaskenrohling hergestellt wird, werden auch dann, wenn die Photomaske wiederholt mit kurzwelligem Licht, wie z. B. ArF-Excimerlaserlicht, als Belichtungslicht verwendet wird, Veränderungen der Lichtdurchlässigkeit, Phasendifferenz und Linienbreite des halbdurchlässigen Films unterdrückt, so daß sich die Funktionsfähigkeit nicht verschlechtert, und daher kann die Lebensdauer der Photomaske erheblich verbessert werden.

[0081] Als einen derartigen Phasenverschiebungsmaskenrohling gibt es einen Photomaskenrohling mit einer Struktur, die einen halbdurchlässigen Film auf einem lichtdurchlässigen Substrat aufweist, wobei der Photomaskenrohling zur Herstellung einer Halbton-Phasenverschiebungsmaske des Typs dient, bei dem Phasenschieberabschnitte durch Strukturieren des halbdurchlässigen Films bereitgestellt werden.

[0082] Der halbdurchlässige Film ist so angepaßt, daß er Licht mit einer Intensität durchläßt, die nicht wesentlich zur Belichtung beiträgt (z. B. 1% bis 20%, bezogen auf eine Belichtungswellenlänge), und eine vorgegebene Phasendifferenz erzeugt (z. B. 180°). Durch Verwendung von halbdurchlässigen Abschnitten, die durch Strukturieren des halbdurchlässigen Films ausgebildet werden, und lichtdurchlässigen Abschnitten, die ohne halbdurchlässigen Film ausgebildet werden und so angepaßt sind, daß sie Licht mit einer Intensität durchlassen, die wesentlich zur Belichtung beiträgt, bewirkt die Halbton-Phasenverschiebungsmaske, daß die Phase des durch die halbdurchlässigen Abschnitte durchgelassenen Lichts bezüglich der Phase des durch die lichtdurchlässigen Abschnitte durchgelassenen Lichts praktisch umgekehrt wird, so daß die Lichtanteile, die nahe den Grenzen zwischen den halbdurchlässigen Abschnitten und den lichtdurchlässigen Abschnitten durchgelassen und durch Beugung in die Bereiche der anderen Abschnitte abgelenkt worden sind, einander auslöschen. Dadurch wird die Intensität an den Grenzen nahezu gleich null, wodurch der Kontrast, d. h. die Auflösung, an den Grenzen verbessert wird.

[0083] Als weiteren Phasenverschiebungsmaskenrohling gibt es einen Photomaskenrohling mit einer Struktur, die einen lichtabschirmenden Film oder einen halbdurchlässigen Film auf einem lichtdurchlässigen Substrat aufweist, wobei der Photomaskenrohling zur Erzeugung einer Phasenverschiebungsmaske vom Levenson-Typ oder einer Phasenverschiebungsmaske vom Verstärkertyp mit Substratunterquerung dient, in der Phasenschieberabschnitte durch Unterqueren des lichtdurchlässigen Substrats durch Ätzen oder dergleichen bereitgestellt werden.

[0084] Ferner gibt es als weiteren Phasenverschie-

bungsmaskenrohling einen Photomaskenrohling mit einer Struktur, die einen halbdurchlässigen Film auf einem lichtdurchlässigen Substrat aufweist und ferner eine lichtabschirmende Schicht auf dem halbdurchlässigen Film aufweist, um einen Strukturfehler eines Übertragungstargets zu verhindern, der auf eine halbdurchlässige Filmstruktur zurückzuführen ist, die auf der Basis von Licht, das durch den halbdurchlässigen Film durchgelassen wird, in einem Übertragungsbereich auszubilden ist.

[0085] Der halbdurchlässige Film besteht aus einem Material, das eine Übergangsmetallsilicidverbindung enthält, und es kann ein Material eingesetzt werden, das hauptsächlich aus Übergangsmetallsilicid und Sauerstoff und/oder Stickstoff besteht. Als Übergangsmetall können Molybdän, Tantal, Wolfram, Titan, Hafnium, Nickel, Vanadium, Zirconium, Niob, Palladium, Ruthenium, Rhodium oder dergleichen verwendet werden.

[0086] Besonders wenn der halbdurchlässige Film aus Molybdänsilicidnitrid (MoSiN) besteht und eine Wärmebehandlung als Behandlung zur Modifikation einer Hauptfläche des MoSiN-Films ausgeführt wird, ist der Gehalt an Mo und Si in der MoSiN-Schicht vorzugsweise so beschaffen, daß der Mo-Gehalt mindestens 10% und höchstens 14% (vorzugsweise mindestens 11% und höchstens 13%) beträgt, um eine vorgegebene Phasendifferenz und Lichtdurchlässigkeit aufrechtzuerhalten und eine Änderung der Lichtdurchlässigkeit infolge der Wärmebehandlung zu unterdrücken.

[0087] Da im Fall der Struktur mit der lichtabschirmenden Schicht auf dem halbdurchlässigen Film das Material des halbdurchlässigen Films ein Übergangsmetallsilicid enthält, besteht ein Material der lichtabschirmenden Schicht aus Chrom mit Ätzselektivität (Ätzwiderstand) gegen den halbdurchlässigen Film oder einer Chromverbindung, in der ein Element wie z. B. Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff an Chrom angelagert ist.

[0088] Ferner ist es in dem Fall der Struktur mit der lichtabschirmenden Schicht auf dem halbdurchlässigen Film vorzuziehen, daß nach Ausbildung des halbdurchlässigen Films die Vorbehandlung zur Modifikation der Hauptfläche des halbdurchlässigen Films ausgeführt und dann die lichtabschirmende Schicht ausgebildet wird.

(2) Binärmaske rohling, bei dem der Dünnsfilm ein lichtabschirmender Film aus einem Material ist, das eine Übergangsmetallsilicidverbindung (insbesondere Molybdänsilicid) enthält.

[0089] Wenn im Fall des Binärmaske rohlings mit dem lichtabschirmenden Film auf Übergangsmetallsilicid-Basis eine Binärmaske unter Verwendung dieses Binärmaske rohlings erzeugt wird, dann werden

auch bei wiederholter Verwendung der Photomaske mit kurzwelligem Licht, wie z. B. ArF-Excimerlaserlicht, als Belichtungslicht eine Verminderung der lichtabschirmenden Eigenschaften des lichtabschirmenden Films und eine Veränderung seiner Linienbreite unterdrückt, so daß sich die Funktionsfähigkeit nicht verschlechtert, und daher kann die Lebensdauer der Photomaske erheblich verbessert werden.

[0090] Ein solcher Binärmaske rohling hat eine Struktur, in welcher der lichtabschirmende Film auf einem lichtdurchlässigen Substrat ausgebildet ist. Der lichtabschirmende Film besteht aus einem Material, das eine Übergangsmetallsilicidverbindung enthält, und es kann ein Material verwendet werden, das hauptsächlich aus Übergangsmetallsilicid und Sauerstoff und/oder Stickstoff besteht. Als Übergangsmetall kann Molybdän, Tantal, Wolfram, Titan, Hafnium, Nickel, Vanadium, Zirconium, Niob, Palladium, Ruthenium, Rhodium oder dergleichen verwendet werden.

[0091] Besonders wenn der lichtabschirmende Film aus Molybdänsilicidverbindungen besteht und eine zweischichtige Struktur aus einer lichtabschirmenden Schicht (MoSi oder dergleichen) und einer vorderseitigen Antireflexionsschicht (MoSiON oder dergleichen) oder eine dreischichtige Struktur aufweist, die ferner eine rückseitige Antireflexionsschicht (MoSiON oder dergleichen) zwischen der lichtabschirmenden Schicht und dem Substrat aufweist, ist der Gehalt an Mo und Si in der Molybdänsilicid-Verbindung der lichtabschirmenden Schicht im Sinne der lichtabschirmenden Eigenschaften vorzugsweise so beschaffen, daß der Mo-Gehalt mindestens 9% und höchstens 40% (vorzugsweise mindestens 15% und höchstens 40%, und stärker bevorzugt mindestens 20% und höchstens 40%) beträgt.

[0092] Der lichtabschirmende Film kann ein Film mit Zusammensetzungsgradient sein, in dem sich die Zusammensetzung in seiner Dickenrichtung kontinuierlich oder stufenweise ändert.

[0093] Um die Dicke einer Resistschicht zu verringern und dadurch eine Feinstruktur auszubilden, kann der Binärmaske rohling eine Struktur aufweisen, in der auf dem lichtabschirmenden Film eine Ätzmaskenschicht ausgebildet ist. Diese Ätzmaskenschicht wird aus einem Material hergestellt, das aus Chrom mit Ätzselektivität (Ätzwiderstand) gegen das Ätzen des lichtabschirmenden Films, der ein Übergangsmetallsilicid enthält, oder einer Chromverbindung besteht, in der ein Element, wie z. B. Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff, an Chrom angelagert ist.

[0094] Ferner ist es im Fall der Struktur mit der Ätzmaskenschicht auf dem lichtabschirmenden Film vorzuziehen, daß nach Ausbildung des lichtabschirmenden Films die Vorbehandlung zur Modifikation der

Hauptfläche des lichtabschirmenden Films ausgeführt wird und dann die Ätzmaskenschicht ausgebildet wird.

[0095] Die vorliegende Erfindung kann auch als Photomaskenfertigungsverfahren ausgeführt werden, das einen Schritt zum Strukturieren des Dünnsfilms in dem Photomaskenrohling durch Ätzen aufweist. Als Ätzen wird in diesem Fall vorzugsweise Trockenätzen angewandt, das für die Ausbildung einer Feinstruktur effektiv ist.

[0096] Gemäß einem derartigen Photomaskenfertigungsverfahren erhält man eine Photomaske mit verbesserter Lichtbeständigkeit gegen kurzwelliges Belichtungslicht, wie z. B. ArF-Excimerlaserlicht, so daß eine Verschlechterung der Übergangscharakteristik durch Bestrahlen mit Belichtungslicht auch bei wiederholter Verwendung der Photomaske unterdrückt wird und die Lebensdauer der Photomaske erheblich verbessert wird.

[0097] Die Behandlung zur Modifikation der Hauptfläche des Dünnsfilms kann für die Photomaske nochmals ausgeführt werden. Das heißt, in Bezug auf die Photomaske, die mit dem Photomaskenrohling hergestellt wird, den man durch eine der oben erwähnten ersten bis vierten Ausführungsformen erhält, kann zum Beispiel eine der folgenden Behandlungen nochmals ausgeführt werden: Wärmebehandlung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei 450°C bis 900°C, Behandlung zur Ausbildung einer Schutzschicht aus SiON oder dergleichen, und Behandlung durch Bestrahlen mit Sauerstoffplasma.

[0098] Konkret können (1) die Wärmebehandlung oder die Sauerstoffplasmabehandlung auf eine Photomaske angewandt werden, die mit einem Photomaskenrohling erzeugt wird, der mit einer Schutzschicht aus SiON oder dergleichen ausgebildet wird, (2) die Wärmebehandlung, die Behandlung zur Bildung einer Schutzschicht oder die Sauerstoffplasmabehandlung können auf eine Photomaske angewandt werden, die mit einem der Sauerstoffplasmabehandlung ausgesetzten Photomaskenrohling erzeugt wird, (3) die Wärmebehandlung, die Sauerstoffplasmabehandlung oder die Behandlung zur Bildung einer Schutzschicht können auf eine Photomaske angewandt werden, die mit einem dem Ausheizen mittels Blitzlichtlampe ausgesetzten Photomaskenrohling erzeugt wird, und (4) die Sauerstoffplasmabehandlung, die Wärmebehandlung oder die Behandlung zur Bildung einer Schutzschicht können auf eine Photomaske angewandt werden, die mit einem der Wärmebehandlung ausgesetzten Photomaskenrohling erzeugt wird.

[0099] Indem zusätzlich zu der erfindungsgemäßen Behandlung im Stadium eines Photomaskenrohlings die erfindungsgemäße Behandlung auch auf eine

ausgebildete Dünnsfilmstruktur angewandt wird, können auf diese Weise besonders Seitenwände der Struktur geschützt werden, so daß eine Verstärkung des Films an den Seitenwänden der Struktur erzielt und folglich eine Änderung der Linienbreite weiter reduziert werden kann.

[Beispiele]

[0100] Nachstehend werden die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung anhand von Beispielen ausführlicher beschrieben.

(Beispiel 1)

[0101] [Fig. 1](#) zeigt eine Schnittansicht eines Phasenverschiebungsmaskenrohlings **10** gemäß diesem Beispiel.

[0102] Unter Verwendung eines synthetischen Quarzglassubstrats mit einer Größe von 6 × 6 Zoll und einer Dicke von 0,25 Zoll als lichtdurchlässigem Substrat **1** wurde ein halbdurchlässiger Film **2** aus nitrtem Molybdän und Silicium auf dem lichtdurchlässigen Substrat **1** ausgebildet.

[0103] Konkret wurde unter Verwendung eines Mischtargets aus Molybdän (Mo) und Silicium (Si) (Mo:Si = 12 Mol-%:88 Mol-%) reaktives Sputtern (Gleichstromsputtern) ausgeführt, indem in einer Mischgasatmosphäre aus Argon (Ar), Stickstoff (N₂) und Helium (He) (Gasdurchflußmengenverhältnis Ar:N₂:He = 8:72:100) bei einem Gasdruck von 0,3 Pa die Leistung einer Gleichstromversorgung auf 3,0 kW eingestellt wurde, wodurch ein MoSiN-Film ausgebildet wurde, der aus Molybdän, Silicium und Stickstoff bestand und eine Dicke von 69 nm hatte. Der MoSiN-Film hatte eine Lichtdurchlässigkeit von 4,52% und eine Phasendifferenz von 182,5° für ArF-Excimerlaserlicht.

[0104] Dann wurde auf das mit dem MoSiN-Film ausgebildete Substrat eine Wärmebehandlung angewandt. Konkret wurde die Wärmebehandlung mit einem Glühofen in der Atmosphäre bei einer Erhitzungstemperatur von 550°C über eine Erhitzungsdauer von 1 Stunde ausgeführt. Nach detaillierter Beobachtung eines Schnitts des MoSiN-Films mit einem TEM (Durchstrahlungselektronenmikroskop) nach der Wärmebehandlung war an einem Oberflächenschichtabschnitt des MoSiN-Films eine Überzugsschicht mit einer Dicke von etwa 1 nm ausgebildet. Ferner wurde nach detaillierter Analyse der Zusammensetzung dieser Überzugsschicht bestätigt, daß es sich um eine Schicht handelte, die hauptsächlich Si und Sauerstoff enthielt. Der MoSiN-Film hatte nach der Wärmebehandlung eine Lichtdurchlässigkeit von 6,16% und eine Phasendifferenz von 184,4° für ArF-Excimerlaserlicht. Daher waren die Veränderungen nach der Wärmebehandlung so beschaffen,

daß die Änderung der Lichtdurchlässigkeit +1,64% und die Änderung der Phasendifferenz +1,9° betrug. Die Konstruktion der Schicht kann in Erwartung dieser Änderungen im Voraus ausgeführt werden, wodurch man gewünschte optische Eigenschaften erhält.

[0105] Auf die oben beschriebene Weise wurde der Phasenverschiebungsmaskenrohling **10** gemäß dem vorliegenden Beispiel gefertigt.

[0106] Dann wurde mit diesem Phasenverschiebungsmaskenrohling **10** eine Halbton-Phasenverschiebungsmaske gefertigt. **Fig. 2(a)** bis **(e)** sind Schnittansichten, die Fertigungsprozesse einer Halbton-Phasenverschiebungsmaske **20** unter Verwendung des Phasenverschiebungsmaskenrohlings **10** darstellen. Zunächst wurde eine chemisch verstärkte Positivresistschicht für Elektronenstrahlschreiben (PRL009, hergestellt von FUJIFILM Electronic Materials Co., Ltd.) als Resistschicht **3** auf dem Maskenrohling **10** ausgebildet (siehe **Fig. 2(a)**). Die Resistschicht **3** wurde durch Schleuderbeschichten mit einer Schleuder (Schleuderbeschichtungsvorrichtung) ausgebildet.

[0107] Dann wurde mit einer Elektronenstrahlschreibvorrichtung eine erforderliche Struktur auf die auf dem Maskenrohling **10** ausgebildete Resistschicht **3** geschrieben, und danach wurde die Resistschicht **3** mit einem vorgegebenen Entwickler entwickelt, wodurch eine Resiststruktur **3a** ausgebildet wurde (siehe **Fig. 2(b)** und **(c)**).

[0108] Dann wurde mit der Resiststruktur **3a** als Maske der halbdurchlässige Film (MoSiN-Film) **2** trocken geätzt, wodurch eine halbdurchlässige Filmstruktur **2a** ausgebildet wurde (siehe **Fig. 2(d)**). Als Trockenätzgas wurde ein Mischgas aus SF₆ und He verwendet.

[0109] Dann wurde die übrige Resiststruktur abgelöst, wodurch man die Phasenverschiebungsmaske **20** erhielt (siehe **Fig. 2(e)**). Es gab nahezu keine Veränderung der Lichtdurchlässigkeit und der Phasendifferenz des halbdurchlässigen Films im Vergleich zum Zeitpunkt der Fertigung des Maskenrohlings **10**.

[0110] Auf die erhaltene Phasenverschiebungsmaske wurde ArF-Excimerlaserlicht kontinuierlich so eingestrahlt, daß die Gesamtdosis 30 kJ/cm² erreichte. Wie zuvor beschrieben, entspricht die Dosis von 30 kJ/cm² (Energiedichte: etwa 25 mJ/cm²) einer etwa 100000-maligen Verwendung einer Photomaske und entspricht einer etwa dreimonatigen Verwendung mit normaler Einsatzhäufigkeit einer Photomaske.

[0111] Die Lichtdurchlässigkeit und die Phasendifferenz des halbdurchlässigen Films (MoSiN-Films)

nach der Bestrahlung wurden gemessen. Als Ergebnis betrug die Lichtdurchlässigkeit 6,70%, und die Phasendifferenz betrug 181,9° für ArF-Excimerlaserlicht. Daher waren die Veränderungen nach der Bestrahlung so beschaffen, daß die Lichtdurchlässigkeitsänderung +0,54% und die Phasendifferenzänderung -2,5° betrug, und folglich wurden die Veränderungen auf kleine Werte abgesenkt, und die Veränderungen auf diesem Niveau beeinflussen die Funktionsfähigkeit der Photomaske nicht. Ferner wurde ein Schnitt der halbdurchlässigen Filmstruktur mit einem TEM (Durchstrahlungselektronenmikroskop) im Detail beobachtet. Als Ergebnis wurde eine modifizierte Schicht, wie sie herkömmlicherweise ausgebildet wird, nicht ausdrücklich bestätigt, und ferner wurde eine Vergrößerung der Linienbreite (Änderung der kritischen Abmessungen (CD)) auf weniger als 5 nm verringert. Daher ist ersichtlich, daß der Phasenverschiebungsmaskenrohling und die Phasenverschiebungsmaske in diesem Beispiel eine äußerst hohe Lichtbeständigkeit gegen kumulative Bestrahlung mit kurzwelligem Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm aufweisen.

(Beispiel 2)

[0112] Ein MoSiN-Film wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 als halbdurchlässiger Film auf einem lichtdurchlässigen Substrat ausgebildet, mit der Ausnahme, daß das MoSi-Verhältnis eines Mischtargets verändert war.

[0113] Konkret wurde unter Verwendung eines Mischtargets aus Molybdän (Mo) und Silicium (Si) (Mo:Si = 10 Mol-%:90 Mol-%) reaktives Sputtern (Gleichstromsputtern) ausgeführt, indem in einer Mischgasatmosphäre aus Argon (Ar), Stickstoff (N₂) und Helium (He) (Gasdurchflußmengenverhältnis Ar:N₂:He = 8:72:100) bei einem Gasdruck von 0,3 Pa die Leistung einer Gleichstromversorgung auf 3,0 kW eingestellt wurde, wodurch ein MoSiN-Film aus Molybdän, Silicium und Stickstoff mit einer Dicke von 69 nm ausgebildet wurde.

[0114] Der MoSiN-Film hatte eine Lichtdurchlässigkeit von 4,86% und eine Phasendifferenz von 177,6° für ArF-Excimerlaserlicht.

[0115] Dann wurde das mit dem MoSiN-Film ausgebildete Substrat durch Bestrahlen mit einer Blitzlichtlampe ausgeheizt. Konkret wurde das Innere einer Kammer unter eine Mischgasatmosphäre aus O₂ und N₂ gesetzt (Gasdurchflußmengenverhältnis O₂:N₂ = 30:70), und Licht einer Blitzlichtlampe mit einer Energiedichte von 10 J/cm² wurde auf den MoSiN-Film eingestrahlt. In diesem Fall wurde die Bestrahlungsdauer mit dem Licht der Blitzlichtlampe auf 5 ms eingestellt, und die Erhitzungstemperatur des Substrats wurde auf 300°C eingestellt. Nach detaillierter Beobachtung eines Schnitts mit einem TEM (Durchstrah-

lungselektronenmikroskop) nach Bestrahlung mit der Blitzlichtlampe war an einem Oberflächenschichtabschnitt des MoSiN-Films eine Überzugsschicht mit einer Dicke von etwa 2 nm ausgebildet. Ferner wurde nach detaillierter Analyse der Zusammensetzung dieser Überzugsschicht bestätigt, daß es sich um eine Schicht handelte, die hauptsächlich Si und Sauerstoff enthielt. Nach Bestrahlung mit der Blitzlichtlampe hatte der MoSiN-Film eine Lichtdurchlässigkeit von 5,79% und eine Phasendifferenz von 182,8° für ArF-Excimerlaserlicht. Daher waren die Änderungen nach Bestrahlung mit der Blitzlichtlampe so beschaffen, daß die Lichtdurchlässigkeitsänderung +0,93% und die Phasendifferenzänderung +5,2° betrug.

[0116] Auf die oben beschriebene Weise wurde ein Phasenverschiebungsmaskenrohling gemäß dem vorliegenden Beispiel gefertigt.

[0117] Dann wurde mit diesem Phasenverschiebungsmaskenrohling eine Halbton-Phasenverschiebungsmaske auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gefertigt. In der gefertigten Phasenverschiebungsmaske gab es nahezu keine Veränderung der Lichtdurchlässigkeit und der Phasendifferenz des halbdurchlässigen Films im Vergleich zum Fertigstellungszeitpunkt des Maskenrohlings.

[0118] Auf die in diesem Beispiel erhaltene Phasenverschiebungsmaske wurde ArF-Excimerlaserlicht kontinuierlich so eingestrahlt, daß die Gesamtdosis 30 kJ/cm² erreichte. Die Lichtdurchlässigkeit und die Phasendifferenz des halbdurchlässigen Films (MoSiN-Films) nach der Bestrahlung wurden gemessen. Als Ergebnis betrug die Lichtdurchlässigkeit 6,25%, und die Phasendifferenz betrug 180,6° für ArF-Excimerlaserlicht. Daher waren die Veränderungen nach der Bestrahlung so beschaffen, daß die Lichtdurchlässigkeitsänderung +0,46% und die Phasendifferenzänderung -2,2° betrug, und folglich wurden die Veränderungen auf kleine Werte abgesenkt, und die Veränderungen auf diesem Niveau beeinflussen die Funktionsfähigkeit der Photomaske nicht. Ferner wurde ein Schnitt einer halbdurchlässigen Filmstruktur mit einem TEM (Durchstrahlungselektronenmikroskop) im Detail beobachtet. Als Ergebnis wurde eine modifizierte Schicht, wie sie herkömmlicherweise ausgebildet wird, nicht ausdrücklich bestätigt, und ferner wurde eine Vergrößerung der Linienbreite (Änderung der kritischen Parameter (CD)) auf weniger als 5 nm verringert. Daher ist ersichtlich, daß der Phasenverschiebungsmaskenrohling und die Phasenverschiebungsmaske gemäß dem vorliegenden Beispiel gleichfalls eine äußerst hohe Lichtbeständigkeit gegen kumulative Einstrahlung von kurzwelligem Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm aufweisen.

(Beispiel 3)

[0119] Ein MoSiN-Film wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 als halbdurchlässiger Film auf einem lichtdurchlässigen Substrat ausgebildet. Die Lichtdurchlässigkeit und die Phasendifferenz des MoSiN-Films für ArF-Excimerlaserlicht waren annähernd die gleichen wie diejenigen in Beispiel 2.

[0120] Dann wurde auf das mit dem MoSiN-Film ausgebildete Substrat eine Sauerstoffplasmabehandlung angewandt. Konkret wurde durch Einstellen des Inneren einer Kammer auf eine O₂-Gasatmosphäre (O₂-Gasdurchflußmenge: 100 Standard-cm³, Druck: 5 Pa) und Anlegen einer induktiv gekoppelten HF-Plasmaleistung von 750 W und einer HF-Vorspannungsleistung von 250 W das O₂-Gas in ein Plasma umgewandelt, und das gebildete Sauerstoffplasma wurde auf den MoSiN-Film eingestrahlt. In diesem Fall wurde die Bestrahlungsdauer mit dem Sauerstoffplasma auf 5 Minuten und 10 Minuten eingestellt, um Veränderungen der optischen Eigenschaften in den entsprechenden Fällen zu messen.

[0121] Bei der Bestrahlungsdauer von 5 Minuten war der MoSiN-Film nach der Sauerstoffplasmabestrahlung so beschaffen, daß die Lichtdurchlässigkeit 5,16% und die Phasendifferenz 184,7° für ArF-Excimerlaserlicht betrug. Daher waren die Veränderungen nach der Sauerstoffplasmabestrahlung so beschaffen, daß die Lichtdurchlässigkeitsänderung +0,27% und die Phasendifferenzänderung +3,7° betrug.

[0122] Andererseits war bei der Bestrahlungsdauer von 10 Minuten der MoSiN-Film nach der Sauerstoffplasmabestrahlung so beschaffen, daß die Lichtdurchlässigkeit 5,27% und die Phasendifferenz 180,2° für ArF-Excimerlaserlicht betrug. Daher waren die Veränderungen nach der Sauerstoffplasmabestrahlung so beschaffen, daß die Lichtdurchlässigkeitsänderung +0,36% und die Phasendifferenzänderung -0,3° betrug.

[0123] Nach detaillierter Beobachtung eines Schnitts des Mo-SiN-Films mit einem TEM (Durchstrahlungselektronenmikroskop) nach der Sauerstoffplasmabestrahlung war an einem Oberflächenschichtabschnitt des MoSiN-Films für jede Bestrahlungsdauer eine Überzugsschicht mit einer Dicke von etwa 5 bis 10 nm ausgebildet. Ferner wurde nach detaillierter Analyse der Zusammensetzung dieser Überzugsschicht bestätigt, daß es sich um eine Schicht handelte, die hauptsächlich Si und Sauerstoff enthielt.

[0124] Auf die oben beschriebene Weise wurden Phasenverschiebungsmaskenrohlinge gemäß dem vorliegenden Beispiel hergestellt.

[0125] Dann wurden mit diesen Phasenverschiebungsmaskenrohlingen Halbton-Phasenverschiebungsmasken auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gefertigt. Bei den gefertigten Phasenverschiebungsmasken gab es nahezu keine Veränderung der Lichtdurchlässigkeit und der Phasendifferenz der halbdurchlässigen Filme im Vergleich zum Fertigungszeitpunkt der Maskenrohlinge.

[0126] Auf jede der im vorliegenden Beispiel erhaltenen Phasenverschiebungsmasken wurde ArF-Excimerlaserlicht kontinuierlich so eingestrahlt, daß die Gesamtdosis 30 kJ/cm² erreichte. Die Lichtdurchlässigkeit und die Phasendifferenz jedes halbdurchlässigen Films (MoSiN-Films) nach der Bestrahlung wurden gemessen.

[0127] Im Fall des halbdurchlässigen Films mit einer Sauerstoffplasmabestrahlungsdauer von 5 Minuten betrug die Lichtdurchlässigkeit 5,13%, und die Phasendifferenz betrug 184,2° für ArF-Excimerlaserlicht. Daher waren die Veränderungen nach der Bestrahlung so beschaffen, daß die Lichtdurchlässigkeitsänderung +0,03% und die Phasendifferenzänderung -0,5° betrug.

[0128] Andererseits betrug im Fall des halbdurchlässigen Films mit einer Sauerstoffplasmabestrahlungsdauer von 10 Minuten die Lichtdurchlässigkeit 5,31%, und die Phasendifferenz betrug 179,9° für ArF-Excimerlaserlicht. Daher waren die Veränderungen nach der Bestrahlung so beschaffen, daß die Lichtdurchlässigkeitsänderung +0,04% betrug und die Phasendifferenzänderung -0,3° betrug.

[0129] Daher wurden die Veränderungen auf kleine Werte verringert, und die Veränderungen auf diesem Niveau beeinflussen die Funktionsfähigkeit der Photomaske nicht. Ferner wurde ein Schnitt jeder halbdurchlässigen Filmstruktur mit einem TEM (Durchstrahlungselektronenmikroskop) im Detail beobachtet. Als Ergebnis wurde eine modifizierte Schicht, wie sie herkömmlicherweise ausgebildet wird, nicht ausdrücklich bestätigt, und ferner wurde eine Vergrößerung der Linienbreite (Änderung der kritischen Abmessungen (CD)) auf weniger als 5 nm verringert. Daher ist ersichtlich, daß die Phasenverschiebungsmaskenrohlinge und die Phasenverschiebungsmasken gemäß diesem Beispiel gleichfalls eine äußerst hohe Lichtbeständigkeit gegen kumulative Bestrahlung mit kurzweiligem Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm aufweisen.

(Beispiel 4)

[0130] Ein MoSiN-Film wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 als halbdurchlässiger Film auf einem lichtdurchlässigen Substrat ausgebildet. Die Lichtdurchlässigkeit und die Phasendifferenz des MoSiN-Films für ArF-Excimerlaserlicht waren annä-

hernd die gleichen wie in Beispiel 2.

[0131] Dann wurde auf dem MoSiN-Film durch Sputtern eine SiON-Schicht ausgebildet. Konkret wurde unter Verwendung eines Si-Targets reaktives Sputtern (Gleichstromsputtern) ausgeführt, indem in einer Mischgasatmosphäre aus Ar und Stickstoffmonoxid (NO) (Gasdurchflußmengenverhältnis Ar:NO = 1:4) bei einem Gasdruck von 0,2 Pa die Leistung einer Gleichstromversorgung auf 3,0 kW eingestellt wurde, wodurch eine SiON-Schicht ausgebildet wurde, die aus Silicium, Sauerstoff und Stickstoff bestand und eine Dicke von 10 nm aufwies. Der MoSiN-Film mit dieser SiON-Schicht hatte eine Lichtdurchlässigkeit von 6,23% und die Phasendifferenz von 184,8° für ArF-Excimerlaserlicht. Daher waren die Veränderungen nach der Ausbildung der SiON-Schicht so beschaffen, daß die Lichtdurchlässigkeitsänderung +1,36% und die Phasendifferenzänderung +3,7° betrug.

[0132] Auf die oben beschriebene Weise wurde ein Phasenverschiebungsmaskenrohling gemäß dem vorliegenden Beispiel hergestellt.

[0133] Dann wurde mit diesem Phasenverschiebungsmaskenrohling eine Halbton-Phasenverschiebungsmaske auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. In der gefertigten Phasenverschiebungsmaske gab es nahezu keine Veränderung der Lichtdurchlässigkeit und der Phasendifferenz des halbdurchlässigen Films im Vergleich zum Fertigungszeitpunkt der Maskenrohlinge.

[0134] Auf die in diesem Beispiel erhaltene Phasenverschiebungsmaske wurde ArF-Excimerlaserlicht kontinuierlich so eingestrahlt, daß die Gesamtdosis 30 kJ/cm² erreichte. Die Lichtdurchlässigkeit und die Phasendifferenz des halbdurchlässigen Films (MoSiN-Films) nach der Bestrahlung wurden gemessen. Als Ergebnis betrug die Lichtdurchlässigkeit 6,22%, und die Phasendifferenz betrug 184,3° für ArF-Excimerlaserlicht. Daher waren die Veränderungen nach der Bestrahlung so beschaffen, daß die Lichtdurchlässigkeitsänderung -0,01% betrug und die Phasendifferenzänderung -0,5° betrug, und folglich wurden die Veränderungen auf kleine Werte verringert, und die Änderungen auf diesem Niveau beeinflussen die Funktionsfähigkeit der Photomaske nicht. Ferner wurde ein Schnitt einer halbdurchlässigen Filmstruktur mit einem TEM (Durchstrahlungselektronenmikroskop) im Detail beobachtet. Als Ergebnis wurde eine modifizierte Schicht, wie sie herkömmlicherweise gebildet wird, nicht ausdrücklich bestätigt, und ferner wurde eine Vergrößerung der Linienbreite (Änderung der kritischen Parameter (CD)) auf weniger als 5 nm verringert. Daher ist ersichtlich, daß der Phasenverschiebungsmaskenrohling und die Phasenverschiebungsmaske gemäß diesem Beispiel gleichfalls eine äußerst hohe Lichtbeständigkeit gegen kumulative

Bestrahlung mit kurzwelligem Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm aufweisen.

(Beispiel 5)

[0135] Unter Verwendung eines synthetischen Quarzglassubstrats mit einer Größe von 6 × 6 Zoll und einer Dicke von 0,25 Zoll als lichtdurchlässigem Substrat wurden eine MoSiON-Schicht (rückseitige Antireflexionsschicht), eine MoSi-Schicht (lichtabschirmende Schicht) und eine MoSiON-Schicht (vorderseitige Antireflexionsschicht) auf dem lichtdurchlässigen Substrat ausgebildet.

[0136] Konkret wurde unter Verwendung eines Mischtargets aus Mo und Si (Mo:Si = 21 Mol-%:79 Mol-%) reaktives Sputtern (Gleichstromsputtern) ausgeführt, indem in einer Mischgasatmosphäre aus Ar, O₂, N₂ und He (Gasdurchflußmengenverhältnis Ar:O₂:N₂:He = 5:4:49:42) bei einem Gasdruck von 0,2 Pa auf die Leistung einer Gleichstromversorgung 3,0 kW eingestellt wurden, wodurch ein Film gebildet wurde, der aus Molybdän, Silicium, Sauerstoff und Stickstoff bestand (Mo: 0,3 at-%, Si: 24,6 at-%, O: 22,5 at-%, N: 52,6 at-%) und eine Dicke von 7 nm hatte.

[0137] Dann wurde unter Verwendung eines Mischtargets aus Mo:Si = 21 Mol-%:79 Mol-% reaktives Sputtern (Gleichstromsputtern) ausgeführt, indem in einer Mischgasatmosphäre aus Ar und He (Gasdurchflußmengenverhältnis Ar:He = 20:120) bei einem Gasdruck von 0,3 Pa die Leistung einer Gleichstromversorgung auf 2,0 kW eingestellt wurde, wodurch ein Film ausgebildet wurde, der aus Molybdän und Silicium bestand (Mo: 21,0 at-%, Si: 79 at-%) und eine Dicke von 30 nm hatte.

[0138] Dann wurde unter Verwendung eines Mischtargets aus Mo und Si (Mo:Si = 4 Mol-%:96 Mol-%) reaktives Sputtern (Gleichstromsputtern) ausgeführt, indem in einer Mischgasatmosphäre aus Ar, O₂, N₂ und He (Gasdurchflußmengenverhältnis Ar:O₂:N₂:He = 6:5:11:16) bei einem Gasdruck von 0,1 Pa auf die Leistung einer Gleichstromversorgung die Leistung einer Gleichstromversorgung 3,0 kW eingestellt wurde, wodurch ein Film ausgebildet wurde, der aus Molybdän, Silicium, Sauerstoff und Stickstoff bestand (Mo: 1,6 at-%, Si: 38,8 at-%, O: 18,8 at-%, N: 41,1 at-%) und eine Dicke von 15 nm hatte.

[0139] Die Gesamtdicke des lichtabschirmenden Films wurde auf 52 nm eingestellt. Die optische Dichte (OD) des lichtabschirmenden Films betrug 3,0 bei der Wellenlänge 193 nm von ArF-Excimerlaser-Belichtungslicht.

[0140] Dann wurde auf das mit dem lichtabschirmenden Film ausgebildete Substrat eine Wärmebehandlung angewandt. Konkret wurde unter Verwen-

dung eines Glühofens die Wärmebehandlung in der Atmosphäre bei einer Erhitzungstemperatur von 550°C über eine Erhitzungsdauer von 1 Stunde ausgeführt.

[0141] Auf die oben beschriebene Weise wurde ein Binärmaskenrohling gemäß dem vorliegenden Beispiel hergestellt.

[0142] Dann wurde mit diesem Binärmaskenrohling eine Binärmaske gefertigt. Zunächst wurde eine Positivresistschicht für Elektronenstrahlschreiben (PRL009, hergestellt von FUJIFILM Electronics Materials Co., Ltd.) auf dem Maskenrohling ausgebildet.

[0143] Dann wurde mit einer Elektronenstrahlschreibvorrichtung eine erforderliche Struktur auf die auf dem Maskenrohling ausgebildete Resistschicht geschrieben, und danach wurde die Resistschicht mit einem vorgegebenen Entwickler entwickelt, wodurch eine Resiststruktur ausgebildet wurde.

[0144] Dann wurde mit der Resiststruktur als Maske der lichtabschirmende Film mit dreischichtiger Struktur trocken geätzt, wodurch eine lichtabschirmende Filmstruktur gebildet wurde. Als Trockenätzgas wurde ein Mischgas aus Cl₂ und O₂ (Cl₂:O₂ = 4:1) verwendet.

[0145] Dann wurde die übrige Resiststruktur abgelöst, wodurch man eine Binärmaske gemäß dem vorliegenden Beispiel erhielt. Es gab nahezu keine Veränderung der optischen Dichte (OD) des lichtabschirmenden Films bei der Wellenlänge 193 nm von ArF-Excimerlaser-Belichtungslicht im Vergleich zum Fertigungszeitpunkt des Maskenrohlings.

[0146] Dann wurde ferner eine Sauerstoffplasmabehandlung auf die erhaltene Binärmaske angewandt. Konkret wurde durch Einstellen des Inneren einer Kammer auf eine O₂-Gasatmosphäre (O₂-Gasdurchflußmenge: 100 Standard-cm³, Druck: 5 Pa) und Anlegen einer induktiv gekoppelten HF-Plasmaleistung von 750 W und einer HF-Vorspannungslleistung von 250 W das O₂-Gas in ein Plasma umgewandelt, und das gebildete Sauerstoffplasma wurde auf den lichtabschirmenden Film eingestrahlt. In diesem Fall wurde die Bestrahlungszeit mit dem Sauerstoffplasma auf 5 Minuten eingestellt.

[0147] Nach detaillierter Beobachtung eines Schnitts des lichtabschirmenden Films mit einem TEM (Durchstrahlungselektronenmikroskop) nach der Sauerstoffplasmabehandlung war an Oberflächenabschnitten von Seitenwänden einer durch die Mo-SiON-Schicht/MoSi-Schicht/MOSiON-Schicht (besonders die MoSi-Schicht) gebildeten Struktur eine Überzugsschicht mit einer Dicke von 5 nm ausgebildet. Ferner wurde nach detaillierter Analyse der Zusammensetzung dieser Überzugsschicht bestä-

tigt, daß sie eine Schicht war, die hauptsächlich Si und Sauerstoff enthielt.

[0148] Auf die der Sauerstoffplasmabehandlung ausgesetzte Binärmaske wurde ArF-Excimerlaserlicht kontinuierlich so eingestrahlt, daß die Gesamtdosis 30 kJ/cm² erreichte. Ein Schnitt der lichtabschirmenden Filmstruktur nach der Bestrahlung wurde mit einem TEM (Durchstrahlungselektronenmikroskop) im Detail beobachtet. Als Ergebnis wurde eine modifizierte Schicht, wie sie herkömmlicherweise gebildet wird, nicht ausdrücklich bestätigt, und ferner wurde eine Vergrößerung der Linienbreite (Änderung der kritischen Abmessungen (CD)) auf weniger als 5 nm verringert. Daher ist ersichtlich, daß der Binärmaskenrohling und die Binärmaske gemäß diesem Beispiel gleichfalls eine äußerst hohe Lichtbeständigkeit gegen kumulative Bestrahlung mit kurzwelligem Licht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm aufweisen.

(Beispiel 6)

[0149] Dieses Beispiel ist das gleiche wie Beispiel 5, mit der Ausnahme, daß bezüglich eines lichtabschirmenden Films keine MoSiON-Schicht (rückseitige Antireflexionsschicht) ausgebildet wurde und eine MoSi-Schicht (lichtabschirmende Schicht) sowie eine MoSiON-Schicht (vorderseitige Antireflexionsschicht) unter den folgenden Bedingungen so ausgebildet wurden, daß die MoSi-Schicht (lichtabschirmende Schicht) zu einer MoSiN-Schicht (lichtabschirmenden Schicht) verändert wurde, deren Dicke und Si-Gehalt verändert wurden, die Dicke der MoSiON-Schicht (vorderseitigen Antireflexionsschicht) verändert wurde und die Gesamtdicke des lichtabschirmenden Films verändert wurde.

[0150] Die MoSiN-Schicht (lichtabschirmende Schicht) in dem lichtabschirmenden Film wurde als eine Schicht ausgebildet, die aus Molybdän, Silicium und Stickstoff bestand (Mo: 9 at-%, Si: 72,8 at-%, N: 18,2 at-%) und eine Dicke von 52 nm hatte. Die MoSiON-Schicht (vorderseitige Antireflexionsschicht) in dem lichtabschirmenden Film wurde als Schicht ausgebildet, die aus Molybdän, Silicium, Sauerstoff und Stickstoff bestand (Mo: 1,6 at-%, Si: 38,8 at-%, O: 18,8 at-%, N: 41,1 at-%) und eine Dicke von 8 nm hatte.

[0151] Die Gesamtdicke des lichtabschirmenden Films wurde auf 60 nm eingestellt. Die optische Dichte (OD) des lichtabschirmenden Films betrug 3,0 bei der Wellenlänge 193 nm des ArF-Excimerlaser-Belichtungslichts.

[0152] Dann wurde auf das mit dem lichtabschirmenden Film ausgebildete Substrat eine Wärmebehandlung angewandt. Konkret wurde unter Verwendung eines Glühofens die Wärmebehandlung in der

Atmosphäre bei einer Erhitzungstemperatur von 550°C über eine Erhitzungsdauer von 1 Stunde ausgeführt.

[0153] Auf die oben beschriebene Weise wurde ein Binärmaskenrohling gemäß dem vorliegenden Beispiel hergestellt.

[0154] Dann wurde mit diesem Binärmaskenrohling auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 eine Binärmaske gefertigt. Es gab nahezu keine Änderung der optischen Dichte (OD) des lichtabschirmenden Films bei der Wellenlänge 193 nm von ArF-Excimerlaser-Belichtungslicht im Vergleich zum Fertigungszeitpunkt des Maskenrohlings.

[0155] Dann wurde auf die erhaltene Binärmaske eine Sauerstoffplasmabehandlung unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 5 angewandt.

[0156] Nach detaillierter Beobachtung eines Schnitts des lichtabschirmenden Films im Detail mit einem TEM (Durchstrahlungselektronenmikroskop) nach der Sauerstoffplasmabehandlung war an Oberflächenabschnitten von Seitenwänden einer durch den MoSiN-Film/MoSiON-Film (besonders den MoSiN-Film) gebildeten Struktur eine Überzugsschicht mit einer Dicke von etwa 5 nm ausgebildet. Ferner wurde nach detaillierter Analyse der Zusammensetzung dieser Überzugsschicht bestätigt, daß es sich um eine Schicht handelte, die hauptsächlich Si und Sauerstoff enthielt.

[0157] Auf die der Sauerstoffplasmabehandlung ausgesetzte Binärmaske wurde ArF-Excimerlaserlicht kontinuierlich so eingestrahlt, daß die Gesamtdosis 30 kJ/cm² erreichte. Ein Schnitt der lichtabschirmenden Filmstruktur nach der Bestrahlung wurde mit einem TEM (Durchstrahlungselektronenmikroskop) im Detail beobachtet. Als Ergebnis wurde eine modifizierte Schicht, wie sie herkömmlicherweise gebildet wird, nicht ausdrücklich bestätigt, und ferner wurde eine Vergrößerung der Linienbreite (Änderung der kritischen Parameter (CD)) auf weniger als 5 nm verringert. Daher ist ersichtlich, daß der Binärmaskenrohling und die Binärmaske gemäß diesem Beispiel gleichfalls eine äußerst hohe Lichtbeständigkeit gegen kumulative Bestrahlung mit kurzwelligem Licht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm aufweisen.

(Vergleichsbeispiel 1)

[0158] Unter Verwendung eines synthetischen Quarzglassubstrats mit einer Größe von 6 × 6 Zoll und einer Dicke von 0,25 Zoll als lichtdurchlässigem Substrat wurde auf dem lichtdurchlässigen Substrat ein halbdurchlässiger Film ausgebildet, der aus nitriertem Molybdän und Silicium bestand.

[0159] Konkret wurde unter Verwendung eines Mischtargets aus Molybdän (Mo) und Silicium (Si) (Mo:Si = 10 Mol-%:90 Mol-%) reaktives Sputtern (Gleichstromsputtern) ausgeführt, indem in einer Mischgasatmosphäre aus Argon (Ar), Stickstoff (N₂) und Helium (He) (Gasdurchflußmengenverhältnis Ar:N₂:He = 5:49:46) bei einem Gasdruck von 0,3 Pa die Leistung einer Gleichstromquelle auf 3,0 kW eingestellt wurde, wodurch ein MoSiN-Film gebildet wurde, der aus Molybdän, Silicium und Stickstoff bestand und eine Dicke von 69 nm hatte.

[0160] Dann wurde auf das mit dem MoSiN-Film ausgebildete lichtdurchlässige Substrat eine Wärmebehandlung angewandt. Konkret wurde die Wärmebehandlung in der Atmosphäre bei einer Erhitzungstemperatur von 280°C über eine Erhitzungsdauer von 2 Stunden ausgeführt, wodurch man einen Halbton-Verschiebungsmaskenrohling erhielt. Der MoSiN-Film nach der Wärmebehandlung hatte eine Lichtdurchlässigkeit von 6,11% und eine Phasendifferenz von 175,6° für ArF-Excimerlaserlicht. Nach detaillierter Beobachtung eines Schnitts des MoSiN-Films mit einem TEM (Durchstrahlungselektronenmikroskop) nach der Wärmebehandlung ergab sich keine besondere Änderung in einem Oberflächenabschnitt des MoSiN-Films, so daß keine Überzugsschicht ausgebildet war.

[0161] Dann wurde mit diesem Phasenverschiebungsmaskenrohling eine Halbton-Phasenverschiebungsmaske auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 ausgebildet. Es gab nahezu keine Veränderung der Lichtdurchlässigkeit und Phasendifferenz des halbdurchlässigen Films in der gefertigten Phasenverschiebungsmaske im Vergleich zum Fertigungszeitpunkt des Maskenrohlings.

[0162] Auf die in diesem Vergleichsbeispiel erhaltene Phasenverschiebungsmaske wurde ArF-Excimerlaserlicht kontinuierlich so eingestrahlt, daß die Gesamtdosis 30 kJ/cm² erreichte. Lichtdurchlässigkeit und Phasendifferenz des halbdurchlässigen Films (MoSiN-Film) nach der Bestrahlung wurden gemessen. Als Ergebnis betrug die Lichtdurchlässigkeit 7,69%, und die Phasendifferenz betrug 170,8° für ArF-Excimerlaserlicht. Daher waren die Veränderungen nach der Bestrahlung so beschaffen, daß die Lichtdurchlässigkeitsänderung +1,58% betrug und die Phasendifferenzänderung -4,8° betrug, und folglich waren die Veränderungen sehr groß. Wenn Veränderungen auf diesem Niveau auftreten, kann die Phasenverschiebungsmaske nicht mehr als Photomaske verwendet werden. Ferner wurde ein Schnitt einer halbdurchlässigen Filmstruktur mit einem TEM (Durchstrahlungselektronenmikroskop) im Detail beobachtet. Als Ergebnis wurde eine modifizierte Schicht bestätigt, wie sie herkömmlicherweise gebildet wird, und außerdem wurde bestätigt, daß eine Vergrößerung der Linienbreite (Änderung der kriti-

schen Abmessungen (CD)) aufgrund der modifizierten Schicht 10 nm betrug.

(Vergleichsbeispiel 2)

[0163] Ein MoSiN-Film wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 als halbdurchlässiger Film auf einem lichtdurchlässigen Substrat ausgebildet. Dann wurde auf das mit dem Mo-SiN-Film ausgebildete lichtdurchlässige Substrat eine Wärmebehandlung angewandt. Konkret wurde die Wärmebehandlung in der Atmosphäre bei einer Erhitzungstemperatur von 400°C über eine Erhitzungsdauer von 2 Stunden ausgeführt, wodurch man einen Halbton-Phasenverschiebungsmaskenrohling erhielt. Der MoSiN-Film nach der Wärmebehandlung hatte eine Lichtdurchlässigkeit von 7,14% und eine Phasendifferenz von 178,1° für ArF-Excimerlaserlicht. Nach detaillierter Beobachtung eines Schnitts des MoSiN-Films mit einem TEM (Durchstrahlungselektronenmikroskop) nach der Wärmebehandlung ergab sich keine besondere Veränderung an einem Oberflächenabschnitt des MoSiN-Films, so daß keine Überzugsschicht gebildet wurde. Dann wurde mit diesem Phasenverschiebungsmaskenrohling eine Halbton-Phasenverschiebungsmaske auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gefertigt. Es gab nahezu keine Änderung der Lichtdurchlässigkeit und der Phasendifferenz des halbdurchlässigen Films in der gefertigten Phasenverschiebungsmaske im Vergleich zum Fertigungszeitpunkt des Maskenrohlings.

[0164] Auf die in diesem Vergleichsbeispiel erhaltene Phasenverschiebungsmaske wurde ArF-Excimerlaserlicht kontinuierlich so eingestrahlt, daß die Gesamtdosis 30 kJ/cm² erreichte. Lichtdurchlässigkeit und Phasendifferenz des halbdurchlässigen Films (MoSiN-Films) nach der Bestrahlung wurden gemessen. Als Ergebnis betrug die Lichtdurchlässigkeit 7,77%, und die Phasendifferenz betrug 174,8° für ArF-Excimerlaserlicht. Daher waren die Veränderungen nach der Bestrahlung so beschaffen, daß die Lichtdurchlässigkeitsänderung +0,63% betrug und die Phasendifferenzänderung -3,3° betrug, und folglich waren die Veränderungen sehr groß. Wenn die Veränderungen auf diesem Niveau auftreten, kann die Phasenverschiebungsmaske nicht mehr als Photomaske eingesetzt werden. Ferner wurde ein Schnitt der halbdurchlässigen Filmstruktur mit einem TEM (Durchstrahlungselektronenmikroskop) im Detail beobachtet. Als Ergebnis wurde eine modifizierte Schicht bestätigt, wie sie herkömmlicherweise ausgebildet wird, und es wurde auch bestätigt, daß eine Vergrößerung der Linienbreite (Änderung der kritischen Abmessungen (CD)) aufgrund der modifizierten Schicht 8 nm betrug.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 2002-156742 A [\[0009\]](#)
- JP 2002-258455 A [\[0009\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Fertigung eines Photomaskenrohrlings, der auf einem lichtdurchlässigen Substrat einen Dünnfilm zur Ausbildung einer Übertragungsstruktur aufweist, wobei das Verfahren aufweist: Ausbildung des Dünnfilms, der aus einem Material besteht, das ein Metall und Silicium enthält, auf dem lichtdurchlässigen Substrat; und danach Durchführen einer Vorbehandlung zur Modifikation einer Hauptfläche des gebildeten Dünnfilms, so daß bei kumulativer Einstrahlung von Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm auf eine Dünnfilmstruktur einer durch Strukturieren des Dünnfilms zu erzeugenden Photomaske eine Übertragungscharakteristik der Dünnfilmstruktur sich nicht mehr als in einem vorgegebenen Grad verändert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei an einer Oberflächenschicht des Dünnfilms durch die Behandlung eine Silicium und Sauerstoff enthaltende Schicht ausgebildet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Behandlung eine Wärmebehandlung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei 450°C bis 900°C ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Behandlung ein Ausheizen durch Bestrahlen mit einer Blitzlichtlampe in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre mit einer Energiedichte von 5 bis 14 kJ/cm² ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Behandlung eine Sauerstoffplasmabehandlung ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei eine durch die Behandlung modifizierte Oberflächenschicht des Dünnfilms eine Dicke von höchstens 10 nm aufweist.

7. Verfahren zur Fertigung eines Photomaskenrohrlings, der auf einem lichtdurchlässigen Substrat einen Dünnfilm zur Ausbildung einer Übertragungsstruktur aufweist, wobei das Verfahren aufweist: Ausbilden des Dünnfilms, der aus einem Material besteht, das ein Metall und Silicium enthält, auf dem lichtdurchlässigen Substrat; und danach Ausbilden einer Schutzschicht auf dem gebildeten Dünnfilm, so daß bei kumulativer Einstrahlung von Belichtungslicht mit einer Wellenlänge von höchstens 200 nm auf eine Dünnfilmstruktur einer durch Strukturieren des Dünnfilms zu erzeugenden Photomaske eine Übertragungscharakteristik der Dünnfilmstruktur sich nicht mehr als in einem vorgegebenen Grad ändert.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Schutzschicht aus einem Silicium und Sauerstoff enthaltenden Material besteht.

9. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Schutzschicht eine Dicke von höchstens 15 nm aufweist.

10. Verfahren nach Anspruch 1 oder 7, wobei der Dünnfilm ein halbdurchlässiger Film ist, der aus einem Material besteht, das eine Übergangsmetallsilicidverbindung enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das Übergangsmetallsilicid Molybdänsilicid ist.

12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 7, wobei der Dünnfilm ein lichtabschirmender Film ist, der aus einem Material besteht, das eine Übergangsmetallsilicidverbindung enthält.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Übergangsmetallsilicid Molybdänsilicid ist.

14. Verfahren zur Fertigung einer Photomaske, das einen Schritt zum Strukturieren des Dünnfilms in dem Photomaskenrohrling gemäß Anspruch 1 oder 7 durch Ätzen aufweist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

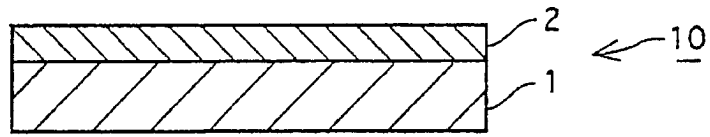


FIG. 1

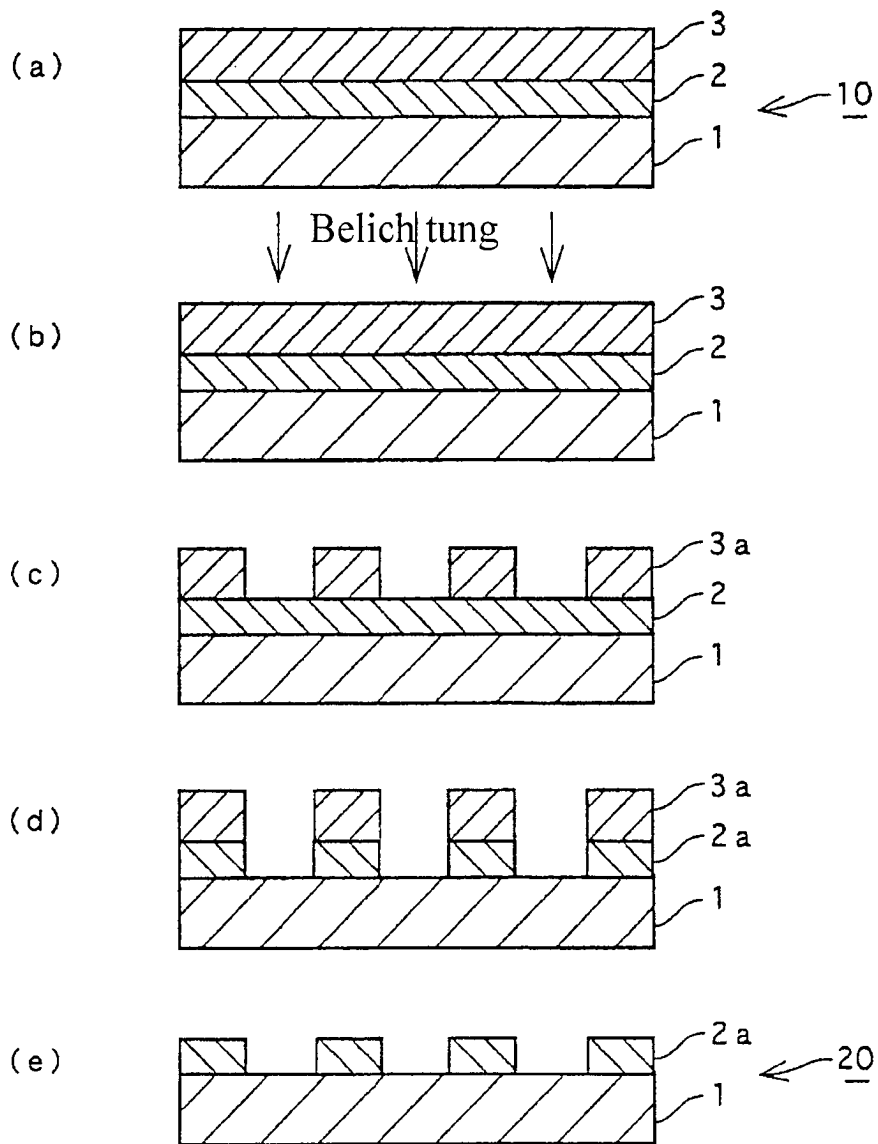


FIG. 2