

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-9038

(P2010-9038A)

(43) 公開日 平成22年1月14日(2010.1.14)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
G 0 3 F 1/08 (2006.01) G 0 3 F 1/08 G 2 H 0 9 5

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2009-145945 (P2009-145945)	(71) 出願人	000113263 H O Y A 株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
(22) 出願日	平成21年6月19日(2009.6.19)	(74) 代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	61/075,565	(74) 代理人	100095360 弁理士 片山 英二
(32) 優先日	平成20年6月25日(2008.6.25)	(74) 代理人	100114409 弁理士 古橋 伸茂
(33) 優先権主張国	米国(US)	(74) 代理人	100104282 弁理士 鈴木 康仁
		(72) 発明者	野澤 順 東京都新宿区中落合二丁目7番5号 H O Y A 株式会社内

最終頁に続く

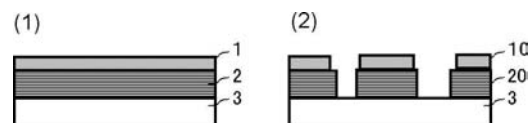
(54) 【発明の名称】 位相シフトマスクブランク、位相シフトマスクおよび位相シフトマスクブランクの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】位相シフト膜の膜厚を薄膜化させ、O P C パターンが倒壊することなく、パターン精度の要求を満足でき、光学特性の制御性、パターン欠陥検査が可能な位相シフトマスク、およびその原版である位相シフトマスクブランクを提供する。

【解決手段】透光性基板上に、A r F エキシマレーザー光の波長に対する透過率が9%以上30%以下で、位相差が150°以上180°未満の光学特性を有する金属、S i およびNを主な構成要素とする位相シフト膜と、位相シフト膜上に形成された遮光膜とを有し；前記位相シフト膜の膜厚が80nm以下であり；A r F エキシマレーザー光の波長に対する屈折率(n)が2.3以上であり、消衰係数(k)が0.28以上である、ことを特徴とする位相シフトマスクブランク。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体デザインルール 32 nm ノード以降で使用され、ArF エキシマレーザー光で露光される位相シフトマスクの原版である位相シフトマスクブランクであって、

透光性基板上に、ArF エキシマレーザー光の波長に対する透過率が 9 % 以上 30 % 以下で、位相差が 150 ° 以上 180 ° 未満の光学特性を有する金属、Si および N を主な構成要素とする位相シフト膜と、位相シフト膜上に形成された遮光膜とを有し、

前記位相シフト膜の膜厚が 80 nm 以下であり、

ArF エキシマレーザー光の波長に対する屈折率 (n) が 2 . 3 以上であり、消衰係数 (k) が 0 . 28 以上である、ことを特徴とする位相シフトマスクブランク。

10

【請求項 2】

半導体デザインルール 32 nm ノード以降で使用され、ArF エキシマレーザー光で露光される位相シフトマスクの原版である位相シフトマスクブランクであって、

透光性基板上に、ArF エキシマレーザー光の波長に対する透過率が 10 % 以上 30 % 以下で、位相差が 150 ° 以上 170 ° 以下の光学特性を有する金属、Si および N を主な構成要素とする位相シフト膜と、位相シフト膜上に形成された遮光膜とを有し、

前記位相シフト膜の膜厚が 65 nm 以下であり、

ArF エキシマレーザー光の波長に対する屈折率 (n) が 2 . 3 以上 2 . 6 以下であり、消衰係数 (k) が 0 . 28 以上 0 . 48 以下である、ことを特徴とする位相シフトマスクブランク。

20

【請求項 3】

前記位相シフト膜は、欠陥検査機の光の波長における透過率が 60 % 以下であって、かつ、前記位相シフト膜をエッチングしてパターンニングする際のエッチング終点検出に使用される光の波長における反射率が 20 % 以上の光学特性を有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 4】

前記位相シフト膜は、波長 400 nm の光に対する消衰係数 (k) が 0 . 03 超であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 5】

前記位相シフト膜における、オーグエ電子分光法に基づく測定結果から算出された (金属の原子濃度) / (金属の原子濃度 + Si の原子濃度) の値 (A) が 0 . 06 ~ 0 . 13 であり、N が 35 原子 % 以上 55 原子 % 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の位相シフトマスクブランク。

30

【請求項 6】

前記位相シフト膜における、オーグエ電子分光法に基づく測定結果から算出された (金属の原子濃度) / (金属の原子濃度 + Si の原子濃度) の値 (R) は、0 . 01 ~ 0 . 08 であり、N が 45 原子 % 以上 65 原子 % 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 7】

前記遮光膜が、前記位相シフト膜側から遮光層と表面反射防止層とを含む積層構造を有し、前記位相シフト膜と前記遮光膜により ArF エキシマレーザー光の波長に対する光学濃度が 2 . 8 以上となる膜厚を有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の位相シフトマスクブランク。

40

【請求項 8】

前記遮光膜の膜厚が 60 nm 以下であることを特徴とする請求項 7 記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 9】

前記遮光膜は、前記位相シフト膜側から Cr、O、C および N を含む下層と、Cr および N を含む中間層と、Cr、O、C および N を含む上層とから構成されていることを特徴とする請求項 8 記載の位相シフトマスクブランク。

50

【請求項 10】

前記遮光膜は、前記位相シフト膜側から実質的にCr、O、CおよびNからなる下層と、実質的にCr、OおよびNからなる中間層と、実質的にCr、O、CおよびNからなる上層とから構成されていることを特徴とする請求項8記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 11】

前記位相シフトマスクブランクは、ArF液浸リソグラフィーに使用される位相シフトマスクの原版であることを特徴とする請求項1または2記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 12】

請求項1または2記載の位相シフトマスクブランクにおける前記位相シフト膜をパターンニングして位相シフト膜パターンが形成されていることを特徴とする位相シフトマスク。

10

【請求項 13】

請求項12記載の位相シフトマスクに形成されている回路パターンを、フォトリソグラフィー技術を利用して、半導体基板上に形成されているレジストに転写して半導体装置を製造する半導体装置の製造方法。

【請求項 14】

半導体デザインルール32nmノード以降で使用され、ArFエキシマレーザー光で露光される位相シフトマスクの原版である位相シフトマスクブランクであって、

MoとSiを含有するモリブデンシリサイドターゲットを使用し、窒素ガス含有雰囲気中で反応性スパッタリングにより、透光性基板上に、Moと、Siと、Nを主な構成要素とする位相シフト膜を形成する位相シフトマスクブランクの製造方法であって、

20

前記モリブデンシリサイドターゲットに含まれるMoとSiの合計含有量に対するMoの含有量が2%以上5%未満であって、相対密度が98%以上であることを特徴とする位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項 15】

前記モリブデンシリサイドターゲットは、Bが 10^{20} atom/cm³以上含まれていることを特徴とする請求項14記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項 16】

前記位相シフト膜を前記透光性基板上に形成した後、窒素ガス含有雰囲気中にて加熱処理を行い、前記位相シフト膜のArFエキシマレーザー光の波長に対する透過率を9%以上30%以下とすることを特徴とする請求項14記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

30

【請求項 17】

前記位相シフト膜を前記透光性基板上に形成した後、窒素ガス含有雰囲気中にて加熱処理を行い、欠陥検査機の光の波長における透過率が60%以下であって、かつ、前記位相シフト膜をエッチングしてパターンニングする際のエッチング終点検出に使用される光の波長における反射率が20%以上とすることを特徴とする請求項14記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

【請求項 18】

前記位相シフト膜を前記透光性基板上に形成した後、窒素ガス含有雰囲気中にて加熱処理を行い、前記位相シフト膜の波長400nmの光に対する消衰係数(k)を0.03超とすることを特徴とする請求項14記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、位相シフトマスクブランク、位相シフトマスクおよび位相シフトマスクブランクの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイス等の高集積化は、性能、機能の向上（高速動作や低消費電力化等）や低

50

コスト化をもたらす利点があり、半導体デバイスの回路パターンの微細化はますます加速されている。この回路パターンの微細化を支えているのがリソグラフィ技術であり、回路パターンを転写する転写用マスクは、露光装置、レジスト材料とともに重要技術として位置づけられている。

【0003】

近年、半導体デバイスデザインルール32nmノードおよび22nmノードの半導体デバイス開発が進められている。このような半導体デバイスに形成される最小線幅は、ArFエキシマレーザー露光光の波長(λ :193.4nm)の $1/9 \sim 1/6$ に相当している。

【0004】

特に32nmノード以降の世代の半導体デバイスは、従来の位相シフト法、斜入射照明法や瞳フィルター法などの超解像技術(Resolution Enhancement Technology:RET)、光近接効果補正(Optical Proximity Correction:OPC)技術等を適用しても製造が困難になってきており、超高NA技術(液浸リソグラフィ、液浸露光)や二重露光法(ダブルパターンニング)等が必要となってきた。

【0005】

位相シフト法は、位相シフト部を透過する露光光に対して所定の位相差(例えば、 160° から 200°)を生じさせ、光の干渉作用を利用して転写パターンの解像度を向上させる手法である。

位相シフト法において、露光光に対する透過率が9%以上、好ましくは透過率が10%以上30%の非常に高い解像性を有する位相シフトマスクを有するハーフトーン型位相シフトマスクが32nmノード以降の世代の半導体デバイスに適用できる可能性がある、として近年注目されている。

【0006】

このハーフトーン型位相シフトマスクとしては、2つのタイプが提案されている。

一つは、日本国特許公開公報特開2006-78953号公報に記載の位相シフトマスクで、9~15%の透過率、位相差が $110^\circ \sim 135^\circ$ の位相シフト膜を透光性基板上に形成した後、この位相シフト膜をパターンニングし、パターンニングした位相シフト膜をマスクにして透光性基板をエッチングして、透光性基板と位相シフト膜が透過する露光光に対する位相差が 180° になるまで基板を彫り込んだ、「彫り込みタイプの位相シフトマスク」である。

もう一つは、日本国特許公開公報特開2003-280168号公報に記載の位相シフトマスクで、透光性基板上に透過率制御層と位相差制御層をこの順に積層させた位相シフト膜を形成したもので、位相シフト膜が透過する光の透過率が20~40%、位相差が 180° となるようにした「2層タイプの位相シフトマスク」である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2006-78953号公報

【特許文献2】特開2003-280168号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

前者の彫り込みタイプの位相シフトマスクの場合、透光性基板を位相差が 180° となるように正確に制御することが困難であること、基板彫り込み部の欠陥修正が困難であること等の問題がある。

また、後者の2層タイプの位相シフトマスクの場合、通常、位相差を正確に制御するため、透過率制御層は透光性基板と、位相差制御層に対してエッチング選択性を有する材料としているため、位相シフトマスク製造の際には、エッチング回数が増えること、 180° の位相差を設けるために必要な膜厚が100nm以上と厚くなるため、パターンの最小

10

20

30

40

50

幅が50nm以下のOPCパターンが不可欠となる32nmノード以降の世代では、パターンの倒壊やパターン精度の要求を満たすことが困難であるという問題がある。

【0009】

そこで、位相シフト膜の膜厚を薄膜化させ、OPCパターンが倒壊することなく、パターン精度の要求を満足でき、光学特性の制御性、パターン欠陥検査が可能な位相シフトマスク、およびその原版である位相シフトマスクブランクが求められている。

【0010】

また、従来の位相シフトマスクの位相差は、位相シフト効果を最大限に発揮させるため、通常180°に設定されることが求められている。

【課題を解決するための手段】

10

【0011】

本発明者らは、32nmノード世代以降で必須の液浸リソグラフィーの露光条件下においては、必ずしも位相差が180°である必要性はなく、位相差を180°未満に設定したことによる位相シフト膜の薄膜化によるOPCパターンや、回路パターンのパターン断面形状の良化など等の利点が多いことがわかった。

【0012】

そこで、本発明者らは、基板を掘り込まなくても十分に位相シフト効果による解像性を高めて良好な転写パターン特性が得られる150°以上の位相差であって、かつ、180°未満の位相差に設定して、位相シフト膜を薄膜化させた。

【0013】

20

さらに本発明者らは、位相シフト膜の薄膜化について検討し、品質の良いモリブデンシリサイド(MoS₂)ターゲットが安定的に製造できる限界まで、Mo + Siの合計量に対するMo含有量を低減させることを行った。また、位相シフト膜の薄膜化に有効的な屈折率を高めるために、成膜中の窒素(N)含有ガスの流量を上昇させ、位相シフト膜に含まれるNの含有量を可能な限り多くした。さらに、露光光に対する透過率が不足している場合には、成膜中の酸素含有ガスの流量を最低限必要な流量に限定して酸素含有ガスを用いることにより、位相シフト膜に含まれる酸素(O)の含有量を可能な限り少なくした。

【0014】

A 本発明の第1の態様

本発明は、第1の態様の位相シフトマスクブランク等として、以下のような位相シフトマスクブランク等を提供する。

30

[A1]

半導体デザインルール32nmノード以降で使用され、ArFエキシマレーザー光で露光される位相シフトマスクの原版である位相シフトマスクブランクであって、

透光性基板上に、ArFエキシマレーザー光の波長に対する透過率が9%以上30%以下で、位相差が150°以上180°未満の光学特性を有する金属と、Siと、Nを主な構成要素とする位相シフト膜と、位相シフト膜上に形成された遮光膜とを有し、

前記位相シフト膜の膜厚が80nm以下であり、

ArFエキシマレーザー光の波長に対する屈折率(n)が2.3以上であり、消衰係数(k)が0.28以上である、ことを特徴とする位相シフトマスクブランク。

40

[A2]

前記位相シフト膜が金属とSiとNを含み、(金属の原子濃度)/(金属の原子濃度 + Siの原子濃度)の値が0.06~0.13、Nが35原子%以上55原子%以下であることを特徴とする[A1]に記載の位相シフトマスクブランク。

当該位相シフトマスクブランクの位相シフト膜において、Oを含有する場合、Oが20原子%以下であることが好ましい。

[A3]

前記遮光膜が、前記位相シフト膜側から遮光層、表面反射防止層とを有する積層構造を有し、前記位相シフト膜と前記遮光膜によりArFエキシマレーザー光の波長に対する光学濃度が2.8以上となる膜厚を有することを特徴とする[A1]に記載の位相シフトマ

50

スクブランク。

[A 4]

前記遮光膜の膜厚が 6 0 n m 以下であることを特徴とする [A 3] 記載の位相シフトマスクブランク。

[A 5]

前記遮光膜または前記遮光層上に、エッチング選択性の異なるエッチングマスク用膜が形成されてなる [A 4] 記載の位相シフトマスクブランク。

【 0 0 1 5 】

本明細書中、「主な構成要素」とは、その構成要素が少なくとも 7 0 原子 % 以上含むことを意味する。

10

また、本明細書中、特に言及がなければ、位相シフト膜等に含まれる各元素の含有量は、オーグエ電子分光法で測定された測定結果に基づく。

【 0 0 1 6 】

上述の位相シフト膜の位相差、透過率、膜厚を全て考慮したとき、[A 1] の最も好ましい位相シフトマスクブランクは、透光性基板上に、A r F エキシマレーザー光の波長に対する透過率が 1 0 % 以上 2 0 % 以下で、位相差が 1 5 0 ° 以上 1 7 0 ° 以下の光学特性を有する金属と、S i と、N を主な構成要素とする位相シフト膜と、位相シフト膜上に形成された遮光膜とを有し、前記位相シフト膜の膜厚が 6 5 n m 以下であって、かつ、A r F エキシマレーザー光の波長に対する屈折率 (n) が 2 . 3 以上 2 . 6 以下、消衰係数 (k) が 0 . 2 8 以上 0 . 4 8 以下である位相シフトマスクブランクである。

20

【 0 0 1 7 】

[A 3] および後述する [B 3] の位相シフトマスクブランクでは、位相シフト膜上に形成される遮光膜が、位相シフト膜側から遮光層、表面反射防止層とを有する積層構造を有し、位相シフト膜と遮光膜により A r F エキシマレーザー光の波長に対する光学濃度が 2 . 8 以上となる膜厚を有している。したがって、この [A 3] や [B 3] の位相シフトマスクブランクを使用して、たとえば、図 1 の (2) に記載されているような、位相シフト膜パターン 2 0 上にさらに遮光膜パターン 1 0 が形成された位相シフトマスク (トライトーンマスク) を作成でき、位相シフト膜を透過した光に基づき転写領域に形成される位相シフト膜パターンによる被転写基板のパターン不良を防止することができる。

30

【 0 0 1 8 】

[A 4] および後述する [B 4] の位相シフトマスクブランクでは、遮光膜の膜厚が 6 0 n m 以下としているので、遮光膜パターンの断面形状が垂直形状に近く、また、3 2 n m ノードに要求されるパターン精度が得られる。したがって、この遮光膜パターンをマスクとしてパターンニングする位相シフト膜パターンも、3 2 n m ノードに要求されるパターン精度が得られる。

【 0 0 1 9 】

[A 5] および後述する [B 5] の位相シフトマスクブランクでは、位相シフト膜上に形成された遮光膜上に、遮光膜のドライエッチングに対して耐性を有する無機系材料からなるエッチングマスク用膜が積層された構造を有し、エッチングマスク用膜上に形成するレジスト膜の膜厚を薄膜化できるので、微細パターン形成に有利となるだけでなく、ローディング効果を抑制した位相シフトマスクブランクとなる。エッチングマスク用膜は反射防止機能を有してもよい。また、エッチングマスク用膜は位相シフト膜のエッチングと共に剥離可能な材料であってもよい。

40

【 0 0 2 0 】

本発明の好ましい態様の位相シフトマスクブランクは、位相シフト膜がモリブデンシリサイド (M o S i) 系の材料であり、遮光膜の材料は、位相シフト膜に対してエッチング選択性を有する (エッチング耐性を有する) クロムや、クロムに O 、 N 、 C などの元素を添加したクロム化合物で構成されることが好ましく、エッチングマスク用の膜は、遮光膜のエッチングに対してエッチング選択性を有する (エッチング耐性を有する) S i を含む材料で構成することが好ましい。

50

【 0 0 2 1 】

[A 5] および後述する [B 5] の遮光膜上にエッチングマスク用膜を形成した位相シフトマスクブランクは、レジストパターンをマスクにして S i を含むエッチングマスク用膜をフッ素系ガスによるドライエッチングによりパターンニングする際に、レジストパターンのダメージが少ないことから、エッチングマスク用膜上に形成するレジスト膜の膜厚は、200nm以下よりも更に薄くすることが可能となり、150nm以下とすることができる。この場合、さらにレジストパターンの微細化が実現できる。

【 0 0 2 2 】

B 本発明の第2の態様

一般的に、透光性基板上に高透過性の位相シフト膜が形成されているか否かを確認することが難しい。位相シフトマスクブランク製造過程において、透光性基板上に位相シフト膜が形成されていないと目視または自動検知機で判断してしまうことにより、2度位相シフト膜を成膜してしまうというミスが発生しやすい。

また、モリブデンシリサイドターゲットが安定的に製造できる限界まで、M o + S i の合計含有量に対するM o 含有量を低減させることにより、成膜時の不安定要因となり位相シフト膜に欠陥が発生し、歩留まり低下の原因となる。

高透過率の位相シフト膜の膜厚を薄膜化させても、安定して高歩留まりでかつ、人為的なミスがなく製造することができる位相シフトマスクブランク、およびその製造方法が求められている。

【 0 0 2 3 】

そこで、本発明は、第2の態様の位相シフトマスクブランク等として、以下のような位相シフトマスクブランク等を提供する。

【 0 0 2 4 】

[B 1]

半導体デザインルール32nmノード以降で使用され、A r F エキシマレーザー光で露光される位相シフトマスクの原版である位相シフトマスクブランクであって、

透光性基板上に、A r F エキシマレーザー光の波長に対する透過率が9%以上30%以下で、位相差が150°以上180°未満の光学特性を有する金属と、S i と、Nを主な構成要素とする位相シフト膜と、位相シフト膜上に形成された遮光膜とを有し、

前記位相シフト膜の膜厚が80nm以下であり、

波長400nmの光に対する前記位相シフト膜の消衰係数(k)が0.03超である、ことを特徴とする位相シフトマスクブランク。[B 2]

前記位相シフト膜が金属とS i とNを含み、(金属の原子濃度)/(金属の原子濃度+S i の原子濃度)の値が0.06~0.13、Nが35原子%以上55原子%以下であることを特徴とする[B 1]に記載の位相シフトマスクブランク。

当該位相シフトマスクブランクの位相シフト膜において、Oを含有する場合、Oが20原子%以下であることが好ましい。

[B 3]

前記遮光膜が、前記位相シフト膜側から遮光層、表面反射防止層とを有する積層構造を有し、前記位相シフト膜と前記遮光膜によりA r F エキシマレーザー光の波長に対する光学濃度が2.8以上となる膜厚を有することを特徴とする[B 1]に記載の位相シフトマスクブランク。

[B 4]

前記遮光膜の膜厚が60nm以下であることを特徴とする[B 3]に記載の位相シフトマスクブランク。

[B 5]

前記遮光膜または前記遮光層上に、エッチング選択性の異なるエッチングマスク用膜が形成されてなる[B 4]に記載の位相シフトマスクブランク。

【 0 0 2 5 】

[B 1] の位相シフトマスクブランクでは、位相シフト膜の透過率が9%以上30%以

10

20

30

40

50

下、膜厚が 80 nm 以下と薄膜であっても、膜の有無を確認するための目視や自動検知機で感知する波長 400 nm の光に対する消衰係数 (k) が 0.03 超であるので、透光性基板の位相シフト膜が形成される主表面と直交関係にある端面から膜の有無を確認することができる。たとえば、膜の有無を目視で確認する場合においては、位相シフト膜が形成している場合、透光性基板の端面から薄茶色、薄黄褐色や薄黄色などの着色で確認できる。位相シフト膜が形成していない場合は、透光性基板の端面の色は透明であるので、膜の有無を確実に確認することができる。

【0026】

金属と、Si と、N を主な構成要素とする位相シフト膜では、一般的に、消衰係数 (k) の値は、波長が大きくなるほど小さくなるため、可視光領域の波長範囲の下限である波長 400 nm における消衰係数 (k) が最も大きくなる。従って、本発明においては、位相シフト膜の着色を判別できる指標として、波長 400 nm における消衰係数 (k) の値を用いる。

【0027】

また、位相シフト膜の波長 400 nm における消衰係数 (k) は、0.04 以上であることが好ましい。

【0028】

C 本発明の第3の態様

本発明は、第3の態様の位相シフトマスクブランク等として、以下のような位相シフトマスクブランクの製造方法等を提供する。

[C1]

半導体デザインルール 32 nm ノード以降で使用され、ArF エキシマレーザー光で露光される位相シフトマスクの原版である位相シフトマスクブランクであって、

Mo (モリブデン) と Si (ケイ素) を含有するモリブデンシリサイドターゲットを使用し、窒素ガス含有雰囲気中で反応性スパッタリングにより、透光性基板上に、Mo と、Si と、N (窒素) を主な構成要素とする位相シフト膜を形成する位相シフトマスクブランクの製造方法であって、

前記モリブデンシリサイドターゲットに含まれる Mo と Si の合計含有量に対するモリブデンの含有量が 2% 以上 5% 未満であって、相対密度が 98% 以上であることを特徴とする位相シフトマスクブランクの製造方法。

[C2]

前記モリブデンシリサイドターゲットは、ホウ素 (B) が $10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以上含まれていることを特徴とする [C1] 記載の位相シフトマスクブランクの製造方法。

【0029】

[C1] の位相シフトマスクブランクの製造方法では、製造過程で使用するモリブデンシリサイドターゲットに含まれる Mo と Si の合計含有量に対する Mo の含有量が 2% 以上 5% 未満としたことによって、位相シフト膜の透過率が 9% 以上 30% 以下とするための O の含有量が 20% 未満とすることができ、位相シフト膜の位相差 150° 以上 180° 未満を得るための膜厚を 80 nm 以下と薄くすることができるため、32 nm ノード以降の世代で不可欠な OPC パターンの倒壊を防止することができる。

【0030】

また、モリブデンシリサイドターゲットの相対密度を 98% 以上であるので、窒素ガス含有雰囲気での反応性スパッタリング時においても安定して位相シフト膜を成膜することができる。

【0031】

モリブデンシリサイドターゲットの相対密度は、以下のように算出される。

相対密度 = ターゲットの密度 / 理論密度

ターゲット密度 = ターゲットの重量 / ターゲットの体積 (g/cm^3)

理論密度 = $(A_m \times M_m + A_s \times M_s) \times D_m \times D_s / (A_m \times M_m \times D_s + A_s \times M_s \times D_m)$

Mo の原子量 : A_m

10

20

30

40

50

S i の原子量 : As
M o の密度 : Dm (g / c m ³)
S i の密度 : Ds (g / c m ³)
M o の比率 : Mm (原子 %)
S i の比率 : Sm (原子 %)

【 0 0 3 2 】

[C 2] の位相シフトマスクブランクの製造方法では、モリブデンシリサイドターゲットの M o 比率が 2 % 以上 5 % 未満と少ない場合であっても、ホウ素 (B) が 10^{20} a t m / c m ³ 以上含まれているために、窒素ガス含有雰囲気での反応性スパッタリング時においても異常放電を防止でき、位相シフト膜の欠陥を抑えることができる。

10

【 0 0 3 3 】

なお、モリブデンシリサイドターゲットにおける M o と S i の組成は、蛍光 X 線分析法により測定された含有量に基づいて算出された値とする。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 4 】

本発明の好ましい態様によれば、32nmノード以降の世代で不可欠なOPCパターンにおいてもパターンが倒壊することなく、パターン精度の要求を満足させることが可能となった。

【 0 0 3 5 】

本発明の好ましい態様によれば、欠陥検査機の波長(257nm)における透過率が60%以下となり、さらに、位相シフト膜をエッチングしてパターンニングする際のエッチング終点検出に使用されている光の波長(678nm)においての反射率が20%以上となり、位相差の制御性が良好となった。これによって、欠陥検査も可能で32nmノード以降の世代で実用上可能な位相シフトマスク、および位相シフトマスクブランクを提供することが可能となった。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 6 】

【 図 1 】 位相シフトマスクブランクおよび位相シフトマスクの模式図である。

【 図 2 】 実施例 1 の位相シフト膜の透過率と反射率カーブを示すグラフである。

【 図 3 】 実施例 1 の位相シフト膜のオージェ電子分光法分析結果を示すグラフである。

30

【 図 4 】 実施例 2 の位相シフト膜の透過率と反射率カーブを示すグラフである。

【 図 5 】 実施例 2 の位相シフト膜のオージェ電子分光法分析結果を示すグラフである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 7 】

1 位相シフトマスクブランク

本発明の位相シフトマスクブランクは、透光性基板上に位相シフト膜と遮光膜とを有する。好ましくは、図1の(1)に示すように、透光性基板3上に、位相シフト膜2が設けられ、当該位相シフト膜上に遮光膜1が設けられている。本発明のフォトマスクブランクには、レジスト膜が形成されたフォトマスクブランクもレジスト膜が形成されていないフォトマスクブランクも含まれる。

40

本発明の位相シフトマスクブランクは、液浸リソグラフィーで使用する場合は特に有効である。

【 0 0 3 8 】

1.1 透光性基板

透光性基板は透光性を有する基板であれば特に限定されないが、合成石英基板、アルミノシリケートガラス基板、フッ化カルシウム基板、フッ化マグネシウム基板等を用いることができる。これらの中でも、合成石英基板は平坦度および平滑度が高く、フォトマスクを使用して半導体基板上へのパターン転写を行う場合、転写パターンの歪みが生じにくく高精度のパターン転写が行えるため好ましい。

【 0 0 3 9 】

50

1.2 位相シフト膜

位相シフト膜は、露光光の位相をシフトさせる機能と露光光を実質的にさえぎる機能とを有する膜である。

【0040】

位相シフト膜の組成は特に限定されないが、モリブデン(Mo)、タンタル(Ta)、ジルコニウム(Zr)、タングステン(W)などの遷移金属から選ばれる一種または一種以上の元素と、珪素(Si)とを含むことが好ましい。位相シフト膜のエッチング特性、スパッタリングターゲット品質、成膜安定性などを考慮すると、位相シフト膜に含まれる遷移金属は、モリブデンが好ましい。モリブデンと珪素を含む位相シフト膜の組成としては、たとえば、MoSi、MoSiO₂、MoSiN、MoSiON、MoSiCO₂、MoSiCN、MoSiCONが挙げられる。

10

【0041】

上述の特性を有する位相シフトマスクブランクは、たとえば、位相シフト膜の組成がオーグ電子分光法に基づく測定結果から算出された金属の原子濃度/(金属の原子濃度+Siの原子濃度)の値が0.06~0.13であって、Nが35原子%以上55原子%以下とすることによって得られる。また、当該位相シフト膜において、Oを含有する場合、オーグ電子分光法に基づく測定結果から算出されたOが20原子%以下であることが好ましい。

【0042】

また、上述の特性を有する位相シフトマスクブランクの位相シフト膜の組成は、ラザフォード後方散乱分析法に基づいて算出した値の場合、金属の原子濃度/(金属の原子濃度+ケイ素の原子濃度)の値(R)は、0.01~0.08、窒素が45原子%以上65原子%以下であることが好ましい。

20

【0043】

上記条件を満たす膜組成を有する位相シフト膜を有する好ましい態様の位相シフトマスクブランクは、欠陥検査機の波長(257nm)における透過率が60%以下となり、さらに、位相シフト膜をエッチングしてパターンニングする際のエッチング終点検出に使用されている光の波長(678nm)においての反射率が20%以上の光学特性を有することになるので、位相差の制御性が良好となり、欠陥検査も可能で32nmノード以降の世代で実用上可能な位相シフトマスクを製造することが可能となる。

30

なお、欠陥検査機の波長は、257nmに限られない。欠陥検査機の波長としては、ArFエキシマレーザー光に近い波長では、たとえば、193nm、199nmの検査光波長対応の欠陥検査機や、364nmの波長が挙げられる。

【0044】

本発明の位相シフトマスクブランクでは、位相シフト膜の位相差を、基板を掘り込まなくても十分に、位相シフト効果による解像性を高めて良好な転写パターン特性が得られる150°以上の位相差であって、かつ、180°未満の位相差に設定する。また、ArFエキシマレーザー光の波長に対する屈折率(n)が2.3以上であって、消衰係数(k)が0.28以上である位相シフト膜であることが好ましい。このような構成を有することによって、本発明の位相シフトマスクブランクの位相シフト膜の透過率は9%以上30%以下であっても、膜厚が80nm以下と薄膜が可能となり、OPCパターンが倒壊することがなく、32nmノードに要求されるパターン精度が得られる。

40

【0045】

本発明の位相シフトマスクブランクの位相シフト膜における屈折率(n)、消衰係数(k)は、それぞれ、ArFエキシマレーザー光の波長において、屈折率(n)は2.3以上2.6以下、消衰係数(k)は0.28以上0.48以下が望ましい。

【0046】

本発明の位相シフトマスクブランクの位相シフト膜の透過率は、転写パターンの解像性、転写特性などを考慮すると、10%以上20%以下が好ましい。

【0047】

50

また、本発明の位相シフトマスクブランクの位相シフト膜の位相差は、位相シフト膜の薄膜化の観点から、 150° 以上 175° 以下が好ましく、 150° 以上 170° 以下がさらに好ましい望ましい。転写特性を考慮すると、位相シフト膜の位相差は、 155° 以上 165° 以下が最も望ましい。

【0048】

本発明の位相シフトマスクブランクの位相シフト膜の膜厚は、転写パターンの解像性、転写特性等を考慮した透過率、位相差を選定した上で、より薄膜化にすることが、OPCパターンや回路パターンのパターン断面特性などメリットが大きくなる。そこで、当該位相シフト膜の膜厚は、 75 nm 以下が好ましく、 70 nm 以下がさらに好ましく、 65 nm 以下が特に好ましく、 60 nm 以下が最も好ましい。

10

【0049】

本発明のフォトマスクブランクにおいて、位相シフト膜は透光性基板上に直接設けられても、シード層等を挟んで間接的に設けられてもよい。また、位相シフト膜の膜厚は 80 nm 以下であることが好ましく、 65 nm 以下であることがさらに好ましい。

【0050】

1.3 遮光膜

本発明のフォトマスクブランクの遮光膜は、複数の層からなる多層構造であっても、1層からなる単層構造であってもよい。遮光膜が多層構造を有する例としては、上層、中層および下層とからなる遮光膜等が挙げられる。

遮光膜の組成は特に限定されないが、たとえば、OとCとNとからなる群から選ばれる1以上および金属を含む組成が挙げられる。具体的には、遮光膜がCrを含む場合、その組成はCrO（酸化クロム）、CrON（クロム酸化窒化物）、CrOC（クロム酸化炭化物）、CrN（クロム窒化物）、CrC（クロム炭化物）またはCrOCN（クロム酸化窒化炭化物）からなることが好ましい。

20

【0051】

図1の(1)に示すように、本発明の位相シフトマスクブランクにおいて、遮光膜は位相シフト膜の上に直接設けられることが好ましい。遮光膜は位相シフトマスク作製の際、非転写領域に形成された位相シフト膜パターンや、転写領域に形成された位相シフト膜パターン上に残すことが一般的である。従って、位相シフト膜と遮光膜との積層膜において、露光波長における光学濃度(OD)が2.5以上になるように、遮光膜の膜厚は調整される。また、位相シフト膜パターンは、遮光膜パターンをマスクにしてパターン形成されるが、位相シフト膜パターン形成においては、遮光膜の膜厚は可能な限り薄い方が望ましく、遮光膜の膜厚は 60 nm 以下であることが好ましく、 55 nm 以下であることがさらに好ましい。

30

【0052】

2 位相シフトマスクブランクの製造方法

本発明の位相シフトマスクブランクは、たとえば、反応性スパッタリングにより、位相シフト膜および遮光膜等を透光性基板上に形成して得ることができる。

【0053】

スパッタリング方法としては、直流(DC)電源を用いたものでも、高周波(RF)電源を用いたものでもよく、またマグネトロンスパッタリング方式であっても、コンベンショナル方式であってもよい。

40

【0054】

スパッタリングで形成する層がCrを含む場合、ターゲットとしてクロムを用いる。また、Cr以外に含まれる組成に従って、スパッタガスの組成を調製する。同様に、たとえば位相シフト膜がMoとSiを含む場合、ターゲットとしてMoとSiを含むMoSiターゲットや、MoSiターゲットとSiのターゲットの2つのターゲットを用いる。また、MoとSi以外に含まれる組成に従って、スパッタガスの組成を調製する。

【0055】

具体的には、反応性スパッタリングによりCrOCの層を成膜する場合、スパッタガス

50

として CO_2 、 CO 等のCとOとを含むガスや、 CH_4 、 C_3H_8 等の炭化水素系のCを含むガスと CO_2 、 O_2 等のOを含むガスとをそれぞれ1種以上導入する。また、これらにAr、He等の不活性ガスを添加することもできる。これらのガスは、チャンバ内に別々に導入しても予め混合して導入してもよい。

【0056】

反応性スパッタリングによりCrOCNの層を成膜する場合、スパッタガスとして CO_2 、 CO 等のCとOを含むガスと、 N_2 、 NO 、 N_2O 等のNを含むガスとをそれぞれ1種以上導入する、または、 CH_4 、 C_3H_8 等の炭化水素系のCを含むガスと、 CO_2 、 O_2 等のOを含むガスと、 N_2 、 NO 、 N_2O 等のNを含むガスとをそれぞれ1種以上導入する。また、これらにAr、He等の不活性ガスを添加することもできる。これらのガスは、チャンバ内に別々に導入しても予め混合して導入してもよい。

10

【0057】

反応性スパッタリングによりCrNの層を成膜する場合、スパッタガスとして N_2 等のNを含むガスを導入する。また、これらにAr、He等の不活性ガスを添加することもできる。これらのガスは、チャンバ内に別々に導入しても予め混合して導入してもよい。

【0058】

反応性スパッタリングによりCrONの層を成膜する場合、スパッタガスとして NO 、 N_2O 等のNとOを含むガス、または、 NO 、 O_2 等のOを含むガスと N_2 、 NO 、 N_2O 等のNを含むガスとをそれぞれ1種以上導入する。また、これらにAr、He等の不活性ガスを添加することもできる。これらのガスは、チャンバ内に別々に導入しても予め混合して導入してもよい。

20

【0059】

反応性スパッタリングによりCrOCの層を成膜する場合、スパッタガスとして CO_2 、 CO 等のCとOを含むガス、または、 CH_4 、 C_3H_8 等の炭化水素系のCを含むガスと CO_2 、 O_2 等のOを含むガスとをそれぞれ1種以上導入する。また、これらにAr、He等の不活性ガスを添加することもできる。これらのガスは、チャンバ内に別々に導入しても予め混合して導入してもよい。

【0060】

反応性スパッタリングによりCrOの層を成膜する場合、スパッタガスとして O_2 等のOを含むガスを導入する。また、これらにAr、He等の不活性ガスを添加することもできる。これらのガスは、チャンバ内に別々に導入しても予め混合して導入してもよい。

30

【0061】

スパッタリングで形成する層がMoとSiを含む場合、MoとSiを含むMoSiターゲットを用いてもよいし、MoSiのターゲットとSiのターゲットの両者を用いてもよい。ターゲットに含まれるMoとSiの含有量比、スパッタリング面積やターゲットに対する印加電力を調整することにより遮光層におけるMoとSiとの組成比が調整される。また、遮光層に、MoとSiの他に、Cを含有させる場合にはCを含有するガスとして CH_4 、 C_3H_8 、 CO_2 、 CO 等を、Nを含有させる場合にはNを含有するガスとして N_2 、 NO 、 N_2O 等を、Oを含有させる場合にはOを含有するガスとして、 CO_2 、 O_2 等をスパッタガスとして用いることができる。

40

【0062】

スパッタリングで形成する層がTaを含む遮光層を成膜する場合、MoとSiを含む遮光層を成膜する場合と同様にTaを含むターゲットを用いる。また、遮光層に、Taの他に、さらにC、OまたはN等を含有させる場合に用いられるスパッタガスは、MoとSiを含む遮光層を成膜する場合と同様である。

【0063】

3 位相シフトマスクおよびその製造方法

本発明の位相シフトマスクブランクから得られる位相シフトマスクとその製造方法について説明する。

【0064】

50

まず、位相シフト膜と遮光膜が形成されたレジスト塗布前の位相シフトマスクブランクにレジストを塗布し、乾燥してレジスト膜を得る。レジストは、使用する描画装置に応じて適切なものを選択する必要があるが、通常使用される電子線（E B）描画用としては、芳香族骨格をポリマー中に有するポジ型またはネガ型のレジスト、また、本発明が特に有効に用いられる微細パターン用のフォトマスク製造用としては、化学増幅型レジストを用いることが好ましい。

【0065】

レジスト膜厚は良好なパターン形状が得られる範囲で、かつエッチングマスクとしての機能を果たし得る範囲である必要があるが、特にA r F露光用マスクとして微細なパターンを形成しようとした場合には、膜厚は200nm以下であることが好ましく、更に150nm以下、100nm以下であることが好ましい。なお、シリコン系樹脂を使用したレジストと芳香族系樹脂を使用した下層膜の組み合わせによる2層レジスト法や、芳香族系化学増幅型レジストとシリコン系表面処理剤を組み合わせた表面イメージング法を利用した場合には、更に膜厚を減じることにも可能である。塗布条件、乾燥方法については使用するそれぞれのレジストに適する方法を適宜選定する。

10

【0066】

なお、微細なレジストパターンの剥がれや、倒れという問題の発生を低減するために、レジストを塗布する前の位相シフトマスクブランクの表面上に、樹脂層を形成してもよい。また、樹脂層の形成に替えて、レジストを塗布する前に基板（フォトマスクブランク）表面の表面エネルギーを下げるための表面処理を行ってもよい。表面処理の方法としては、たとえば、半導体製造工程で常用されるH M D Sやその他の有機ケイ素系表面処理剤で表面をアルキルシリル化する方法が挙げられる。

20

【0067】

次に、レジスト膜が形成された位相シフトマスクブランクにおけるレジストへの描画は、E B照射による方法や、光照射による方法があるが、一般的にはE B照射による方法が微細パターンを形成するためには好ましい方法である。化学増幅型レジストを使用した場合には、通常3～40 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の範囲のエネルギーにより描画を行い、描画後、加熱処理を行い、その後にレジスト膜を現像処理してレジストパターンを得る。

【0068】

上記で得たレジストパターンをエッチングマスクとして位相シフト膜等のエッチング加工を行う。エッチング加工はエッチングする膜の組成に対応して公知の塩素系やフッ素系のドライエッチングを用いることができる。

30

【0069】

エッチングにより遮光パターンを得た後、レジストを所定の剥離液で剥離すると、遮光膜パターンが形成されたフォトマスクが得られる。

【0070】

4 パターン転写

本発明の位相シフトマスクは、開口数が $NA > 1$ の露光方法および200nm以下の露光光波長を利用して半導体デザインルールにおけるD R A Mハーフピッチ（h p）45nm以降の微細パターンの形成するパターン転写方法において使用されるマスクとして特に有用である。

40

【0071】

本発明のフォトマスクブランクは、フォトマスクブランク上に100nm未満の線幅のレジストパターンを形成するために用いられるものである場合に特に有効である。このようなフォトマスクブランクとしては、O P C構造を有するマスクが挙げられる。このO P Cマスクでは、本パターンの解像性を向上させる目的で本パターンの周囲に設けられる補助パターンの幅が最も狭いため、これらのパターンを有するフォトマスクを用いたパターン転写に、特に有用である。

【実施例】

【0072】

50

以下、実施例を用いて、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0073】

<実施例1>

本実施例1の位相シフトマスクブランクは、6025（大きさが6インチ×6インチ、厚さ0.25インチ）の合成石英からなる透光性基板上に、MoSiNOからなる位相シフト膜と、Cr系材料からなり表面にArFエキシマレーザー光の波長に対して、被転写基板側からの戻り光に対して反射を抑制しうる反射防止機能を有する表面反射防止層とが形成された遮光膜が設けられたハーフトーン型位相シフトマスクブランクである。

【0074】

本実施例1の位相シフトマスクブランクにおける位相シフト膜、遮光膜は、DCマグネトロンスパッタリング装置にて成膜した。

【0075】

スパッターターゲットとして、MoとSiを含む混合ターゲット（MoとSi合計含有量に対するMo含有量が4%）（相対密度：98%以上）とし、スパッタガスとして、Arガス、N₂ガス、O₂ガスおよびHeガスの混合ガス雰囲気（Ar：11.5sccm、N₂：50sccm、O₂：8.1sccm、He：100sccm）として、反応性スパッタリングにより、透光性基板上にMoSiNOからなる位相シフト膜を形成した。位相シフト膜成膜後に窒素ガス含有雰囲気中にて400、2時間の加熱処理を行った。

【0076】

この得られた位相シフト膜は、ArFエキシマレーザー（波長193.4nm）における透過率は20.0%、位相差は177.4°であった。（レーザーテック社製：位相シフト量測定装置MPM193にて測定）

また、位相シフト膜の屈折率（n）は、2.32、消衰係数（k）は、0.30で、膜厚は、74nmであった。

この位相シフト膜の透過率、反射率特性は、図2の特性になり、マスク欠陥検査機の検査光波長である257nmの透過率は60%以下と良好で、マスク欠陥検査機において十分検査が可能な特性であった。また、エッチング終点検出の際に使用する光源の波長678nmにおける反射率は20%以上となっており、透光性基板の反射率に対して十分な差を有しており、位相シフト膜をエッチング終点検出するには良好な特性を有していた。

【0077】

また、この位相シフト膜の組成分析を、オージェ電子分光法により測定した。その結果を図3に示す。位相シフト膜における各元素の平均含有量は、Mo：4.6原子%、Si：40.0原子%、N：38.4原子%、O：16.9原子%、C：0.1原子%であった。そしてこれらの各元素の平均含有量からMo / Mo + Siの値は、0.10であった。なお、オージェ電子分光法の測定条件は、加速電圧が5kV、試料電流が15nA、ビーム径が100nmφ、試料傾斜角が72°、測定真空度（スペクトル測定）が1×10⁻⁷Pa、測定真空度（深さ方向分析）が1×10⁻⁵Paとし、イオンエッチング条件は、イオン種がAr⁺、加速電圧が2kV、試料傾斜角が72°、エッチングレート（SiO₂換算値）が2.4nm/minとした。

また、この位相シフト膜の組成分析を、ラザフォード後方散乱分析法により測定した結果、位相シフト膜における各元素の平均含有量は、Mo：1.8原子%、Si：37.2原子%、N：48.1原子%、O：12.7原子%、Ar：0.2原子%であった。

【0078】

次に、位相シフト膜の形成に用いたDCマグネトロンスパッタリング装置と同様のスパッタリング装置を用い、位相シフト膜上に、下層、中間層および上層の3層構造からなる遮光膜を形成した。

【0079】

3層構造の遮光膜は以下の方法により成膜した。

まず、Crをスパッターターゲットとし、スパッタガスとして、Arガス、N₂ガス、C

10

20

30

40

50

O₂ ガス、He ガスの混合ガス雰囲気 (Ar : 18 sccm、N₂ : 10 sccm、CO₂ : 18 . 8 sccm、He : 32 sccm) として、反応性スパッタリングにより、膜厚 22 nm の CrOCN からなる下層 3 を位相シフト膜上に形成した。

続いて、Cr をスパッターターゲットとし、Ar ガス、NO ガス、He ガスの混合ガス雰囲気 (Ar : 13 sccm、NO : 11 . 1 sccm、He : 32 sccm) として、反応性スパッタリングにより、膜厚 20 nm の CrON からなる中間層 2 を下層 3 上に形成した。

続いて、Cr をスパッターターゲットとし、Ar ガス、N₂ ガス、CO₂ ガス、He ガスの混合ガス雰囲気 (Ar : 18 sccm、N₂ : 10 sccm、CO₂ : 26 . 3 sccm、He : 32 sccm) として、反応性スパッタリングにより、膜厚 13 nm の CrOCN からなる上層 1 を中間層 2 上に形成し、実施例 1 のハーフトーン型位相シフトマスクブランクを得た。

【0080】

遮光膜の膜厚は、位相シフト膜と遮光膜との合計において、ArF エキシマレーザー光の波長に対して光学濃度 (OD) が 3 以上となる膜厚に設定し、55 nm とした。また、遮光膜の表層に形成された CrOCN 層は、ArF エキシマレーザー光の波長に対しての反射率が 19 . 8 % となっており、被転写基板側からの戻り光に対して反射を抑制しうる反射防止機能を有していた。

【0081】

得られたハーフトーン型位相シフトマスクブランク上に、膜厚 150 nm の化学増幅型レジスト膜 (富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製 : PRL009) をスピコートにより形成し、このレジスト膜に対して電子線描画装置を用いて所望のパターン描画を行った後、所定の現像液で現像して最小幅が 50 nm の OPC パターンを含むレジストパターンを形成した。

【0082】

次に、レジストパターンをマスクにして遮光膜を、Cl₂ と O₂ の混合ガスを用いてドライエッチングを行い、遮光膜パターンを形成し、その後、遮光膜パターンをマスクにして SF₆ + He の混合ガスを用いてドライエッチングを行い、位相シフト膜パターンを形成した。そして、図 1 の (2) に示すような転写領域内に形成された位相シフト膜パターン 20 上に遮光膜パターン 10 が形成された位相シフトマスクを得た。当該位相シフトマスクは OPC パターンにおいてもパターン欠陥ないハーフトーン型位相シフトマスクであった。

【0083】

< 実施例 2 >

上述の実施例 1 において、位相シフト膜の形成に用いるスパッタガスとして、Ar ガス、N₂ ガス、O₂ ガスおよび He ガスの混合ガス雰囲気 (Ar : 11 sccm、N₂ : 50 sccm、O₂ : 4 . 2 sccm、He : 100 sccm) とした以外は実施例 1 と同様にして ArF エキシマレーザー光に対する透過率が 14 . 8 % のハーフトーン型位相シフトマスクブランク、ハーフトーン型位相シフトマスクを作製した。

【0084】

この位相シフト膜は、ArF エキシマレーザー (波長 193 nm) における透過率は 14 . 8 %、位相差は 176 . 8 ° であった。(レーザーテック社製 : 位相シフト量測定装置 MPM193 にて測定)

また、位相シフト膜の屈折率 (n) は、2 . 44、消衰係数 (k) は、0 . 38 で、膜厚は、68 nm であった。

【0085】

この位相シフト膜の透過率、反射率特性は、図 4 の特性になり、マスク欠陥検査機の検査光波長である 257 nm の透過率は 60 % 以下と良好で、マスク欠陥検査機において十分検査が可能な特性であった。また、エッチング終点検出の際に使用する光源の波長 678 nm における反射率は 20 % 以上となっており、透光性基板の反射率に対して十分な差

10

20

30

40

50

を有しており、位相シフト膜をエッチング終点検出するには良好な特性を有していた。

【0086】

また、この位相シフト膜の組成分析を、オージエ電子分光法により測定した。その結果を図5に示す。位相シフト膜における各元素の平均含有量は、Mo：4.9原子%、Si：42.7原子%、N：44.4原子%、O：7.9原子%、C：0.1原子%であった。これらの各元素の平均含有量からMo / Mo + Siの値は、0.10であった。

【0087】

また、この位相シフト膜の組成分析を、ラザフォード後方散乱分析法により測定した結果、位相シフト膜における各元素の平均含有量は、Mo：1.8原子%、Si：38.0原子%、N：52.5原子%、O：7.5原子%、Ar：0.2原子%であった。

10

また、位相シフト膜上に形成する遮光膜は、中間層2の膜厚を17nmとした以外は、実施例1と同様に、位相シフト膜と遮光膜との合計において、ArFエキシマレーザー光の波長に対して光学濃度(OD)が3以上となる膜厚に設定し、52nmとした。実施例2のハーフトーン型位相シフトマスクも、OPCパターンのパターン欠陥ないハーフトーン型位相シフトマスクであった。

【0088】

<実施例3>

上述の実施例1において、位相シフト膜の形成に用いるスパッタガスとして、Arガス、N₂ガスおよびHeガスの混合ガス雰囲気(Ar：10.5sccm、N₂：55sccm、He：100sccm)に変えて形成し、遮光膜上に、膜厚が15nmのMoSiNからなるエッチングマスク用膜を形成した以外は、実施例2と同様にしてArFエキシマレーザー光に対する透過率が13.4%のハーフトーン型位相シフトマスクブランク、ハーフトーン型位相シフトマスクを作製した。

20

【0089】

この位相シフト膜は、ArFエキシマレーザー(波長193nm)における透過率は13.4%、位相差は160.0°であった。(レーザーテック社製：位相シフト量測定装置MPM193にて測定)

位相シフト膜の屈折率(n)は2.53、消衰係数(k)は0.45で、膜厚は、58.0nmであった。

【0090】

30

この位相シフト膜の組成分析を、オージエ電子分光法により測定した。その結果を図3に示す。位相シフト膜における各元素の平均含有量は、Mo：5.2原子%、Si：44.2原子%、N：49.5原子%、O：1.0原子%、C：0.1原子%であった。(実施例3の位相シフト膜に含まれている酸素(O)は、位相シフト膜の表層に形成された酸化膜等の影響により検出したものと推察される。)そしてこれらの各元素の平均含有量からMo / Mo + Siの値は、0.10であった。

また、この位相シフト膜の組成分析を、ラザフォード後方散乱分析法により測定した結果、位相シフト膜における各元素の平均含有量は、Mo：1.8原子%、Si：39.7原子%、N：58.3原子%、Ar：0.2原子%であった。

【0091】

40

また、位相シフト膜上に形成する遮光膜は、実施例1と同様に、位相シフト膜と遮光膜との合計において、ArFエキシマレーザー光の波長に対して光学濃度(OD)が3以上となる膜厚に設定し、52nmとした。実施例3のハーフトーン型位相シフトマスクも、OPCパターンのパターン欠陥ないハーフトーン型位相シフトマスクであった。

【0092】

<実施例4>

実施例3において、位相シフト膜上に形成する遮光膜を、下層3の膜厚を28nm、中間層2の膜厚を7nm、上層の膜厚を14nmとし、位相シフト膜と遮光膜との合計において、ArFエキシマレーザー光の波長に対して光学濃度(OD)が2.8以上となる膜厚49nmとしてハーフトーン型位相シフトマスクブランク、ハーフトーン型位相シフト

50

マスクを作製した。実施例 4 のハーフトーン型位相シフトマスクも、O P C パターンのパターン欠陥ないハーフトーン型位相シフトマスクであった。

【 0 0 9 3 】

< 実施例 5 ~ 8 >

上述の実施例 1 において、位相シフト膜に基づく位相差が、A r F エキシマレーザー光の波長において、177°となるように、スパッタリングターゲットのMo含有率、成膜中の酸素流量、膜厚を表 1 のように変化させた以外は実施例 1 と同様にしてハーフトーン型位相シフトマスクブランク、ハーフトーン型位相シフトマスクを作製した。なお、位相シフト膜上の遮光膜は、位相シフト膜と遮光膜との合計でA r F エキシマレーザー光の波長で光学濃度 (O D) が 3 以上となる膜厚に設定した。

【 0 0 9 4 】

【 表 1 】

表 1

	透 過 率 (193.4nm))	タ ー ゲ ッ ト (Mo / Mo+Si) (%)	成膜中の 酸素流量 (s c c m)	透 過 率 (257nm)	膜厚 (nm)	消衰係数 (k)	膜有無識 別※
実施例 5	10%	4.8	0	60%以下	65	0.08	黄褐色。 識別可能
実施例 6	12%	3.8	0	60%以下	64	0.06	薄茶色。 識別可能
実施例 7	15%	4.0	8	60%以下	69	0.06	薄黄色。 識別可能
実施例 8	20%	4.0	16	60%以下	73	0.04	薄黄色。 識別可能
比較例 1	15%	1.9	0	60%超	62	0.03	極 薄 黄 色。識別 不可能
比較例 2	20%	1.4	8	60%超	66	0.02	ほ ぼ 透 明。識別 不可能

※透光性基板の端面からの目視観察による識別

【 0 0 9 5 】

上述の実施例 5 ~ 8 にあるように、位相シフト膜の透過率が10%以上と高透過率で、しかも、膜厚が80nm以下と薄膜であっても、可視光領域の波長(400nm)に対する消衰係数(k)が0.03超であるので、透光性基板の位相シフト膜が形成される主表面と直交関係にある端面から、目視にて位相シフト膜の有無を確認することができた。よって、高透過率の位相シフト膜の膜厚を薄膜化させても、人為的なミスがなくハーフトーン型位相シフトマスクブランク製造することができる。

これに対して、比較例 1 ~ 2 は、可視光領域の波長 (4 0 0 n m) に対する消衰係数 (k) が 0 . 0 3 以下であるため、透光性基板の位相シフト膜が形成される主表面と直交関係にある端面から、目視にて位相シフト膜の有無を確認することができないか、非常に困難である。

【 0 0 9 6 】

また、モリブデンシリサイドのスパッタリングターゲットにおいて、ホウ素が含有されていないが Mo が含有されていることにより、成膜時の不安定要因となる異常放電が抑制され、位相シフト膜の 0 . 3 μ m 以上の凸欠陥が 1 プレート内で 0 個となるハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造歩留まり 4 0 % が達成された。

【 0 0 9 7 】

< 実施例 9 >

上述の実施例 5 ~ 7 において、位相シフト膜の形成に用いるスパッタリングターゲットに含まれるホウ素の含有量を 2×10^{20} a t m / c m ³ とした以外は、実施例 5 ~ 7 と同様にしてハーフトーン型位相シフトマスクブランク、ハーフトーン型位相シフトマスクを作製した。

その結果、透光性基板の端面からの膜の有無識別結果は変わらず、放電時の電圧が低下したことにより、スパッタリングで侵食された部分におけるターゲット表面の平滑性が向上し、位相シフト膜の 0 . 3 μ m 以上の凸欠陥が 1 プレート内で 0 個となるハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造歩留まりが 8 0 % と飛躍的に向上する結果となった。

【 0 0 9 8 】

< 実施例 1 0 >

上述の実施例 1 ~ 8 において得られた位相シフトマスクを用いて、A r F エキシマレーザの液浸露光装置を用いて、半導体基板上に形成されているレジストに位相シフトマスクに形成されている回路パターンを転写して、D R A M ハーフピッチが 3 2 n m の回路パターンを有する半導体を作製した。その結果、不良のない良好な半導体を製造することができた。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 9 9 】

本発明により、位相シフトマスクブランク、位相シフトマスクは、たとえば、半導体の製造や液晶パネルの製造に利用することができる。

【符号の説明】

【 0 1 0 0 】

- 1 遮光膜
- 2 位相シフト膜
- 3 透光性基板
- 1 0 遮光膜パターン
- 2 0 位相シフト膜パターン

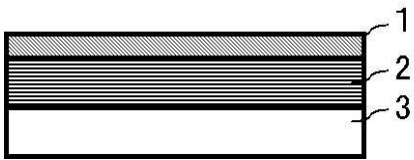
10

20

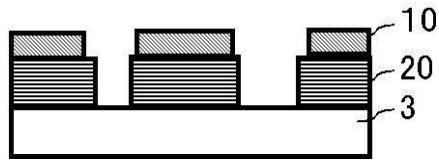
30

【図1】

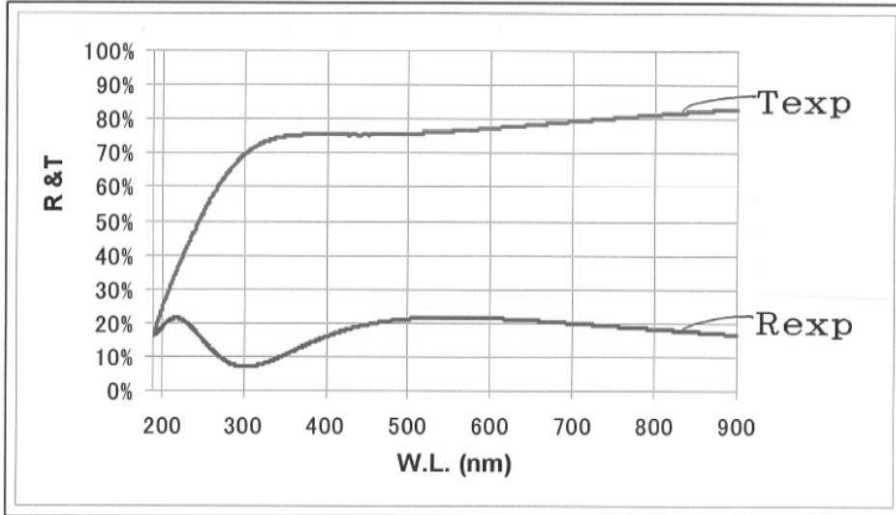
(1)



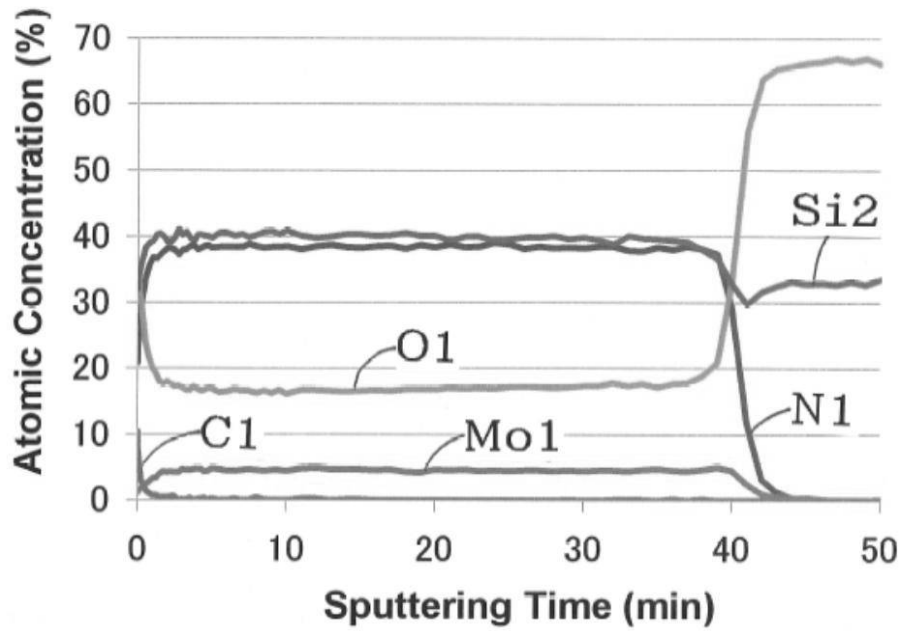
(2)



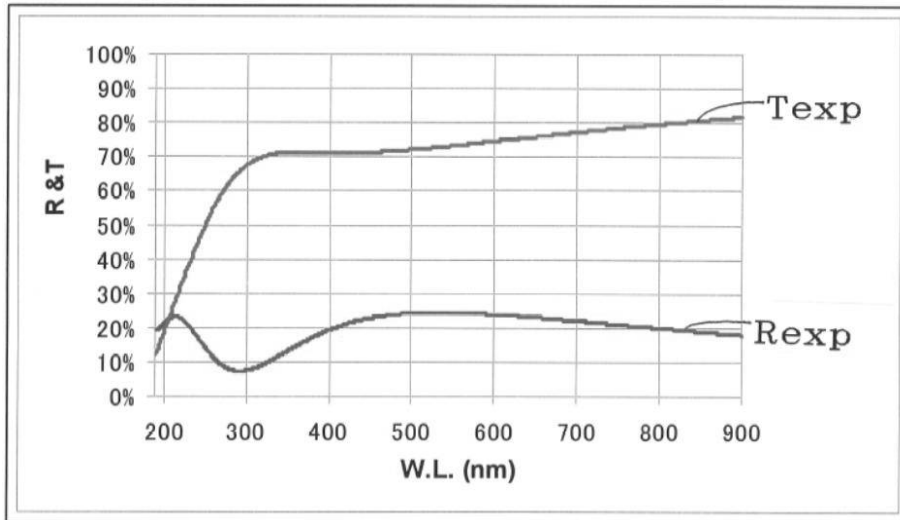
【図2】



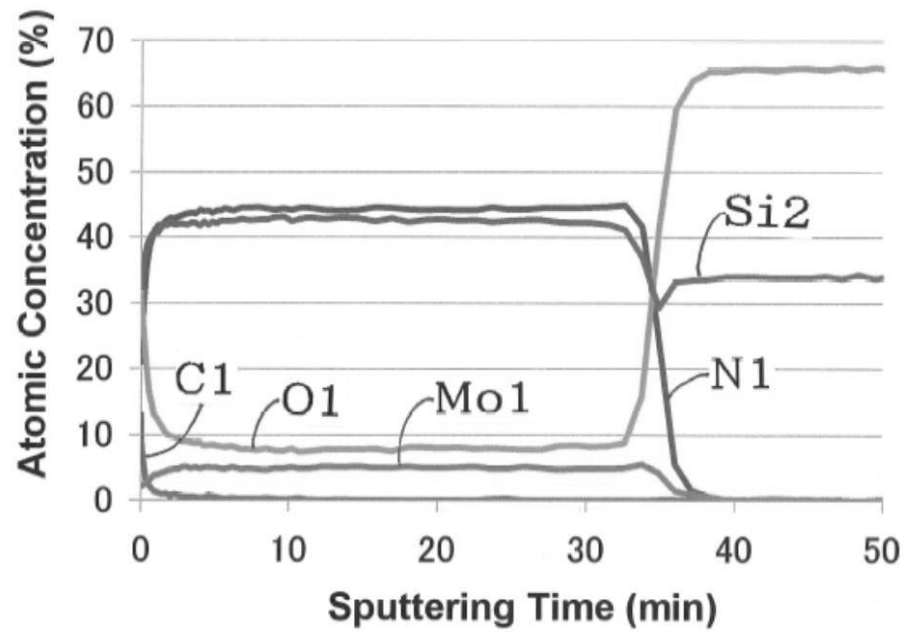
【図3】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 橋本 雅広

東京都新宿区中落合二丁目7番5号 HOYA株式会社内

Fターム(参考) 2H095 BB03 BB35 BC05 BC24