

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6380204号
(P6380204)

(45) 発行日 平成30年8月29日(2018.8.29)

(24) 登録日 平成30年8月10日(2018.8.10)

(51) Int.Cl.		F I	
G03F 1/32	(2012.01)	G03F 1/32	
G03F 1/54	(2012.01)	G03F 1/54	
C23C 14/06	(2006.01)	C23C 14/06	A
H01L 21/3065	(2006.01)	C23C 14/06	P
		H01L 21/302	I O 4 C

請求項の数 7 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2015-73045 (P2015-73045)
 (22) 出願日 平成27年3月31日 (2015.3.31)
 (65) 公開番号 特開2016-191882 (P2016-191882A)
 (43) 公開日 平成28年11月10日 (2016.11.10)
 審査請求日 平成29年2月22日 (2017.2.22)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100114513
 弁理士 重松 沙織
 (74) 代理人 100120721
 弁理士 小林 克成
 (74) 代理人 100124590
 弁理士 石川 武史
 (74) 代理人 100157831
 弁理士 正木 克彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハーフトーン位相シフトマスクブランク、ハーフトーン位相シフトマスク及びパターン露光方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明基板上に、波長200nm以下の光で、位相シフト量が150~200°、かつ透過率が3%以上12%以下であるハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトマスクブランクであって、

上記ハーフトーン位相シフト膜が、

ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が6原子%以下のケイ素系材料で構成され、屈折率nが2.4以上、消衰係数kが0.4以上0.7以下の単層で形成され、

膜厚が67nm以下であることを特徴とするハーフトーン位相シフトマスクブランク。 10

【請求項2】

透明基板上に、波長200nm以下の光で、位相シフト量が150~200°、かつ透過率が3%以上12%以下であるハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトマスクブランクであって、

上記ハーフトーン位相シフト膜が、

ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が6原子%以下のケイ素系材料で構成され、屈折率nが2.4以上、消衰係数kが0.4以上0.7以下の単層、又は

ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が6原子%以下のケイ素系材料で構成され、屈折率nが2.4以上、消衰係数kが0 20

． 4 以上 0 . 7 以下の層を 1 層以上含む多層で形成され、
膜厚が 6 7 n m 以下であり、

被加工基板にハーフピッチ 5 0 n m 以下のパターンを形成するためのフォトリソグラフィにおいて、被加工基板上に形成したフォトレジスト膜に、波長 2 0 0 n m 以下の露光光で上記パターンを転写するパターン露光に用いるハーフトーン位相シフトマスク用であることを特徴とするハーフトーン位相シフトマスクブランク。

【請求項 3】

透明基板上に、波長 2 0 0 n m 以下の光で、位相シフト量が 1 5 0 ~ 2 0 0 °、かつ透過率が 3 % 以上 1 2 % 以下であるハーフトーン位相シフト膜のパターンを有するハーフトーン位相シフトマスクであって、

上記ハーフトーン位相シフト膜が、

ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が 6 原子% 以下のケイ素系材料で構成され、屈折率 n が 2 . 4 以上、消衰係数 k が 0 . 4 以上 0 . 7 以下の単層で形成され、

膜厚が 6 7 n m 以下であることを特徴とするハーフトーン位相シフトマスク。

【請求項 4】

透明基板上に、波長 2 0 0 n m 以下の光で、位相シフト量が 1 5 0 ~ 2 0 0 °、かつ透過率が 3 % 以上 1 2 % 以下であるハーフトーン位相シフト膜のパターンを有するハーフトーン位相シフトマスクであって、

上記ハーフトーン位相シフト膜が、

ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が 6 原子% 以下のケイ素系材料で構成され、屈折率 n が 2 . 4 以上、消衰係数 k が 0 . 4 以上 0 . 7 以下の単層、又は

ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が 6 原子% 以下のケイ素系材料で構成され、屈折率 n が 2 . 4 以上、消衰係数 k が 0 . 4 以上 0 . 7 以下の層を 1 層以上含む多層で形成され、

膜厚が 6 7 n m 以下であり、

被加工基板にハーフピッチ 5 0 n m 以下のパターンを形成するためのフォトリソグラフィにおいて、被加工基板上に形成したフォトレジスト膜に、波長 2 0 0 n m 以下の露光光で上記パターンを転写するパターン露光用であることを特徴とするハーフトーン位相シフトマスク。

【請求項 5】

被加工基板にハーフピッチ 5 0 n m 以下のパターンを形成するためのフォトリソグラフィにおいて、被加工基板上に形成したフォトレジスト膜に、波長 2 0 0 n m 以下の露光光で上記パターンを転写するパターン露光方法であって、

透明基板上に、波長 2 0 0 n m 以下の光で、位相シフト量が 1 5 0 ~ 2 0 0 °、かつ透過率が 3 % 以上 1 2 % 以下であるハーフトーン位相シフト膜のパターンを有し、

上記ハーフトーン位相シフト膜が、

ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が 6 原子% 以下のケイ素系材料で構成され、屈折率 n が 2 . 4 以上、消衰係数 k が 0 . 4 以上 0 . 7 以下の単層、又は

ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が 6 原子% 以下のケイ素系材料で構成され、屈折率 n が 2 . 4 以上、消衰係数 k が 0 . 4 以上 0 . 7 以下の層を 1 層以上含む多層で形成され、

膜厚が 6 7 n m 以下であるハーフトーン位相シフトマスクを用いることを特徴とするパターン露光方法。

【請求項 6】

上記ハーフトーン位相シフト膜が、上記ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料で構成された単層で形成されていることを特徴とする請求項 5 記載のパターン露光方法。

【請求項 7】

10

20

30

40

50

上記ハーフトーン位相シフト膜が、上記ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料で構成された層を1層以上と、上記ケイ素、窒素及び酸素からなる層を1層以上とを含む多層で形成されていることを特徴とする請求項5記載のパターン露光方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体集積回路などの製造などに用いられるハーフトーン位相シフトマスクブランク、ハーフトーン位相シフトマスク、及びハーフトーン位相シフトマスクを用いたパターン露光方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体技術の分野では、パターンの更なる微細化のための研究開発が進められている。特に近年では、大規模集積回路の高集積化に伴い、回路パターンの微細化や配線パターンの細線化、セルを構成する層間配線のためのコンタクトホールパターンの微細化などが進行し、微細加工技術への要求はますます高くなってきている。これに伴い、微細加工の際のフォトリソグラフィ工程で用いられるフォトマスクの製造技術の分野においても、より微細で、かつ正確な回路パターン(マスクパターン)を形成する技術の開発が求められるようになってきている。

【0003】

一般に、フォトリソグラフィ技術により半導体基板上にパターンを形成する際には、縮小投影が行われる。このため、フォトマスクに形成されるパターンのサイズは、半導体基板上に形成されるパターンのサイズの4倍程度となる。今日のフォトリソグラフィ技術分野においては、描画される回路パターンのサイズは、露光で使用される光の波長をかなり下回るものとなっている。このため、回路パターンのサイズを単純に4倍にしてフォトマスクパターンを形成した場合には、露光の際に生じる光の干渉などの影響によって、半導体基板上のレジスト膜に本来の形状が転写されない結果となってしまう。

【0004】

そこで、フォトマスクに形成するパターンを、実際の回路パターンよりも複雑な形状とすることにより、上述の光の干渉などの影響を軽減する場合もある。このようなパターン形状としては、例えば、実際の回路パターンに光学近接効果補正(OPC: Optical Proximity Correction)を施した形状がある。また、パターンの微細化と高精度化に応えるべく、変形照明、液浸技術、解像度向上技術(RET: Resolution Enhancement Technology)、二重露光(ダブルパターンングリソグラフィ)などの技術も応用されている。

【0005】

RETのひとつとして、位相シフト法が用いられている。位相シフト法はフォトマスク上に、位相を概ね180°反転させる膜のパターンを形成し、光の干渉を利用してコントラストを向上させる方法である。これを応用したフォトマスクのひとつとしてハーフトーン位相シフトマスクがある。ハーフトーン位相シフトマスクは、石英などの露光光に対して透明な基板の上に、位相を概ね180°反転させ、パターン形成に寄与しない程度の透過率を有するハーフトーン位相シフト膜のマスクパターンを形成したものである。ハーフトーン位相シフトマスクとしては、モリブテンシリサイド酸化物(MoS₂O₃)、モリブテンシリサイド酸化窒素化物(MoS₂O₃N)からなるハーフトーン位相シフト膜を有するものなどが提案されている(特開平7-140635号公報(特許文献1))。

【0006】

また、フォトリソグラフィ技術により、より微細な像を得るために、露光光源に、より短波長のものが使われるようになり、現在の最先端の実用加工工程では、露光光源は、KrFエキシマレーザー光(248nm)からArFエキシマレーザー光(193nm)に移行している。ところが、より高エネルギーのArFエキシマレーザー光を使うことにより、KrFエキシマレーザー光では見られなかったマスクダメージが生じることが判明した。そのひとつが、フォトマスクを連続使用すると、フォトマスク上に異物状の成長欠陥

10

20

30

40

50

が発生する問題である。この成長欠陥は、ヘイズと呼ばれ、原因は、当初は、マスクパターン表面における硫酸アンモニウム結晶の成長と考えられていたが、現在では、有機物が関与するものも考えられるようになってきている。

【 0 0 0 7 】

ヘイズの問題の対策として、例えば、特開 2 0 0 8 - 2 7 6 0 0 2 号公報（特許文献 2）には、フォトマスクに対して A r F エキシマレーザー光を長時間照射したときに発生する成長欠陥に対し、所定の段階でフォトマスクを洗浄することにより、フォトマスクの継続使用ができることが示されている。

【 0 0 0 8 】

また、パターン転写における A r F エキシマレーザー光の露光照射量の増加に伴い、ヘイズとは異なるダメージがフォトマスクに生じ、累積の照射エネルギー量に応じてマスクのパターン寸法が変化することが報告されている（Thomas Faure et al., “Characterization of binary mask and attenuated phase shift mask blanks for 32nm mask fabrication”, Proc. Of SPIE, vol. 7122, pp712209-1~712209-12（非特許文献 1））。これは、A r F エキシマレーザー光を長時間照射すると、累積照射エネルギー量が大きくなり、パターン材質の酸化物と考えられる物質による層が、膜パターンの外側に成長し、パターン幅が変化してしまう問題である。また、このダメージを受けたマスクは、前述のヘイズの除去に用いるアンモニア水 / 過酸化水素水による洗浄や、硫酸 / 過酸化水素水による洗浄では回復しないことが示されており、原因を全く別にすると考えられる。

【 0 0 0 9 】

更に、上記 Thomas Faure らの報告（非特許文献 1）によれば、回路のパターン露光において、焦点深度を伸ばすために有用なマスク技術であるハーフトーン位相シフトマスクでは、特に、上記 A r F エキシマレーザー光の照射による M o S i 系材料膜などの遷移金属ケイ素系材料膜の変質を伴うパターン寸法変動による劣化（以下、パターン寸法変動劣化と呼ぶ）が大きいことが指摘されている。そこで、高価なフォトマスクを長時間使用するためには、A r F エキシマレーザー光の照射によるパターン寸法変動劣化への対処が必要となる。

【 0 0 1 0 】

A r F エキシマレーザー光などの短波長光の照射によるパターン寸法変動劣化は、上記 Thomas Faure らの報告（非特許文献 1）で明らかにされているとおり、ドライエア雰囲気 30
で光を照射した場合には生じにくいものであり、パターン寸法変動劣化を防止するための新たな対処として、ドライエア中で露光を行う方法が考えられる。しかし、ドライエア雰囲気による制御は、付加装置を必要とする他、静電気対策などが新たに必要となるため、コストアップにつながる。そこで、湿度の完全除去を行わない、常用の雰囲気（例えば、湿度 5 0 % 程度）において、長時間の露光を可能とする必要がある。

【 0 0 1 1 】

また、A r F エキシマレーザー光を光源とするリソグラフィーに用いるフォトマスクでは、ハーフトーン位相シフト膜においては、従来、遷移金属ケイ素系材料が用いられ、通常、モリブデンを含有するケイ素系材料が用いられている。この遷移金属ケイ素系材料の主たる構成元素は、遷移金属とケイ素であり、更に、軽元素として窒素及び / 又は酸素を含有するもの（例えば、特開平 7 - 1 4 0 6 3 5 号公報（特許文献 1））がある。遷移金属としては、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、タングステン、チタンなどが用いられ、特に、モリブデンが一般的に用いられる（例えば、特開平 7 - 1 4 0 6 3 5 号公報（特許文献 1））が、更に、第 2 の遷移金属が加えられる場合もある（特開 2 0 0 4 - 1 3 3 0 2 9 号公報（特許文献 3））。また、遮光膜においても、遷移金属ケイ素系材料が用いられ、通常、モリブデンを含有するケイ素系材料が用いられる。しかし、このような遷移金属ケイ素系材料を用いたフォトマスクに高エネルギー光を多量に照射した場合、高エネルギー光の照射によるパターン寸法変動劣化が大きく、フォトマスクの使用寿命が、要求されるものより短くなってしまふ。

【 0 0 1 2 】

10

20

30

40

50

A r Fエキシマレーザー光などの短波長光が、ハーフトーン位相シフトマスクのフォトマスクパターンに照射されることにより、露光に用いるフォトマスクパターンの線幅が変化してしまうパターン寸法変動劣化は重大な問題である。パターン幅の許容限界は、フォトマスクパターンの種類、特に適用されるパターンルールによって異なる。また、多少の変動であれば、露光条件を補正し、露光装置の照射条件を再設定して使用できる場合もあるものの、例えば、22nmのパターンルールによる半導体回路を形成するための露光では、フォトマスクパターン線幅の変動は概ね±5nm以下とする必要がある。しかし、パターン幅の変化量が大きい場合には、その変化量がフォトマスクの面内で分布を有する可能性がある。また、更なる微細化により、マスク上で100nm以下の極めて微細な補助パターンも形成される。そのため、これらマスク上でのパターン微細化と、マスクパターンの複雑化によるマスク加工コストの増加からも、パターン寸法変動劣化が極めて小さく、繰り返し露光することができるハーフトーン位相シフトマスク膜が必要とされる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開平7-140635号公報

【特許文献2】特開2008-276002号公報

【特許文献3】特開2004-133029号公報

【特許文献4】特開2007-33469号公報

【特許文献5】特開2007-233179号公報

20

【特許文献6】特開2007-241065号公報

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】Thomas Faure et al., "Characterization of binary mask and attenuated phase shift mask blanks for 32nm mask fabrication", Proc. Of SPIE, vol. 7122, pp712209-1~712209-12

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

位相シフト膜は、薄い方が、パターン形成に有利であるだけでなく、三次元効果を低減することができるため有利である。そのため、フォトリソグラフィにおいて、より微細なパターンを形成するためには、更に薄い膜が求められる。

30

【0016】

ハーフトーン位相シフトマスクブランクをハーフトーン位相シフトマスクの製造プロセスで使用する際、ハーフトーン位相シフトマスクブランク上に異物が存在すると、異物がパターン欠陥の原因となるため、このような異物を除去するために、ハーフトーン位相シフトマスクブランクは、ハーフトーン位相シフトマスク製造過程において何度も洗浄される。更に、ハーフトーン位相シフトマスクをフォトリソグラフィ工程で使用する際、製造されたハーフトーン位相シフトマスクそのものにパターン欠陥がなくても、フォトリソグラフィ工程中に、ハーフトーン位相シフトマスクに異物が付着すると、これを用いてパターニングされた半導体基板には、パターン転写不良が生じるため、ハーフトーン位相シフトマスクもまた繰り返し洗浄される。

40

【0017】

ハーフトーン位相シフトマスクブランクやハーフトーン位相シフトマスクの異物除去のためには、ほとんどの場合、硫酸過水やオゾン水、アンモニア過水などによる化学的な洗浄が施される。ここで、硫酸過水は、硫酸と過酸化水素水を混合して得られる強力な酸化作用をもった洗浄剤であり、オゾン水はオゾン水を水に溶け込ませたものであり、硫酸過水の代替として用いられる。特に、アンモニア過水は、アンモニア水と過酸化水素水を混合して得られる洗浄剤で、表面に付着した有機系異物がアンモニア過水に浸漬されると、アンモニアの溶解作用と過酸化水素の酸化作用により表面から有機系異物が離脱して分離さ

50

れることで洗浄される。

【0018】

このような薬液による化学的洗浄は、ハーフトーン位相シフトマスクブランクやハーフトーン位相シフトマスクに付着したパーティクルや汚染物といった異物を除去するために必要である一方で、ハーフトーン位相シフトマスクブランクやハーフトーン位相シフトマスクが備えるハーフトーン位相シフト膜にダメージを与えるおそれがある。例えば、上述したような化学的洗浄によってハーフトーン位相シフト膜の表面が変質してしまい、本来備えているはずの光学特性が変化してしまう可能性があり、ハーフトーン位相シフトマスクブランクやハーフトーン位相シフトマスクの化学的洗浄は、繰り返し施されるものであるから、各洗浄工程で生じるハーフトーン位相シフト膜の特性変化（例えば、位相差変化）は、可能な限り低く抑えられることが必要である。

10

【0019】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、パターンの微細化に対応できるハーフトーン位相シフト膜として、必要な位相差及び透過率を確保した上で、パターン形成や、三次元効果の低減などにおいて有利な、膜厚が薄いハーフトーン位相シフト膜であり、かつ化学的洗浄に対する耐薬品性に優れたハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトマスクブランク及びハーフトーン位相シフトマスク、並びにハーフトーン位相シフトマスクを用いたパターン露光方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0020】

20

本発明者らは、ハーフトーン位相シフト膜として必要な位相差と透過率とを確保した上で、膜厚が薄く、耐薬品性に優れたハーフトーン位相シフト膜の開発を目指し、まず、ハーフトーン位相シフト膜として常用されているモリブデンなどの遷移金属を含むハーフトーン位相シフト膜について検討した。しかし、ハーフトーン位相シフト膜では、遷移金属や酸素を添加すると、添加量に応じて、所定の透過率での膜の屈折率が下がってしまい、位相シフト膜として必要な位相差を確保するためには膜を厚くする必要があり、更に、耐薬品性も悪くなることがわかった。

【0021】

そこで、本発明者らは、上記課題を解決するために、遷移金属の含有を極力抑えたハーフトーン位相シフト膜について鋭意検討を重ねた結果、ハーフトーン位相シフト膜を、ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、酸素の含有率が6原子%以下のケイ素系材料で構成され、屈折率 n が2.4以上、消衰係数 k が0.4以上0.7以下の単層、又はケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、酸素の含有率が6原子%以下のケイ素系材料で構成され、屈折率 n が2.4以上、消衰係数 k が0.4以上0.7以下の層を1層以上含む多層で形成することにより、膜厚を67nm以下として、波長200nm以下の光に対し、位相差が150~200°、透過率が3%以上12%以下であるハーフトーン位相シフト膜を形成できることを見出した。

30

【0022】

そして、このようなハーフトーン位相シフト膜が、化学的洗浄に対する耐薬品性に優れていること、また、ハーフトーン位相シフト膜をこのように構成することにより、ハーフトーン位相シフト膜のパターンを有するハーフトーン位相シフトマスクを用い、シリコンウエーハなどの被加工基板の上に、波長200nm以下の露光光で、ハーフピッチ50nm以下の被転写パターンを形成するためのフォトリソグラフィにおいて必要な、幅が100~200nm程度のメインフォトマスクパターンを有するハーフトーン位相シフト膜パターンを有利に加工できるハーフトーン位相シフトマスクブランクが得られることを見出し、本発明をなすに至った。

40

【0023】

従って、本発明は、以下のハーフトーン位相シフトマスクブランク、ハーフトーン位相シフトマスク及びパターン露光方法を提供する。

50

請求項 1 :

透明基板上に、波長 200 nm 以下の光で、位相シフト量が 150 ~ 200 °、かつ透過率が 3 % 以上 12 % 以下であるハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトマスクブランクであって、

上記ハーフトーン位相シフト膜が、

ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が 6 原子 % 以下のケイ素系材料で構成され、屈折率 n が 2.4 以上、消衰係数 k が 0.4 以上 0.7 以下の単層で形成され、

膜厚が 67 nm 以下であることを特徴とするハーフトーン位相シフトマスクブランク。

請求項 2 :

透明基板上に、波長 200 nm 以下の光で、位相シフト量が 150 ~ 200 °、かつ透過率が 3 % 以上 12 % 以下であるハーフトーン位相シフト膜を有するハーフトーン位相シフトマスクブランクであって、

上記ハーフトーン位相シフト膜が、

ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が 6 原子 % 以下のケイ素系材料で構成され、屈折率 n が 2.4 以上、消衰係数 k が 0.4 以上 0.7 以下の単層、又は

ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が 6 原子 % 以下のケイ素系材料で構成され、屈折率 n が 2.4 以上、消衰係数 k が 0.4 以上 0.7 以下の層を 1 層以上含む多層で形成され、

膜厚が 67 nm 以下であり、

被加工基板にハーフピッチ 50 nm 以下のパターンを形成するためのフォトリソグラフィにおいて、被加工基板上に形成したフォトレジスト膜に、波長 200 nm 以下の露光光で上記パターンを転写するパターン露光に用いるハーフトーン位相シフトマスク用であることを特徴とするハーフトーン位相シフトマスクブランク。

請求項 3 :

透明基板上に、波長 200 nm 以下の光で、位相シフト量が 150 ~ 200 °、かつ透過率が 3 % 以上 12 % 以下であるハーフトーン位相シフト膜のパターンを有するハーフトーン位相シフトマスクであって、

上記ハーフトーン位相シフト膜が、

ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が 6 原子 % 以下のケイ素系材料で構成され、屈折率 n が 2.4 以上、消衰係数 k が 0.4 以上 0.7 以下の単層で形成され、

膜厚が 67 nm 以下であることを特徴とするハーフトーン位相シフトマスク。

請求項 4 :

透明基板上に、波長 200 nm 以下の光で、位相シフト量が 150 ~ 200 °、かつ透過率が 3 % 以上 12 % 以下であるハーフトーン位相シフト膜のパターンを有するハーフトーン位相シフトマスクであって、

上記ハーフトーン位相シフト膜が、

ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が 6 原子 % 以下のケイ素系材料で構成され、屈折率 n が 2.4 以上、消衰係数 k が 0.4 以上 0.7 以下の単層、又は

ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が 6 原子 % 以下のケイ素系材料で構成され、屈折率 n が 2.4 以上、消衰係数 k が 0.4 以上 0.7 以下の層を 1 層以上含む多層で形成され、

膜厚が 67 nm 以下であり、

被加工基板にハーフピッチ 50 nm 以下のパターンを形成するためのフォトリソグラフィにおいて、被加工基板上に形成したフォトレジスト膜に、波長 200 nm 以下の露光光で上記パターンを転写するパターン露光用であることを特徴とするハーフトーン位相シフトマスク。

10

20

30

40

50

請求項 5 :

被加工基板にハーフピッチ 50 nm 以下のパターンを形成するためのフォトリソグラフィにおいて、被加工基板上に形成したフォトレジスト膜に、波長 200 nm 以下の露光光で上記パターンを転写するパターン露光方法であって、透明基板上に、波長 200 nm 以下の光で、位相シフト量が 150 ~ 200 °、かつ透過率が 3 % 以上 12 % 以下であるハーフトーン位相シフト膜のパターンを有し、上記ハーフトーン位相シフト膜が、ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が 6 原子% 以下のケイ素系材料で構成され、屈折率 n が 2.4 以上、消衰係数 k が 0.4 以上 0.7 以下の単層、又はケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が 6 原子% 以下のケイ素系材料で構成され、屈折率 n が 2.4 以上、消衰係数 k が 0.4 以上 0.7 以下の層を 1 層以上含む多層で形成され、膜厚が 67 nm 以下であるハーフトーン位相シフトマスクを用いることを特徴とするパターン露光方法。

10

請求項 6 :

上記ハーフトーン位相シフト膜が、上記ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料で構成された単層で形成されていることを特徴とする請求項 5 記載のパターン露光方法。

請求項 7 :

上記ハーフトーン位相シフト膜が、上記ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料で構成された層を 1 層以上と、上記ケイ素、窒素及び酸素からなる層を 1 層以上とを含む多層で形成されていることを特徴とする請求項 5 記載のパターン露光方法。

20

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、フォトマスクパターンの加工において有利な、より薄いハーフトーン位相シフト膜であり、かつ化学的洗浄に対する耐薬品性にも優れたハーフトーン位相シフト膜であって、位相シフト膜として必要な位相差と、ハーフトーン膜として必要な透過率とが確保されたハーフトーン位相シフト膜を備えるハーフトーン位相シフトマスクブランク及びハーフトーン位相シフトマスクを提供できる。本発明のハーフトーン位相シフトマスクによれば、フォトリソグラフィにおける更なるパターンの微細化と高精度化の要求に適合した露光が可能である。

30

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図 1】本発明のハーフトーン位相シフトマスクブランク及びハーフトーン位相シフトマスクの一例を示す断面図である。

【図 2】本発明のハーフトーン位相シフトマスクブランクの他の例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明のハーフトーン位相シフトマスクブランク（ハーフトーン位相シフト型フォトマスクブランク）は、石英基板などの透明基板上に形成された単層、又は多層（即ち、2 層以上）からなるハーフトーン位相シフト膜を有する。本発明において、透明基板は、例えば、SEMI 規格において規定されている、6 インチ角、厚さ 25 ミリイン치의 6025 基板と呼ばれる透明基板が好適であり、SI 単位系を用いた場合、通常、152 mm 角、厚さ 6.35 mm の透明基板と表記される。また、本発明のハーフトーン位相シフトマスク（ハーフトーン位相シフト型フォトマスク）は、ハーフトーン位相シフト膜のマスクパターン（フォトマスクパターン）を有する。

40

【0027】

図 1 (A) は、本発明のハーフトーン位相シフトマスクブランクの一例を示す断面図であり、このハーフトーン位相シフトマスクブランク 100 は、透明基板 10 と、透明基板

50

10上に形成されたハーフトーン位相シフト膜1とを備える。また、図1(B)は、本発明のハーフトーン位相シフトマスクの一例を示す断面図であり、このハーフトーン位相シフトマスク101は、透明基板10と、透明基板10上に形成されたハーフトーン位相シフト膜パターン11とを備える。

【0028】

ハーフトーン位相シフト膜は、ハーフトーン位相シフト膜として必要な位相差及び透過率を満たすように、単層で構成してもよいが、例えば、所定の表面反射率を満たすようにするために、反射防止機能性を有する層を含むようにし、全体としてハーフトーン位相シフト膜として必要な位相差及び透過率を満たすように、多層で構成することも好適である。

10

【0029】

単層及び多層のいずれの場合においても、各々の層は、組成が厚さ方向に連続的に変化するように形成してもよい。また、ハーフトーン位相シフト膜を多層で構成する場合、構成元素が異なる層及び構成元素が同一で組成比が異なる層から選ばれる2層以上の組み合わせとしてよく、多層を3層以上で構成する場合は、隣接する層としなければ、同じ層を組み合わせることもできる。

【0030】

本発明のハーフトーン位相シフト膜は、所定の膜厚において、波長200nm以下の光、特に、ハーフトーン位相シフトマスクを用いたフォトリソグラフィにおいて用いられるArFエキシマレーザー光(波長193nm)の露光光に対して、所定の位相シフト量(位相差)と、所定の透過率とを与える膜である。

20

【0031】

本発明のハーフトーン位相シフト膜の全体の厚さは、薄いほど微細なパターンを形成しやすいため67nm以下とすることが好ましく、より好ましくは65nm以下、更に好ましくは62nm以下である。一方、ハーフトーン位相シフト膜の膜厚の下限は、露光波長である波長200nm以下の光に対し、必要な光学特性が得られる範囲で設定され、特に制約はないが、一般的には40nm以上となる。

【0032】

本発明のハーフトーン位相シフト膜の露光光に対する位相差は、ハーフトーン位相シフト膜が存在する部分(ハーフトーン位相シフト部)と、ハーフトーン位相シフト膜が存在しない部分との境界部において、それぞれを通過する露光光の位相差によって露光光が干渉して、コントラストを増大させることができる位相差であればよく、位相差は150~200°であればよい。一般的なハーフトーン位相シフト膜では、位相差を略180°に設定するが、上述したコントラスト増大の観点からは、位相差は略180°に限定されず、位相差を180°より小さく又は大きくすることができる。例えば、位相差を180°より小さくすれば、薄膜化に有効である。なお、より高いコントラストが得られる点から、位相差は、180°に近い方が効果的であることは言うまでもなく、160~190°、特に175~185°、とりわけ約180°であることが好ましい。

30

【0033】

本発明のハーフトーン位相シフト膜の露光光に対する透過率は、3%以上、特に5%以上であることが好ましく、また、12%以下、特に10%未満、とりわけ7%以下であることが好ましい。

40

【0034】

本発明のハーフトーン位相シフト膜においては、単層で構成する場合は、単層全体において、また、多層で構成する場合は、多層を構成する層の1層以上、特に、後述する表面酸化層を設ける場合はこの表面酸化層を除き、多層全体において、露光光に対する屈折率nが2.4以上、特に2.5以上、とりわけ2.6以上であることが好ましい。ハーフトーン位相シフト膜の酸素の含有率を低くすること、好ましくは酸素を含有させないこと又は遷移金属を含有させないことによって、所定の透過率で、膜の屈折率nを高くすることができ、また、位相シフト膜として必要な位相差を確保した上で、膜の厚さをより薄くす

50

ることができる。屈折率 n は、酸素の含有率が低いほど高くなり、屈折率 n が高いほど、薄い膜で必要な位相差を得ることができる。

【0035】

本発明のハーフトーン位相シフト膜においては、単層で構成する場合は、単層全体において、また、多層で構成する場合は、多層を構成する層の1層以上、特に、後述する表面酸化層を設ける場合はこの表面酸化層を除き、多層全体において、露光光に対する消衰係数 k が0.4以上、特に0.6以上で、0.7以下、特に0.65以下であることが好ましい。

【0036】

本発明のハーフトーン位相シフト膜は、ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が6原子%以下のケイ素系材料で構成された単層、又はケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が6原子%以下のケイ素系材料で構成された層を1層以上含む多層で形成される。ケイ素系材料は、ケイ素及び窒素を含有し、酸素を含有していてもよい。これら以外の元素の含有は、不純物量であれば許容されるが、特に、遷移金属（例えば、モリブデン、ジルコニウム、タンゲステン、チタン、ハフニウム、クロム、タンタルなど）は含有していないことが好ましい。遷移金属を含むケイ素系材料におけるパターン寸法変動劣化の問題は、このようなケイ素系材料を用いることにより改善することができ、また、このようなケイ素系材料を用いることにより、化学的洗浄に対する耐薬品性が向上する。

【0037】

ハーフトーン位相シフト膜を多層で構成する場合、ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が6原子%以下のケイ素系材料で構成された層の厚さ（該層が2層以上の場合はそれらの合計の厚さ）が、ハーフトーン位相シフト膜全体の厚さの60%以上、特に80%以上であることが好ましく、特に、後述する表面酸化層を設ける場合はこの表面酸化層を除き、多層全体が、ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が6原子%以下のケイ素系材料で構成された層であることが好ましい。更に、ハーフトーン位相シフト膜を多層で構成する場合、ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料、又はケイ素、窒素及び酸素からなり、該酸素の含有率が6原子%以下のケイ素系材料で構成された層を、透明基板側、透明基板側から離間する側、厚さ方向の中央部のいずれに設けてもよい。

【0038】

本発明のハーフトーン位相シフト膜は、単層で構成する場合は、単層全体のケイ素系材料において、また、多層で構成する場合は、多層を構成する層の1層以上のケイ素系材料、特に、後述する表面酸化層を設ける場合はこの表面酸化層を除き、多層全体のケイ素系材料において、ケイ素系材料に含まれるケイ素の含有率が30原子%以上、特に40原子%以上、とりわけ44原子%以上で、55原子%以下、特に50原子%以下であることが好ましい。

【0039】

本発明のハーフトーン位相シフト膜は、単層で構成する場合は、単層全体のケイ素系材料において、また、多層で構成する場合は、多層を構成する層の1層以上のケイ素系材料、特に、後述する表面酸化層を設ける場合はこの表面酸化層を除き、多層全体のケイ素系材料において、ケイ素系材料に含まれる窒素の含有率が44原子%以上、特に50原子%以上で、60原子%以下、特に56原子%以下であることが好ましい。

【0040】

本発明のハーフトーン位相シフト膜は、単層で構成する場合は、単層全体のケイ素系材料において、また多層で構成する場合は、多層を構成する層の1層以上のケイ素系材料、特に、後述する表面酸化層を設ける場合はこの表面酸化層を除き、多層全体のケイ素系材料において、ケイ素系材料に含まれる酸素の含有率が6原子%以下であり、3.5原子%以下、特に1原子%以下であることが好ましい。

【0041】

本発明のハーフトーン位相シフト膜は、単層で構成する場合は、単層全体のケイ素系材料において、また、多層で構成する場合は、多層を構成する層の1層以上のケイ素系材料、特に、後述する表面酸化層を設ける場合はこの表面酸化層を除き、多層全体のケイ素系材料において、ケイ素と窒素の比率が、ケイ素：窒素 = 3 : 3 ~ 3 : 4 (原子比)であることが好ましい。

【0042】

ケイ素系材料として具体的には、ケイ素及び窒素のみからなるケイ素系材料(即ち、ケイ素窒化物(SiN))、ケイ素、窒素及び酸素のみからなるケイ素系材料(即ち、ケイ素酸化窒化物(SiON))が挙げられる。

【0043】

更に、ハーフトーン位相シフト膜の薄膜化のためには、酸素の含有率が低い方が好ましく、酸素を含んでいないことがより好ましい。この観点から、ハーフトーン位相シフト膜をケイ素及び窒素からなるケイ素系材料で構成された層を含むようにすることが好ましい。そのためには、ハーフトーン位相シフト膜を、ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料で構成された単層で形成することが有効であり、また、ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料で構成された層を1層以上含む多層、特に、ケイ素及び窒素からなるケイ素系材料で構成された層を1層以上と、ケイ素、窒素及び酸素からなる層を1層以上とを含む多層で形成することも有効である。

【0044】

本発明のハーフトーン位相シフト膜は、公知の成膜手法を適用して成膜することができるが、均質性に優れた膜が容易に得られるスパッタ法により成膜することが好ましく、DCスパッタ、RFスパッタのいずれの方法をも用いることができる。ターゲットとスパッタガスは、層構成や組成に応じて適宜選択される。ターゲットとしては、ケイ素ターゲット、窒化ケイ素ターゲット、ケイ素と窒化ケイ素の双方を含むターゲットなどを使用すればよい。窒素と酸素の含有量は、スパッタガスに、反応性ガスとして、窒素を含むガス、酸素を含むガス、窒素及び酸素を含むガス、必要に応じて炭素を含むガスなどを用い、導入量を適宜調整して反応性スパッタすることで、調整することができる。反応性ガスとして具体的には、窒素ガス(N₂ガス)、酸素ガス(O₂ガス)、窒素酸化物ガス(N₂Oガス、NOガス、NO₂ガス)などを用いることができる。更に、スパッタガスには、希ガスとして、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガスなどを用いることもできる。

【0045】

ハーフトーン位相シフト膜を多層とした場合、ハーフトーン位相シフト膜の膜質変化を抑えるために、その表面側(透明基板と離間する側)の最表面部の層として、表面酸化層を設けることができる。この表面酸化層の酸素含有率は20原子%以上であってよく、更には50原子%以上であってよい。表面酸化層を形成する方法として、具体的には、大気酸化(自然酸化)による酸化の他、強制的に酸化処理する方法としては、ケイ素系材料の膜をオゾンガスやオゾン水により処理する方法や、酸素ガス雰囲気などの酸素存在雰囲気中で、オープン加熱、ランプアニール、レーザー加熱などにより、300以上に加熱する方法などを挙げることができる。この表面酸化層の厚さは10nm以下、特に5nm以下、とりわけ3nm以下であることが好ましく、通常、1nm以上で酸化層としての効果が得られる。表面酸化層は、スパッタ工程で酸素量を増やして形成することもできるが、欠陥のより少ない層とするためには、前述した大気酸化や、酸化処理により形成することが好ましい。

【0046】

本発明のハーフトーン位相シフトマスクブランクのハーフトーン位相シフト膜の上には、単層又は多層からなる第2の層を設けることができる。第2の層は、通常、ハーフトーン位相シフト膜に隣接して設けられる。この第2の層として具体的には、遮光膜、遮光膜と反射防止膜との組み合わせ、ハーフトーン位相シフト膜のパターン形成においてハードマスクとして機能する加工補助膜などが挙げられる。また、後述する第3の層を設ける場合、この第2の層を、第3の層のパターン形成においてエッチングストッパーとして機能

10

20

30

40

50

する加工補助膜（エッチングストッパー膜）として利用することもできる。第2の層の材料としては、クロムを含む材料が好適である。

【0047】

このようなハーフトーン位相シフトマスクブランクとして具体的には、図2(A)に示されるものが挙げられる。図2(A)は、本発明のハーフトーン位相シフトマスクブランクの一例を示す断面図であり、このハーフトーン位相シフトマスクブランク100は、透明基板10と、透明基板10上に形成されたハーフトーン位相シフト膜1と、ハーフトーン位相シフト膜1上に形成された第2の層2とを備える。

【0048】

本発明のハーフトーン位相シフトマスクブランクには、ハーフトーン位相シフト膜の上に、第2の層として、遮光膜を設けることができる。また、第2の層として、遮光膜と反射防止膜とを組み合わせて設けることもできる。遮光膜を含む第2の層を設けることにより、ハーフトーン位相シフトマスクに、露光光を完全に遮光する領域を設けることができる。この遮光膜及び反射防止膜は、エッチングにおける加工補助膜としても利用可能である。遮光膜及び反射防止膜の膜構成及び材料については多数の報告（例えば、特開2007-33469号公報（特許文献4）、特開2007-233179号公報（特許文献5）など）があるが、好ましい遮光膜と反射防止膜との組み合わせの膜構成としては、例えば、クロムを含む材料の遮光膜を設け、更に、遮光膜からの反射を低減させるクロムを含む材料の反射防止膜を設けたものなどが挙げられる。遮光膜及び反射防止膜は、いずれも単層で構成しても、多層で構成してもよい。遮光膜や反射防止膜のクロムを含む材料としては、クロム単体、クロム酸化物（CrO）、クロム窒化物（CrN）、クロム炭化物（CrC）、クロム酸化窒化物（CrON）、クロム酸化炭化物（CrOC）、クロム窒化炭化物（CrNC）、クロム酸化窒化炭化物（CrONC）等のクロム化合物などが挙げられる。

【0049】

第2の層が遮光膜、又は遮光膜と反射防止膜との組み合わせである場合、遮光膜のクロム化合物中のクロムの含有率は40原子%以上、特に60原子%以上で、100原子%未満、特に99原子%以下、とりわけ90原子%以下であることが好ましい。酸素の含有率は0原子%以上で、60原子%以下、特に40原子%以下であることが好ましく、エッチング速度を調整する必要がある場合は、1原子%以上であることが好ましい。窒素の含有率は0原子%以上で、50原子%以下、特に40原子%以下であることが好ましく、エッチング速度を調整する必要がある場合は、1原子%以上であることが好ましい。炭素の含有率は0原子%以上で、20原子%以下、特に10原子%以下であることが好ましく、エッチング速度を調整する必要がある場合は、1原子%以上であることが好ましい。この場合、クロム、酸素、窒素及び炭素の合計の含有率は95原子%以上、特に99原子%以上、とりわけ100原子%であることが好ましい。

【0050】

また、第2の層が遮光膜と反射防止膜との組み合わせである場合、反射防止膜はクロム化合物であることが好ましく、クロム化合物中のクロムの含有率は30原子%以上、特に35原子%以上で、70原子%以下、特に50原子%以下であることが好ましい。酸素の含有率は60原子%以下であることが好ましく、1原子%以上、特に20原子%以上であることがより好ましい。窒素の含有率は50原子%以下、特に30原子%以下であることが好ましく、1原子%以上、特に3原子%以上であることがより好ましい。炭素の含有率は0原子%以上で、20原子%以下、特に5原子%以下であることが好ましく、エッチング速度を調整する必要がある場合は、1原子%以上であることが好ましい。この場合、クロム、酸素、窒素及び炭素の合計の含有率は95原子%以上、特に99原子%以上、とりわけ100原子%であることが好ましい。

【0051】

第2の層が遮光膜、又は遮光膜と反射防止膜との組み合わせである場合、第2の層の膜厚は、通常20～100nm、好ましくは40～70nmである。また、波長200nm

10

20

30

40

50

以下の露光光に対するハーフトーン位相シフト膜と第2の層との合計の光学濃度が2.0以上、特に2.5以上、とりわけ3.0以上となるようにすることが好ましい。

【0052】

本発明のハーフトーン位相シフトマスクブランクの第2の層の上には、単層又は多層からなる第3の層を設けることができる。第3の層は、通常、第2の層に隣接して設けられる。この第3の層として具体的には、第2の層のパターン形成においてハードマスクとして機能する加工補助膜、遮光膜、遮光膜と反射防止膜との組み合わせなどが挙げられる。第3の層の材料としては、ケイ素を含む材料が好適であり、特に、クロムを含まないものが好ましい。

【0053】

このようなハーフトーン位相シフトマスクブランクとして具体的には、図2(B)に示されるものが挙げられる。図2(B)は、本発明のハーフトーン位相シフトマスクブランクの一例を示す断面図であり、このハーフトーン位相シフトマスクブランク100は、透明基板10と、透明基板10上に形成されたハーフトーン位相シフト膜1と、ハーフトーン位相シフト膜1上に形成された第2の層2と、第2の層2上に形成された第3の層3とを備える。

【0054】

第2の層が遮光膜、又は遮光膜と反射防止膜との組み合わせである場合、第3の層として、第2の層のパターン形成においてハードマスクとして機能する加工補助膜(エッチングマスク膜)を設けることができる。また、後述する第4の層を設ける場合、この第3の層を、第4の層のパターン形成においてエッチングストッパーとして機能する加工補助膜(エッチングストッパー膜)として利用することもできる。この加工補助膜は、第2の層とエッチング特性が異なる材料、例えば、クロムを含む材料のエッチングに適用される塩素系ドライエッチングに耐性を有する材料、具体的には、 SF_6 や CF_4 などのフッ素系ガスでエッチングできるケイ素を含む材料とすることが好ましい。ケイ素を含む材料として具体的には、ケイ素単体、ケイ素と、窒素及び酸素の一方又は双方とを含む材料、ケイ素と遷移金属とを含む材料、ケイ素と、窒素及び酸素の一方又は双方と、遷移金属とを含む材料等のケイ素化合物などが挙げられ、遷移金属としては、モリブデン、タンタル、ジルコニウムなどが挙げられる。

【0055】

第3の層が加工補助膜である場合、加工補助膜はケイ素化合物であることが好ましく、ケイ素化合物中のケイ素の含有率は20原子%以上、特に33原子%以上で、95原子%以下、特に80原子%以下であることが好ましい。窒素の含有率は0原子%以上で、50原子%以下、特に30原子%以下であることが好ましく、エッチング速度を調整する必要がある場合は、1原子%以上であることが好ましい。酸素の含有率は0原子%以上、特に20原子%以上で、70原子%以下、特に66原子%以下であることが好ましく、エッチング速度を調整する必要がある場合は、1原子%以上であることが好ましい。遷移金属の含有率は0原子%以上で、35原子%以下、特に20原子%以下であることが好ましく、遷移金属を含有する場合は、1原子%以上であることが好ましい。この場合、ケイ素、酸素、窒素及び遷移金属の合計の含有率は95原子%以上、特に99原子%以上、とりわけ100原子%であることが好ましい。

【0056】

第2の層が遮光膜、又は遮光膜と反射防止膜との組み合わせ、第3の層が加工補助膜である場合、第2の層の膜厚は、通常20~100nm、好ましくは40~70nmであり、第3の層の膜厚は、通常1~30nm、好ましくは2~15nmである。また、波長200nm以下の露光光に対するハーフトーン位相シフト膜と第2の層との合計の光学濃度が2.0以上、特に2.5以上、とりわけ3.0以上となるようにすることが好ましい。

【0057】

また、第2の層が加工補助膜である場合、第3の層として、遮光膜を設けることができる。また、第3の層として、遮光膜と反射防止膜とを組み合わせで設けることもできる。

10

20

30

40

50

この場合、第2の層は、ハーフトーン位相シフト膜のパターン形成においてハードマスクとして機能する加工補助膜（エッチングマスク膜）であり、第3の層のパターン形成においてエッチングストッパーとして機能する加工補助膜（エッチングストッパー膜）として利用することもできる。加工補助膜の例としては、特開2007-241065号公報（特許文献6）で示されているようなクロムを含む材料で構成された膜が挙げられる。加工補助膜は、単層で構成しても、多層で構成してもよい。加工補助膜のクロムを含む材料としては、クロム単体、クロム酸化物（CrO）、クロム窒化物（CrN）、クロム炭化物（CrC）、クロム酸化窒化物（CrON）、クロム酸化炭化物（CrOC）、クロム窒化炭化物（CrNC）、クロム酸化窒化炭化物（CrONC）等のクロム化合物などが挙げられる。

10

【0058】

第2の層が加工補助膜である場合、第2の層中のクロムの含有率は40原子%以上、特に50原子%以上で、100原子%以下、特に99原子%以下、とりわけ90原子%以下であることが好ましい。酸素の含有率は0原子%以上で、60原子%以下、特に55原子%以下であることが好ましく、エッチング速度を調整する必要がある場合は、1原子%以上であることが好ましい。窒素の含有率は0原子%以上で、50原子%以下、特に40原子%以下であることが好ましく、エッチング速度を調整する必要がある場合は、1原子%以上であることが好ましい。炭素の含有率は0原子%以上で、20原子%以下、特に10原子%以下であることが好ましく、エッチング速度を調整する必要がある場合は、1原子%以上であることが好ましい。この場合、クロム、酸素、窒素及び炭素の合計の含有率は95原子%以上、特に99原子%以上、とりわけ100原子%であることが好ましい。

20

【0059】

一方、第3の層の遮光膜及び反射防止膜は、第2の層とエッチング特性が異なる材料、例えば、クロムを含む材料のエッチングに適用される塩素系ドライエッチングに耐性を有する材料、具体的には、SF₆やCF₄などのフッ素系ガスでエッチングできるケイ素を含む材料とすることが好ましい。ケイ素を含む材料として具体的には、ケイ素単体、ケイ素と、窒素及び酸素の一方又は双方とを含む材料、ケイ素と遷移金属とを含む材料、ケイ素と、窒素及び酸素の一方又は双方と、遷移金属とを含む材料等のケイ素化合物などが挙げられ、遷移金属としては、モリブデン、タンタル、ジルコニウムなどが挙げられる。

【0060】

第3の層が遮光膜、又は遮光膜と反射防止膜との組み合わせである場合、遮光膜及び反射防止膜はケイ素化合物であることが好ましく、ケイ素化合物中のケイ素の含有率は10原子%以上、特に30原子%以上で、100原子%未満、特に95原子%以下であることが好ましい。窒素の含有率は0原子%以上で、50原子%以下、特に40原子%以下、とりわけ20原子%以下であることが好ましく、エッチング速度を調整する必要がある場合は、1原子%以上であることが好ましい。酸素の含有率は0原子%以上で、60原子%以下、特に30原子%以下であることが好ましく、エッチング速度を調整する必要がある場合は、1原子%以上であることが好ましい。遷移金属の含有率は0原子%以上で、35原子%以下、特に20原子%以下であることが好ましく、遷移金属を含有する場合は、1原子%以上であることが好ましい。この場合、ケイ素、酸素、窒素及び遷移金属の合計の含有率は95原子%以上、特に99原子%以上、とりわけ100原子%であることが好ましい。

30

40

【0061】

第2の層が加工補助膜、第3の層が遮光膜、又は遮光膜と反射防止膜との組み合わせである場合、第2の層の膜厚は、通常1~20nm、好ましくは2~10nmであり、第3の層の膜厚は、通常20~100nm、好ましくは30~70nmである。また、波長200nm以下の露光光に対するハーフトーン位相シフト膜と第2の層と第3の層との合計の光学濃度が2.0以上、特に2.5以上、とりわけ3.0以上となるようにすることが好ましい。

【0062】

50

本発明のハーフトーン位相シフトマスクブランクの第3の層の上には、単層又は多層からなる第4の層を設けることができる。第4の層は、通常、第3の層に隣接して設けられる。この第4の層として具体的には、第3の層のパターン形成においてハードマスクとして機能する加工補助膜などが挙げられる。第4の層の材料としては、クロムを含む材料が好適である。

【0063】

このようなハーフトーン位相シフトマスクブランクとして具体的には、図2(C)に示されるものが挙げられる。図2(C)は、本発明のハーフトーン位相シフトマスクブランクの一例を示す断面図であり、このハーフトーン位相シフトマスクブランク100は、透明基板10と、透明基板10上に形成されたハーフトーン位相シフト膜1と、ハーフトーン位相シフト膜1上に形成された第2の層2と、第2の層2上に形成された第3の層3と、第3の層3上に形成された第4の層4とを備える。

10

【0064】

第3の層が遮光膜、又は遮光膜と反射防止膜との組み合わせである場合、第4の層として、第3の層のパターン形成においてハードマスクとして機能する加工補助膜(エッチングマスク膜)を設けることができる。この加工補助膜は、第3の層とエッチング特性が異なる材料、例えば、ケイ素を含む材料のエッチングに適用されるフッ素系ドライエッチングに耐性を有する材料、具体的には、酸素を含有する塩素系ガスでエッチングできるクロムを含む材料とすることが好ましい。クロムを含む材料として具体的には、クロム単体、クロム酸化物(CrO)、クロム窒化物(CrN)、クロム炭化物(CrC)、クロム酸化窒化物(CrON)、クロム酸化炭化物(CrOC)、クロム窒化炭化物(CrNC)、クロム酸化窒化炭化物(CrONC)等のクロム化合物などが挙げられる。

20

【0065】

第4の層が加工補助膜である場合、第4の層中のクロムの含有率は40原子%以上、特に50原子%以上で、100原子%以下、特に99原子%以下、とりわけ90原子%以下であることが好ましい。酸素の含有率は0原子%以上で、60原子%以下、特に40原子%以下であることが好ましく、エッチング速度を調整する必要がある場合は、1原子%以上であることが好ましい。窒素の含有率は0原子%以上で、50原子%以下、特に40原子%以下であることが好ましく、エッチング速度を調整する必要がある場合は、1原子%以上であることが好ましい。炭素の含有率は0原子%以上で、20原子%以下、特に10原子%以下であることが好ましく、エッチング速度を調整する必要がある場合は、1原子%以上であることが好ましい。この場合、クロム、酸素、窒素及び炭素の合計の含有率は95原子%以上、特に99原子%以上、とりわけ100原子%であることが好ましい。

30

【0066】

第2の層が加工補助膜、第3の層が遮光膜、又は遮光膜と反射防止膜との組み合わせ、第4の層が加工補助膜である場合、第2の層の膜厚は、通常1~20nm、好ましくは2~10nmであり、第3の層の膜厚は、通常20~100nm、好ましくは30~70nmであり、第4の層の膜厚は、通常1~30nm、好ましくは2~20nmである。また、波長200nm以下の露光光に対するハーフトーン位相シフト膜と第2の層と第3の層との合計の光学濃度が2.0以上、特に2.5以上、とりわけ3.0以上となるようにすることが好ましい。

40

【0067】

第2の層及び第4の層のクロムを含む材料で構成された膜は、クロムターゲット、クロムに酸素、窒素及び炭素から選ばれるいずれか1種又は2種以上を添加したターゲットなどを用い、Ar、He、Neなどの希ガスに、成膜する膜の組成に応じて、酸素含有ガス、窒素含有ガス、炭素含有ガスなどから選ばれる反応性ガスを適宜添加したスパッタガスを用いた反応性スパッタにより成膜することができる。

【0068】

一方、第3の層のケイ素を含む材料で構成された膜は、ケイ素ターゲット、窒化ケイ素ターゲット、ケイ素と窒化ケイ素の双方を含むターゲット、遷移金属ターゲット、ケイ素

50

と遷移金属との複合ターゲットなどを用い、Ar、He、Neなどの希ガスに、成膜する膜の組成に応じて、酸素含有ガス、窒素含有ガス、炭素含有ガスなどから選ばれる反応性ガスを適宜添加したスパッタガスを用いた反応性スパッタにより成膜することができる。

【0069】

本発明のハーフトーン位相シフトマスクは、ハーフトーン位相シフトマスクブランクから、常法により製造することができる。例えば、ハーフトーン位相シフト膜の上に、第2の層として、クロムを含む材料の膜が形成されているハーフトーン位相シフトマスクブランクでは、例えば、下記の工程でハーフトーン位相シフトマスクを製造することができる。

【0070】

まず、ハーフトーン位相シフトマスクブランクの第2の層上に、電子線レジスト膜を成膜し、電子線によるパターン描画を行った後、所定の現像操作によってレジストパターンを得る。次に、得られたレジストパターンをエッチングマスクとして、酸素を含有する塩素系ドライエッチングにより、第2の層にレジストパターンを転写して、第2の層のパターンを得る。次に、得られた第2の層のパターンをエッチングマスクとして、フッ素系ドライエッチングにより、ハーフトーン位相シフト膜に第2の層のパターンを転写して、ハーフトーン位相シフト膜パターンを得る。ここで、第2の層の一部を残す必要がある場合は、その部分を保護するレジストパターンを、第2の層の上に形成した後、酸素を含有する塩素系ドライエッチングにより、レジストパターンで保護されていない部分の第2の層を除去する。そして、レジストパターンを常法により除去して、ハーフトーン位相シフトマスクを得ることができる。

【0071】

また、ハーフトーン位相シフト膜の上に、第2の層として、クロムを含む材料の遮光膜、又は遮光膜と反射防止膜との組み合わせが形成され、第2の層の上に、第3の層として、ケイ素を含む材料の加工補助膜が形成されているハーフトーン位相シフトマスクブランクでは、例えば、下記の工程でハーフトーン位相シフトマスクを製造することができる。

【0072】

まず、ハーフトーン位相シフトマスクブランクの第3の層の上に、電子線レジスト膜を成膜し、電子線によるパターン描画を行った後、所定の現像操作によってレジストパターンを得る。次に、得られたレジストパターンをエッチングマスクとして、フッ素系ドライエッチングにより、第3の層にレジストパターンを転写して、第3の層のパターンを得る。次に、得られた第3の層のパターンをエッチングマスクとして、酸素を含有する塩素系ドライエッチングにより、第2の層に第3の層のパターンを転写して、第2の層のパターンを得る。次に、レジストパターンを除去した後、得られた第2の層のパターンをエッチングマスクとして、フッ素系ドライエッチングにより、ハーフトーン位相シフト膜に第2の層のパターンを転写して、ハーフトーン位相シフト膜パターンを得ると同時に、第3の層のパターンを除去する。次に、第2の層を残す部分を保護するレジストパターンを、第2の層の上に形成した後、酸素を含有する塩素系ドライエッチングにより、レジストパターンで保護されていない部分の第2の層を除去する。そして、レジストパターンを常法により除去して、ハーフトーン位相シフトマスクを得ることができる。

【0073】

一方、ハーフトーン位相シフト膜の上に、第2の層として、クロムを含む材料の加工補助膜が形成され、第2の層の上に、第3の層として、ケイ素を含む材料の遮光膜、又は遮光膜と反射防止膜との組み合わせが形成されているハーフトーン位相シフトマスクブランクでは、例えば、下記の工程でハーフトーン位相シフトマスクを製造することができる。

【0074】

まず、ハーフトーン位相シフトマスクブランクの第3の層の上に、電子線レジスト膜を成膜し、電子線によるパターン描画を行った後、所定の現像操作によってレジストパターンを得る。次に、得られたレジストパターンをエッチングマスクとして、フッ素系ドライエッチングにより、第3の層にレジストパターンを転写して、第3の層のパターンを得る

10

20

30

40

50

。次に、得られた第3の層のパターンをエッチングマスクとして、酸素を含有する塩素系ドライエッチングにより、第2の層に第3の層のパターンを転写して、ハーフトーン位相シフト膜を除去する部分の第2の層が除去された第2の層のパターンを得る。次に、レジストパターンを除去し、第3の層を残す部分を保護するレジストパターンを、第3の層の上に形成した後、得られた第2の層のパターンをエッチングマスクとして、フッ素系ドライエッチングにより、ハーフトーン位相シフト膜に第2の層のパターンを転写して、ハーフトーン位相シフト膜パターンを得ると同時に、レジストパターンで保護されていない部分の第3の層を除去する。次に、レジストパターンを常法により除去する。そして、酸素を含有する塩素系ドライエッチングにより、第3の層が除去された部分の第2の層を除去して、ハーフトーン位相シフトマスクを得ることができる。

10

【0075】

更に、ハーフトーン位相シフト膜の上に、第2の層として、クロムを含む材料の加工補助膜が形成され、第2の層の上に、第3の層として、ケイ素を含む材料の遮光膜、又は遮光膜と反射防止膜との組み合わせが形成され、更に、第3の層の上に、第4の層として、クロムを含む材料の加工補助膜が形成されているハーフトーン位相シフトマスクブランクでは、例えば、下記の工程でハーフトーン位相シフトマスクを製造することができる。

【0076】

まず、ハーフトーン位相シフトマスクブランクの第4の層の上に、電子線レジスト膜を成膜し、電子線によるパターン描画を行った後、所定の現像操作によってレジストパターンを得る。次に、得られたレジストパターンをエッチングマスクとして、酸素を含有する塩素系ドライエッチングにより、第4の層にレジストパターンを転写して、第4の層のパターンを得る。次に、得られた第4の層のパターンをエッチングマスクとして、フッ素系ドライエッチングにより、第3の層に第4の層のパターンを転写して、第3の層のパターンを得る。次に、レジストパターンを除去し、第3の層を残す部分を保護するレジストパターンを、第4の層の上に形成した後、得られた第3の層のパターンをエッチングマスクとして、酸素を含有する塩素系ドライエッチングにより、第2の層に第3の層のパターンを転写して第2の層のパターンを得ると同時に、レジストパターンで保護されていない部分の第4の層を除去する。次に、第2の層のパターンをエッチングマスクとして、フッ素系ドライエッチングにより、ハーフトーン位相シフト膜に第2の層のパターンを転写して、ハーフトーン位相シフト膜パターンを得ると同時に、レジストパターンで保護されていない部分の第3の層を除去する。次に、レジストパターンを常法により除去する。そして、酸素を含有する塩素系ドライエッチングにより、第3の層が除去された部分の第2の層と、レジストパターンが除去された部分の第4の層を除去して、ハーフトーン位相シフトマスクを得ることができる。

20

30

【0077】

本発明のハーフトーン位相マスクは、被加工基板にハーフピッチ50nm以下、特に30nm以下、とりわけ20nm以下のパターンを形成するためのフォトリソグラフィにおいて、被加工基板上に形成したフォトレジスト膜に、ArFエキシマレーザー光(波長193nm)、F₂レーザー光(波長157nm)などの波長200nm以下の露光光でパターンを転写する露光において特に有効である。

40

【0078】

本発明のパターン露光方法では、ハーフトーン位相シフトマスクブランクから製造されたハーフトーン位相シフトマスクを用い、ハーフトーン位相シフト膜のパターンを含むフォトマスクパターンに、露光光を照射して、被加工基板上に形成したフォトマスクパターンの露光対象であるフォトレジスト膜に、フォトマスクパターンを転写する。露光光の照射は、ドライ条件による露光でも、液浸露光でもよいが、本発明のパターン露光方法は、実生産において比較的短時間に累積照射エネルギー量が上がってしまう、液浸露光により、特に、300mm以上のウェハーを被加工基板として液浸露光により、フォトマスクパターンを露光する際に、特に有効である。

【実施例】

50

【0079】

以下、実施例及び比較例を示して、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。

【0080】

[実施例1]

152mm角、厚さ6.35mmの石英基板上に、スパッタターゲットとしてケイ素ターゲットを用い、スパッタガスとして、窒素ガスとアルゴンガスとを用いて、SiNのハーフトーン位相シフト膜を成膜した。この膜の波長193nmの光(ArFエキシマレーザー、以下同じ)での位相差が178°となるように成膜時間を調節して成膜したところ、波長193nmの光での透過率が6%で、膜厚が61nmであった。また、この膜の組成をXPS(X線光電子分光分析法、以下同じ)で測定したところ、原子比でSi:N=48:52であった。また、この膜の波長193nmの光での屈折率nは2.6、消衰係数kは0.64であった。更に、この膜を、室温(23℃)で、120分間、アンモニア過水洗浄液(28質量%アンモニア水:30質量%過酸化水素水:水=1:1:100(体積比))に浸漬することにより薬品耐性を評価したところ、位相差の変化は0.10°未満であった。

10

【0081】

[実施例2]

152mm角、厚さ6.35mmの石英基板上に、スパッタターゲットとしてケイ素ターゲットを用い、スパッタガスとして、窒素ガスとアルゴンガスとを用いて、SiNのハーフトーン位相シフト膜を成膜した。この膜の波長193nmの光での位相差が180°となるように成膜時間を調節して成膜したところ、波長193nmの光での透過率が12%で、膜厚が60nmであった。また、この膜の組成をXPSで測定したところ、原子比でSi:N=47:53であった。また、この膜の波長193nmの光での屈折率nは2.6、消衰係数kは0.46であった。更に、この膜の耐薬品性を実施例1と同様にして評価したところ、位相差の変化は0.40°であった。

20

【0082】

[実施例3]

152mm角、厚さ6.35mmの石英基板上に、スパッタターゲットとしてケイ素ターゲットを用い、スパッタガスとして、酸素ガスと窒素ガスとアルゴンガスとを用いて、SiONのハーフトーン位相シフト膜を成膜した。この膜の波長193nmの光での位相差が177°となるように成膜時間を調節して成膜したところ、波長193nmの光での透過率が7%で、膜厚が62nmであった。また、この膜の組成をXPSで測定したところ、原子比でSi:N:O=46:50:4であった。また、この膜の波長193nmの光での屈折率nは2.6、消衰係数kは0.59であった。更に、この膜の耐薬品性を実施例1と同様にして評価したところ、位相差の変化は0.24°であった。

30

【0083】

[実施例4]

152mm角、厚さ6.35mmの石英基板上に、スパッタターゲットとしてケイ素ターゲットを用い、スパッタガスとして、酸素ガスと窒素ガスとアルゴンガスとを用いて、SiONのハーフトーン位相シフト膜を成膜した。この膜の波長193nmの光での位相差が177°となるように成膜時間を調節して成膜したところ、波長193nmの光での透過率が6%で、膜厚が67nmであった。また、この膜の組成をXPSで測定したところ、原子比でSi:N:O=46:45:9であった。また、この膜の波長193nmの光での屈折率nは2.6、消衰係数kは0.59であった。更に、この膜の耐薬品性を実施例1と同様にして評価したところ、位相差の変化は0.13°であった。

40

【0084】

[比較例1]

152mm角、厚さ6.35mmの石英基板上に、スパッタターゲットとして、モリブデンとケイ素をモル比でモリブデン:ケイ素=1:2の比率で含有するターゲットと、ケ

50

イ素ターゲットとを用い、スパッタガスとして、酸素ガスと窒素ガスとアルゴンガスとを用いて、 MoSiON のハーフトーン位相シフト膜を成膜した。この膜の波長 193 nm の光での位相差が 177° となるように成膜時間を調節して成膜したところ、波長 193 nm の光での透過率が 6% で、膜厚が 75 nm であった。また、この膜の組成をXPSで測定したところ、原子比で $\text{Mo}:\text{Si}:\text{N}:\text{O}=9:36:45:10$ であった。また、この膜の波長 193 nm の光での屈折率 n は 2.3 、消衰係数 k は 0.54 であった。更に、この膜の耐薬品性を実施例1と同様にして評価したところ、位相差の変化は 3.91° であった。

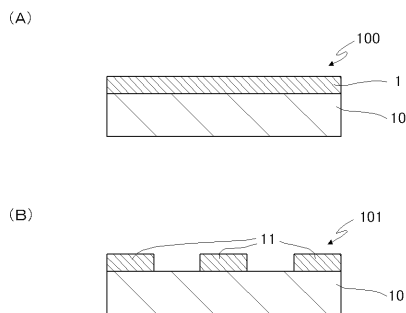
【符号の説明】

【0085】

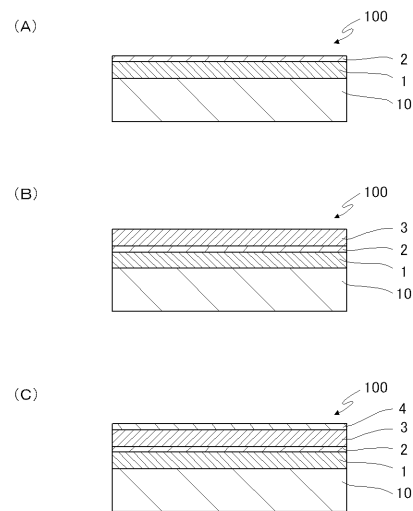
- 1 ハーフトーン位相シフト膜
- 2 第2の層
- 3 第3の層
- 4 第4の層
- 10 透明基板
- 11 ハーフトーン位相シフト膜パターン
- 100 ハーフトーン位相シフトマスクブランク
- 101 ハーフトーン位相シフトマスク

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 高坂 卓郎

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

(72)発明者 稲月 判臣

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 新井 重雄

(56)参考文献 特開2015-225182(JP, A)

国際公開第2015/025922(WO, A1)

米国特許出願公開第2002/0068228(US, A1)

特開2014-197190(JP, A)

米国特許第05939227(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 1/32

C23C 14/06

G03F 1/54

H01L 21/3065