

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3696320号
(P3696320)

(45) 発行日 平成17年9月14日(2005.9.14)

(24) 登録日 平成17年7月8日(2005.7.8)

(51) Int.Cl.⁷

F I

G O 3 F 1/08
H O 1 L 21/027G O 3 F 1/08 A
G O 3 F 1/08 L
G O 3 F 1/08 X
H O 1 L 21/30 5 O 2 P
H O 1 L 21/30 5 2 8

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平8-40484
(22) 出願日 平成8年2月2日(1996.2.2)
(65) 公開番号 特開平9-211839
(43) 公開日 平成9年8月15日(1997.8.15)
審査請求日 平成14年5月20日(2002.5.20)(73) 特許権者 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
(74) 代理人 100103676
弁理士 藤村 康夫
(72) 発明者 大久保 靖
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー
ヤ株式会社内
(72) 発明者 須田 秀喜
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー
ヤ株式会社内
審査官 佐藤 秀樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 位相シフトマスク、位相シフトマスクブランクス及びそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属、シリコン、及び、酸素及び／又は窒素を主たる構成要素とする物質からなる薄膜で光半透過部を構成してなるハーフトーン型位相シフトマスクの製造方法であって、

透明基板上に前記薄膜層を形成してなるマスクブランクスを、マスク製造又は使用に伴う洗浄工程で溶出する成分を溶出させる処理液であらかじめ処理し、洗浄工程で溶出する成分の溶出量が微小となる状態にしておき、その後、薄膜層をパターンニングして光半透過部を形成することを特徴とする位相シフトマスクの製造方法。

【請求項2】

透明基板上に、金属、シリコン、及び、酸素及び／又は窒素を主たる構成要素とする物質からなる薄膜層を形成した位相シフトマスクブランクスの製造方法であって、

透明基板上に前記薄膜層を形成してなるマスクブランクスを、マスク製造又は使用に伴う洗浄工程で溶出する成分を溶出させる処理液であらかじめ処理し、洗浄工程で溶出する成分の溶出量が微小となる状態としたことを特徴とする位相シフトマスクブランクスの製造方法。

【請求項3】

金属、シリコン、及び、酸素及び／又は窒素を主たる構成要素とする物質からなる薄膜で光半透過部を構成してなるハーフトーン型位相シフトマスクの製造方法であって、

マスクの製造又は使用に伴う洗浄による光半透過部の光学特性の変化に関するデータをあらかじめ採取しておき、このデータに基づいて決定された光学特性の光半透過膜を有す

10

20

る位相シフトマスクブランクを用いてマスクを製造することを特徴とする位相シフトマスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、マスクを透過する露光光間に位相差を与えることにより、転写パターンの解像度を向上できるようにした位相シフトマスク及びその製造方法等に関し、特に、ハーフトーン型の位相シフトマスク及びその製造方法等に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、フォトリソグラフィーに要求される二つの重要な特性である高解像度化と焦点深度の確保は相反する関係にあり、露光装置のレンズの高NA化、短波長化だけでは実用解像度を向上できないことが明らかにされた（月刊Semiconductor World 1990.12、応用物理第60巻第11月号（1991）等）。

【0003】

このような状況下、次世代のフォトリソグラフィー技術として位相シフトリソグラフィーが注目を集めている。位相シフトリソグラフィーは、光学系には変更を加えず、マスクだけの変更で光リソグラフィーの解像度を向上させる方法であり、フォトマスクを透過する光に位相差を与えることにより透過光相互の干渉を利用して解像度を向上を図る方法である。

【0004】

位相シフトマスクは、光強度情報と位相情報とを併有するマスクであり、レベンソン（Levenson）型、補助パターン型、自己整合型などの各種タイプが知られている。

【0005】

この位相シフトマスクの一つであって、単一のホール、ドット又はライン等の孤立パターンの転写に適したものとして、ハーフトーン型の位相シフトマスク（特開平4-136854号等）が最近開発された。

【0006】

このハーフトーン型の位相シフトマスクは、図1に示すように、透明基板1上に形成するマスクパターンを、実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部（透明基板露出部）2と、実質的に露光に寄与しない強度の光を透過させる光半透過部（遮光部兼位相シフト部）3とで構成し（同図（a））、かつ、この光半透過部を透過する光の位相をシフトさせて、光半透過部を透過した光の位相が光透過部を透過した光の位相に対して実質的に反転した関係になる（同図（b））ようにすることによって、光半透過部と光透過部との境界部近傍を通過し回折現象によって互いに相手の領域に回り込んだ光が互いに打ち消しあうようにし、境界部における光強度をほぼゼロとし境界部のコントラストすなわち解像度を向上させるものである（同図（c））。

【0007】

このハーフトーン型の位相シフトマスクは、光半透過部が、露光光を実質的に遮断する遮光機能と、光の位相をシフトさせる位相シフト機能との二つの機能を兼ね備えることになるので、遮光膜パターンと位相シフト膜パターンを別々に形成する必要がなく、構成が単純で製造も容易であるという特徴を有している。

【0008】

ところで上述したハーフトーン型の位相シフトマスクにおける光半透過部は、光透過率及び位相シフト量の双方について、要求される最適な値を有している必要がある。

【0009】

このため、光半透過部を、Cr及びSiO₂を主成分とする複数種類の材料からなる複数層構造（例えば、SiO₂/Crなど）とし、一方の層によって主として光透過率を所定の値に調整し、他方の層によって主として位相シフト量を所定の値に調整することで、光透過率及び位相シフト量の双方の値を最適値とする技術が開発されている。しかしながら

10

20

30

40

50

、この技術では製造工程が複雑で、微小欠陥が発生しやすい。

【0010】

そこで、光半透過部を特別な材料で構成することで、光半透過部を一種類の材料で形成可能とする技術が開発されている。具体的には、光半透過部を、モリブデンなどの金属、シリコン、及び酸素及び／又は窒素を主たる構成要素とする物質（MoSiON系材料と略す）からなる薄膜で構成すると、光半透過部を一種類の材料で形成できる。この技術に関し本願出願人は先に出願を行っている（特開平6-332152号公報）。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述した従来のハーフトーン型位相シフトマスクには、次に示すような問題がある。 10

【0012】

すなわち、透明基板上にMoSiON系材料層を形成したブランクスを用いてマスクを製造する場合、ブランクスにおける光透過率及び位相シフト量の双方の値が最適値であっても、マスク加工時の硫酸等による洗浄処理等によって光半透過部の光透過率及び位相シフト量等の光学特性が変化し、最適値からずれてしまうという問題がある。

【0013】

また、所望する最適の光学特性値を高い精度で微妙に制御することができず、品質面及び歩留まり面で問題があった。

【0014】

20

さらに、半導体製造時にマスクを繰り返し洗浄して使用する際にも、同様に光半透過部の光透過率及び位相シフト量等の光学特性が変化し、最適値からずれてしまうことがあるという問題がある。

【0015】

本発明は上述した問題点にかんがみてなされたものであり、所望する最適の光学特性値を高い精度で有するとともに、マスク使用の際の洗浄等による光学特性の変化の微小な位相シフトマスクの提供を第一の目的とする。

【0016】

また、マスク製造の際の洗浄等による光学特性の変化が微小で、光学特性を変化させずにマスクを製造できる位相シフトマスクブランクスを提供を第二の目的とする。 30

【0017】

さらに、所望する最適の光学特性値を高い精度で微妙に制御することができ、品質の向上、歩留まりの向上に寄与できる位相シフトマスクの製造方法の提供を第三の目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、洗浄によってMoSiON系の光半透過部の表面層からMo、N等が溶出し、これが原因で光透過率及び位相シフト量等の光学特性が変化することを見出した。そして、表面層からMo、N等がある程度溶出してしまえば、SiとOを主体としたポーラスな層が形成され、その後は洗浄によるMo、N等の溶出量が微小となり（飽和状態に近くなる）、洗浄による光学特性の変化を微小に抑えることができることを見出した。そして、ブランクス状態で溶出成分の溶出処理を行っておくと、マスク加工時の光学特性変化が微小となり、所望する最適の光学特性値を高い精度で微妙に制御することができることを第一に見出した。 40

【0019】

また、MoSiON系の光半透過部の表面層を耐洗浄性のある層とすることで、同様に洗浄による光学特性の変化を抑えることができることを第二に見出した。

【0020】

さらに、マスクの製造又は使用に伴う化学処理による光半透過部の光学特性の変化に関するデータをあらかじめ採取しておき、このデータに基づき前記化学処理条件を選択してマスクを製造することで、所望する最適の光学特性値を有するとともに、マスク使用時 50

の洗浄等による光学特性の変化の少ない位相シフトマスクを提供できることを第三に見出し本発明を完成するに至った。

【0021】

すなわち、本第一発明の位相シフトマスクは、金属、シリコン、及び、酸素及び／又は窒素を主たる構成要素とする物質からなる薄膜で光半透過部を構成してなるハーフトーン型位相シフトマスクであって、光半透過部の表面層におけるSiとOの合計比率を80原子%以上とした構成としてある。

【0022】

また、第二発明の位相シフトマスクは、金属、シリコン、及び、酸素及び／又は窒素を主たる構成要素とする物質からなる薄膜で光半透過部を構成してなるハーフトーン型位相シフトマスクであって、光半透過部の表面層を、耐薬品性があり、かつ光半透過部の光学特性に影響を与えない層で構成した構成としてある。

10

【0023】

さらに、本発明の位相シフトマスクブランクは、透明基板上に、金属、シリコン、及び、酸素及び／又は窒素を主たる構成要素とする物質からなる薄膜層を形成した位相シフトマスクブランクであって、前記薄膜層の表面層におけるSiとOの合計比率を80原子%以上とした構成、あるいは、

透明基板上に、金属、シリコン、及び、酸素及び／又は窒素を主たる構成要素とする物質からなる薄膜層を形成した位相シフトマスクブランクであって、前記薄膜層の表面層を、耐薬品性があり、かつ光半透過部の光学特性に影響を与えない層で構成した構成としてある。

20

【0024】

また、本発明の位相シフトマスクの製造方法は、金属、シリコン、及び、酸素及び／又は窒素を主たる構成要素とする物質からなる薄膜で光半透過部を構成してなるハーフトーン型位相シフトマスクの製造方法であって、透明基板上に前記薄膜層を形成してなるマスクブランクを、マスク製造又は使用に伴う洗浄工程で溶出する成分を溶出させる処理液であらかじめ処理し、洗浄工程で溶出する成分の溶出量が微小となる状態にしておき、その後、薄膜層をパターンニングして光半透過部を形成する構成としてある。

【0025】

また、本発明の位相シフトマスクブランクの製造方法は、透明基板上に、金属、シリコン、及び、酸素及び／又は窒素を主たる構成要素とする物質からなる薄膜層を形成した位相シフトマスクブランクの製造方法であって、透明基板上に前記薄膜層を形成してなるマスクブランクを、マスク製造又は使用に伴う洗浄工程で溶出する成分を溶出させる処理液であらかじめ処理し、洗浄工程で溶出する成分の溶出量が微小となる状態とした構成としてある。

30

【0026】

さらに、本発明の位相シフトマスクの他の製造方法は、金属、シリコン、及び、酸素及び／又は窒素を主たる構成要素とする物質からなる薄膜で光半透過部を構成してなるハーフトーン型位相シフトマスクの製造方法であって、マスクの製造又は使用に伴う化学処理による光半透過部の光学特性の変化に関するデータをあらかじめ採取しておき、このデータに基づき前記化学処理条件を選択してマスクを製造する構成としてある。

40

【0027】

【作用】

本発明の位相シフトマスクは、所望する最適の光学特性値を高い精度で有するとともに、光半透過部の表面層が耐洗浄性等のある層となっているので、マスク使用の際の洗浄等による光学特性の変化を抑えることができる。

【0028】

また、本発明の位相シフトマスクブランクは、光半透過部材料層の表面層が耐洗浄性等のある層となっているので、マスク製造の際の洗浄等による光学特性の変化が微小で、光学特性を変化させずにマスクを製造できる。

50

【0029】

さらに、本発明の位相シフトマスクの製造方法は、所望する最適の光学特性値を微妙に制御することができ、品質の向上、歩留まりの向上に寄与する。また、マスク使用の際の洗浄等による光学特性の変化が微小なマスクを製造できる。

特に、ブランクスを酸処理してマスク製造の際の光学特性変化を抑える方法は、極めて簡易な方法である。

【0030】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0031】

本発明のハーフトーン型位相シフトマスクは、金属、シリコン、及び、酸素及び／又は窒素を主たる構成要素とする物質からなる薄膜で光半透過部を構成してある。 10

【0032】

ここで、金属としては、モリブデン、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、クロムなどが挙げられる。

【0033】

光半透過部を構成する物質としては、具体的には、例えば、モリブデンシリサイドの酸化物、モリブデンシリサイドの酸化窒化物、モリブデンシリサイドの窒化物、タンタルシリサイドの酸化物、タンタルシリサイドの酸化窒化物、タンタルシリサイドの窒化物、タングステンシリサイドの酸化物、タングステンシリサイドの酸化窒化物、タングステンシリサイドの窒化物、チタンシリサイドの酸化物、チタンシリサイドの酸化窒化物、チタンシリサイドの窒化物、あるいは、これらの物質の一種以上と酸化ケイ素及び／又は窒化ケイ素との混合物などが挙げられる。 20

【0034】

なお、光半透過部を構成する物質の結合状態は複雑であり一概に言えない。これは、例えば、モリブデンシリサイドの酸化窒化物では、 SiO_2 、 MoSiO 、 MoSiN 、 MoSiON 、 MoO 、 MoN 、 SiN などが複雑に関係しており、単純な化学式で表記するのは適当でないからである。また、成分の比率についても深さ方向に成分比率が異なる等のため複雑であり一概に言えない。

【0035】

本発明では、例えば、酸化モリブデンシリサイド(MoSiO)、酸化窒化モリブデンシリサイド(MoSiON)、酸化タンタルシリサイド(TaSiO)、酸化窒化タンタルシリサイド(TaSiON)、酸化タングステンシリサイド(WSiO)、酸化窒化タングステンシリサイド(WSiON)、酸化チタンシリサイド(TiSiO)、酸化窒化チタンシリサイド(TiSiON)等の一般的に表記されている物質をも、光半透過部を構成する物質として含む。 30

【0036】

光半透過部は、露光光を実質的に遮断する遮光機能と、光の位相をシフトさせる位相シフト機能との二つの機能を兼ね備える。

【0037】

これらの機能の値は、マスク使用時の露光光源及びその波長に応じて異なるため、使用する露光光源及びその波長に対応して、その値を設計、選択する必要がある。露光光源及びその波長としては、例えば、水銀ランプの*i*線(波長 $\lambda = 365\text{nm}$)、水銀ランプの*g*線(波長 $\lambda = 436\text{nm}$)、 KrF エキシマレーザー(波長 $\lambda = 248\text{nm}$)、 ArF エキシマレーザー(波長 $\lambda = 193\text{nm}$)などが挙げられる。 40

【0038】

光半透過部の光透過率及び位相シフト量は、光半透過部の酸素含有率(原子%)、窒素含有率(原子%)、及び膜厚を調整することで制御する。

【0039】

光半透過部の位相シフト量は、 180° であることが解像度向上の観点から好ましいが、実用的には $160^\circ \sim 200^\circ$ 程度であってもよい。 50

位相シフト量を ϕ 、露光光の波長を λ 、光半透過部の屈折率を n とすると、光半透過部の膜厚 d は次の(1)式で決定できる。

【0040】

$$d = (\phi / 360) \times [\lambda / (n - 1)] \quad (1)$$

【0041】

光半透過部の露光光に対する光透過率は、半導体素子等のパターン形成の際に用いるレジストの感度にもよるが、一般的には2～20%程度が好ましい。

光半透過部の光透過率は、光半透過部の酸素含有率(原子%)及び窒素含有率(原子%)、あるいはSi含有率(原子%)を調整することで制御できる。

【0042】

10

第一発明のハーフトーン型位相シフトマスク及びその製造方法について説明する。

【0043】

第一発明のハーフトーン型位相シフトマスクは、光半透過部の表面層におけるSiとOの合計比率を80原子%以上としたことを特徴とする。

【0044】

ここで、光半透過部の表面層とは、表面から一定深さの領域を示す。この領域は、具体的には、洗浄処理によって成分の溶出による組成の変化が認められる領域であり、通常100オングストローム程度の深さの領域である。

【0045】

表面層におけるSiとOの合計比率は、80%以上、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上である。これは、表面層におけるSiとOの合計比率が高い方がより耐洗浄性が高いからである。ただし、90%以上であれば耐洗浄性の変化は微小となるため、100%でなくともよい。

20

なお、安定性の観点から、表面層におけるOの比率は35～60%程度、表面層におけるSiの比率は65～40%程度とすることが好ましい。

【0046】

上述した第一発明のハーフトーン型位相シフトマスクを製造する方法は、大別して二通りの方法がある。

【0047】

第一の方法は、マスクブランクスを、マスク製造に伴う洗浄工程で溶出する成分を溶出させる処理液であらかじめ処理し、洗浄工程における光半透過部の光学特性の変化量が微小となるようにしておき、その後マスク加工を行うことを特徴とする方法である。

30

【0048】

この場合、マスク製造に伴う洗浄工程で使用する処理液の種類(組成)、温度、濃度、時間などによって、溶出する成分及びその量、洗浄工程における光半透過部の光学特性の変化量が微小となるまでに要する洗浄時間が異なる。

【0049】

一般に、図2に一例を示すように、洗浄の初期の段階では、溶出量が大きく(したがって光学特性の変化も大きい)、ある程度溶出が進むと溶出量は減少していき(光学特性の変化も減少していき)、以降は殆ど溶出しなくなる(光学特性の変化もほとんどなくなる)傾向にある。

40

【0050】

処理液の種類(組成)としては、マスク製造に伴う洗浄工程で溶出する成分を溶出させる処理液であれば特に制限されないが、例えば、硫酸、硝酸、混酸、硫酸と硝酸カリウム、Moに対し溶出作用を示す液(例えば、クロムエッチャント：硝酸第二セリウムアンモニウム)などが挙げられる。

【0051】

第二の方法は、マスク製造に伴う洗浄(化学処理)による光半透過部の光学特性の変化を考慮してマスクを製造することを特徴とする方法である。

これは、あらかじめ洗浄工程における光半透過部の光学特性の変化量のデータを採ってお

50

き、これを考慮に入れてブランクスの光透過率及び位相シフト量を決定し、マスク製造の洗浄工程で光半透過部の光学特性を変化させて、最終的にマスクの光透過率及び位相シフト量を最適値とするものである。

【0052】

次に、第二発明のハーフトーン型位相シフトマスク及びその製造方法について説明する。

【0053】

第二発明のハーフトーン型位相シフトマスクは、光半透過部の表面層を耐薬品性があり、かつ光学特性を変化させない層で構成したことを特徴とする。

ここで、光半透過部の表面層に耐薬品性を付与しうる材料層は各種考えられるが、光透過率及び位相シフト量などの光学特性を変化させない層で構成することが重要である。

10

【0054】

このような層としては、SiとOを主成分とする層、SiO₂層、SiN層、SiON層などが挙げられる。

【0055】

SiとOを主成分とする層におけるSiとOの合計比率（相対強度比）は、80%以上、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上とする。これは、SiとOの合計比率が高い方がより耐洗浄性が高い層となるからである。SiとOを主成分とする層における他の成分としては、金属、窒素、炭素、水素などが挙げられる。ただし、SiとOを主成分とする層におけるSiとOの合計比率（相対強度比）が90%以上であれば耐洗浄性の変化は微小となるため、100%でなくともよい。

20

【0056】

これらの層は、透明基板上に光半透過部材料層を形成する際に、同一チャンバー内においてガス組成を調節することによって、あるいは、インライン型の装置における別チャンバー内におけるターゲット及びガス組成を調節することによって、又は、光半透過部材料層を形成後、その上に表面層（保護層）を形成することによって、形成できる。

【0057】

また、光半透過部材料層を形成後、280～1000、好ましくは280～400の温度で熱処理し、光半透過部材料層の表面を酸化あるいはシリサイド化しても、耐洗浄性が高い表面状態を得ることができる。ただし、熱処理によって光学特性が変化するので、この変化を考慮してブランクス光学特性を選択する必要がある。

30

【0058】

なお、光半透過部の表面層は、耐洗浄性を発揮しうる厚さ（深さ）とする必要があり、この厚さは、表面層の膜材料及びその膜質（緻密さなど）によって異なる。

【0059】

上述した位相シフトマスク及びその製造方法において、透明基板は、使用する露光波長に対して透明な基板であれば特に制限されない。透明基板としては、例えば、石英基板、蛍石、その他各種ガラス基板などが挙げられる。

【0060】

また、パターン形成処理（パターンニング、マスク加工処理）は、一連の周知のリソグラフィ（フォト、電子線）工程（レジスト塗布、露光、現像、エッチング、レジスト剥離、洗浄など）によって行う。

40

【0061】

【実施例】

以下、実施例にもとづき本発明をさらに詳細に説明する。

【0062】

実施例 1

ブランクス製造

透明基板の表面に酸化窒化されたモリブデンシリサイドの薄膜からなる光半透過膜を形成して位相シフトマスクブランクスを得た。

【0063】

50

具体的には、モリブデン (Mo) とシリコン (Si : ケイ素) との混合ターゲット (Mo : Si = 1 : 2 mol %) を用い、アルゴン (Ar) と亜酸化窒素 (N₂O) との混合ガス雰囲気 (Ar : 84 ~ 72 %、N₂O : 16 ~ 28 %、圧力 : 1.5×10^{-3} Torr) で、反応性スパッタにより、透明基板上に酸化窒化されたモリブデンシリサイドの薄膜 (膜厚 1400 ~ 1800 オングストローム) を形成した。

【0064】

得られた位相シフトマスクブランクス (365 nm における) は、5.5 % であり、位相シフト量 (位相角) ϕ は 184 ° であった。なお、光透過率は自記分光光度計 (日立 (株) 社製 : モデル 340) を用いて測定し、位相角は位相差測定機 (レーザーテック (株) 社製 : MPM-100) を用いて測定した。

10

【0065】

なお、硫酸処理前の表面層 (表面から 20 オングストロームの領域) における Si と O の合計比率 (相対強度比) は、80 % であった。

【0066】

硫酸処理

上記で得られた位相シフトマスクブランクスを、100 の濃硫酸 (H₂SO₄) に 60 分間浸漬し、硫酸処理した。

【0067】

硫酸処理後の光透過率 (365 nm における) は 6.0 % であり、位相シフト量 (位相角) ϕ は 180 ° であった。

20

【0068】

硫酸処理の前後における表面層の深さ方向の構成元素の相対強度比 (原子%) の変化 (Depth Profile) の様子を図 3 及び図 4 に示す。

図 3 及び図 4 から、硫酸処理によって、表面から 100 オングストロームの領域で、モリブデン及び窒素が溶出していることがわかる。また、硫酸処理後の表面層の断面の状態を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、ポーラスな状態であることがわかった。

【0069】

なお、硫酸処理後の表面層 (表面から 20 オングストロームの領域) における Si と O の合計比率 (相対強度比) は、90 % であった。

【0070】

30

マスク加工

上記ブランクス (硫酸処理後の位相シフトマスクブランクス) の酸化窒化されたモリブデンシリサイドの薄膜上に、レジスト膜を形成し、パターン露光、現像によりレジストパターンを形成した。次いで、エッチング (CF₄ + O₂ ガスによるドライエッチング) により、酸化窒化されたモリブデンシリサイド薄膜の露出部分を除去し、酸化窒化されたモリブデンシリサイド薄膜のパターンを得た。レジスト剥離後、100 の H₂SO₄ に 30 分間浸漬して硫酸洗浄し、純水等でリンスして、位相シフトマスクを得た。

【0071】

得られた位相シフトマスクの光透過率 (365 nm における) は 6.0 % であり、位相シフト量 (位相角) ϕ は 180 ° であって、マスク加工工程における硫酸洗浄による光学特性の変化は微小であった。また、光学特性の最適値を高い精度で得ることができた。

40

【0072】

実施例 2

ブランクス製造

実施例 1 と同様にして位相シフトマスクブランクスを得た。

【0073】

得られた位相シフトマスクブランクス (365 nm における) は、5.4 % であり、位相シフト量 (位相角) ϕ は 183 ° であった。

【0074】

また、硫酸処理前の表面層 (表面から 20 オングストロームの領域) における Si と O の

50

合計比率（相対強度比）は、80%であった。

【0075】

硫酸処理

上記で得られた位相シフトマスクブランクスを、実施例1と同様に100の濃硫酸（ H_2SO_4 ）に15分間浸漬し、硫酸処理した。

【0076】

硫酸処理後の光透過率（365nmにおける）は5.8%であり、位相シフト量（位相角） ϕ は181°であった。

【0077】

また、硫酸処理後の表面層（表面から20オングストロームの領域）におけるSiとOの合計比率（相対強度比）は、85%であった。 10

【0078】

マスク加工

上記硫酸処理後の位相シフトマスクブランクスを実施例1と同様にしてパターンニングして、位相シフトマスクを得た。

【0079】

得られた位相シフトマスクの光透過率（365nmにおける）は6.0%であり、位相シフト量（位相角） ϕ は180°であって、マスク加工工程における硫酸洗浄による光学特性の変化は僅かであった。また、光学特性の最適値を高い精度で得ることができた。

【0080】 20

実施例3

ブランクス製造

成膜条件を制御して酸化窒化されたモリブデンシリサイドの薄膜からなる光半透過膜の組成を変化させたこと以外は実施例1と同様にして位相シフトマスクブランクスを得た。

【0081】

得られた位相シフトマスクブランクス光透過率（365nmにおける）は、5.3%であり、位相シフト量（位相角） ϕ は187°であった。

【0082】

また、硫酸処理前の表面層（表面から20オングストロームの領域）におけるSiとOの合計比率（相対強度比）は、75%であった。 30

【0083】

硫酸処理

上記で得られた位相シフトマスクブランクスを、実施例1と同様に100の濃硫酸（ H_2SO_4 ）に15分間浸漬し、硫酸処理した。

【0084】

硫酸処理後の光透過率（365nmにおける）は5.5%であり、位相シフト量（位相角） ϕ は184°であった。

【0085】

また、硫酸処理後の表面層（表面から20オングストロームの領域）におけるSiとOの合計比率（相対強度比）は、80%であった。 40

【0086】

マスク加工

上記硫酸処理後の位相シフトマスクブランクスを実施例1と同様にしてパターンニングして、位相シフトマスクを得た。

【0087】

得られた位相シフトマスクの光透過率（365nmにおける）は5.8%であり、位相シフト量（位相角） ϕ は182°であって、マスク加工工程における硫酸洗浄による光学特性の変化は僅かであった。また、光学特性の最適値を良好な精度で得ることができた。

【0088】

実施例4

ブラנקスの製造

成膜条件を制御して酸化窒化されたモリブデンシリサイドの薄膜からなる光半透過膜の組成を変化させたこと以外は実施例 1 と同様にして位相シフトマスクブラנקスを得た。

【0089】

得られた位相シフトマスクブラנקスの光透過率（365 nmにおける）は、5.6%であり、位相シフト量（位相角） ϕ は182°であった。

【0090】

また、硫酸処理前の表面層（表面から20オングストロームの領域）におけるSiとOの合計比率（相対強度比）は、85%であった。

【0091】

硫酸処理

上記で得られた位相シフトマスクブラנקスを、実施例 1 と同様に100の濃硫酸（H₂SO₄）に60分間浸漬し、硫酸処理した。

【0092】

硫酸処理後の光透過率（365 nmにおける）は5.9%であり、位相シフト量（位相角） ϕ は180°であった。

【0093】

また、硫酸処理後の表面層（表面から20オングストロームの領域）におけるSiとOの合計比率（相対強度比）は、90%であった。

【0094】

マスク加工

上記硫酸処理後の位相シフトマスクブラנקスを実施例 1 と同様にしてパターンニングして、位相シフトマスクを得た。

【0095】

得られた位相シフトマスクの光透過率（365 nmにおける）は5.9%であり、位相シフト量（位相角） ϕ は180°であって、マスク加工工程における硫酸洗浄による光学特性の変化は微小であった。また、光学特性の最適値を高い精度で得ることができた。

【0096】

実施例 5

ブラנקスの製造

成膜条件を制御して酸化窒化されたモリブデンシリサイドの薄膜からなる光半透過膜の組成を変化させたこと以外は実施例 1 と同様にして位相シフトマスクブラנקスを得た。

【0097】

得られた位相シフトマスクブラנקスの光透過率（365 nmにおける）は、5.7%であり、位相シフト量（位相角） ϕ は181°であった。

【0098】

また、硫酸処理前の表面層（表面から20オングストロームの領域）におけるSiとOの合計比率（相対強度比）は、90%であった。

【0099】

硫酸処理

上記で得られた位相シフトマスクブラנקスを、実施例 1 と同様に100の濃硫酸（H₂SO₄）に60分間浸漬し、硫酸処理した。

【0100】

硫酸処理後の光透過率（365 nmにおける）は5.9%であり、位相シフト量（位相角） ϕ は180°であった。

【0101】

また、硫酸処理後の表面層（表面から20オングストロームの領域）におけるSiとOの合計比率（相対強度比）は、93%であった。

【0102】

マスク加工

上記硫酸処理後の位相シフトマスクブランクスを実施例 1 と同様にしてパターンニングして、位相シフトマスクを得た。

【0103】

得られた位相シフトマスクの光透過率（365nmにおける）は5.9%であり、位相シフト量（位相角） ϕ は180°であって、マスク加工工程における硫酸洗浄による光学特性の変化は微小であった。また、光学特性の最適値を高い精度で得ることができた。

【0104】

実施例 6

ブランクス製造の際に、ArとN₂Oガスの分圧を制御して酸化窒化されたモリブデンシリサイドの薄膜の表面層をSiOリッチな層（SiとOの合計比率（相対強度比）が90%）とし、ブランクス製造の硫酸処理を行わずにマスク加工を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして位相シフトマスクを得た。

10

【0105】

得られた位相シフトマスクブランクス製造の光透過率及び位相シフト量は、マスク加工の際の硫酸洗浄によって変化しなかった。

【0106】

実施例 7

ブランクス製造の際に、酸化窒化されたモリブデンシリサイドの薄膜上に、スパッタリング法によってSiO₂層を形成し、ブランクス製造の硫酸処理を行わずにマスク加工を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして位相シフトマスクを得た。

20

【0107】

得られた位相シフトマスクブランクス製造の光透過率及び位相シフト量は、マスク加工の際の硫酸洗浄によって変化しなかった。

【0108】

実施例 8

ブランクス製造の際に、酸化窒化されたモリブデンシリサイドの薄膜上に、スパッタリング法によってSiN層を形成し、ブランクス製造の硫酸処理を行わずにマスク加工を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして位相シフトマスクを得た。

【0109】

得られた位相シフトマスクブランクス製造の光透過率及び位相シフト量は、マスク加工の際の硫酸洗浄によって変化しなかった。

30

【0110】

実施例 9

ブランクス製造の硫酸処理を行わずに、マスク加工の際の硫酸洗浄工程において100のH₂SO₄に90分間浸漬し洗浄を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして位相シフトマスクを得た。

【0111】

得られた位相シフトマスクブランクス製造の光透過率（365nmにおける）は6.0%であり、位相シフト量（位相角） ϕ は180°であって、マスク加工の際の硫酸洗浄によって光学特性の最適値を得ることができた。

40

【0112】

実施例 10

実施例 1 ~ 9 で得られた位相シフトマスクについて、さらに硫酸洗浄を行い、マスク使用時の硫酸洗浄による光学特性の変化を調べたところ、その変化は微小であるかあるいは変化しなかった。

【0113】

以上好ましい実施例をあげて本発明を説明したが、本発明は必ずしも上記実施例に限定されるものではない。

例えば、酸化窒化されたモリブデンシリサイドの代わりに酸化されたモリブデンシリサイド、窒化されたモリブデンシリサイドを用いても同様の結果が得られた。

50

【 0 1 1 4 】

【 発明の効果 】

以上説明したように本発明の位相シフトマスクは、所望する最適の光学特性値を高い精度で有するとともに、光半透過部の表面層が耐洗浄性等のある層となっているので、マスク使用の際の洗浄等による光学特性の変化を抑えることができる。

【 0 1 1 5 】

また、本発明の位相シフトマスクブランクスは、光半透過部材料層の表面層が耐洗浄性等のある層となっているので、マスク製造の際の洗浄等による光学特性の変化が微小で、光学特性を変化させずにマスクを製造できる。

【 0 1 1 6 】

さらに、本発明の位相シフトマスクの製造方法は、所望する最適の光学特性値を微妙に制御することができ、品質の向上、歩留まりの向上に寄与する。また、マスク使用の際の洗浄等による光学特性の変化が微小なマスクを製造できる。

特に、ブランクスを酸処理してマスク製造の際の光学特性変化を抑える方法は、極めて簡易な方法である。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 ハーフトーン型位相シフトマスクの転写原理を説明するための図である。

【 図 2 】 硫酸処理による位相シフトマスクの透過率の変化を示す図である。

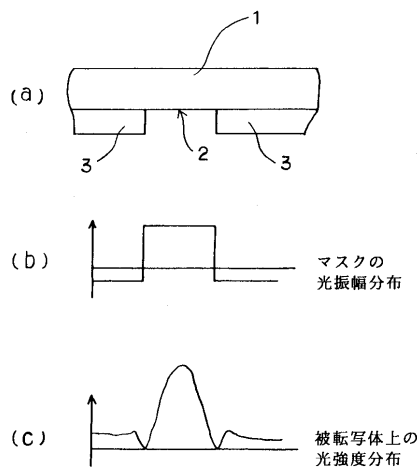
【 図 3 】 硫酸処理前の表面層における各元素の相対強度比を示す図である。

【 図 4 】 硫酸処理後の表面層における各元素の相対強度比を示す図である。

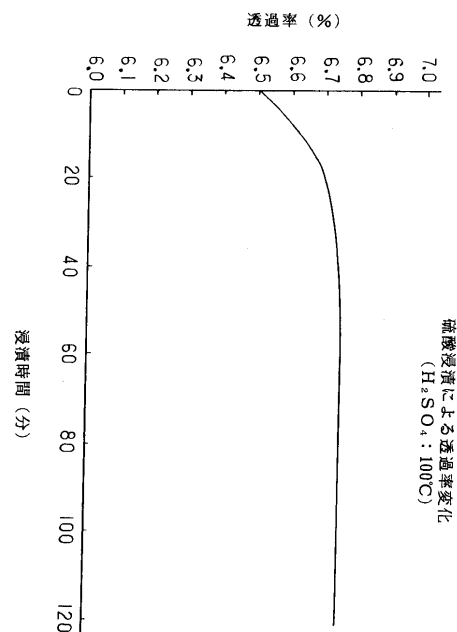
【 符号の説明 】

- 1 透明基板
- 2 光透過部
- 3 光半透過部

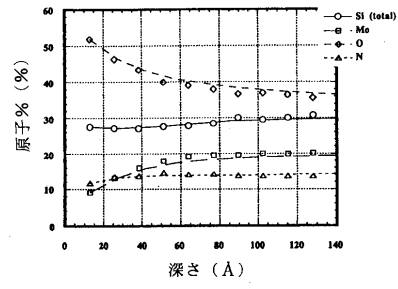
【 図 1 】



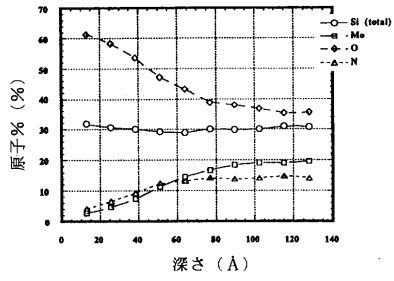
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07-134392(JP,A)
特開平07-181664(JP,A)
特開平06-250375(JP,A)
特開平06-332152(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
G03F 1/00-1/16