

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5917019号  
(P5917019)

(45) 発行日 平成28年5月11日(2016.5.11)

(24) 登録日 平成28年4月15日(2016.4.15)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F 1/84 (2012.01)  
G03F 1/68 (2012.01)G03F 1/84  
G03F 1/68

請求項の数 15 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2011-110265 (P2011-110265)  
 (22) 出願日 平成23年5月17日 (2011.5.17)  
 (65) 公開番号 特開2012-3254 (P2012-3254A)  
 (43) 公開日 平成24年1月5日 (2012.1.5)  
 審査請求日 平成26年4月23日 (2014.4.23)  
 (31) 優先権主張番号 特願2010-115833 (P2010-115833)  
 (32) 優先日 平成22年5月19日 (2010.5.19)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000113263  
 HOYA株式会社  
 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号  
 (74) 代理人 100103676  
 弁理士 藤村 康夫  
 (72) 発明者 酒井 和也  
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HO  
 YA株式会社内  
 (72) 発明者 田辺 勝  
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HO  
 YA株式会社内  
 審査官 松岡 智也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】薄膜の評価方法、及びマスクブランクの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

A r F エキシマレーザー露光光が適用され、透光性基板上にパターンが形成された薄膜を備えた転写用マスクのための薄膜の評価方法であって、

パルスレーザ光を前記薄膜に間欠的に照射することによって前記薄膜の耐光性の簡易評価の結果を取得し、該簡易評価の結果とスキャナ露光によって半導体を製造した場合における転写用マスクの耐光性の評価結果との相関関係を求め、該相関関係が相対的に向上する前記簡易評価の条件を求め、該簡易評価の条件を用いて前記薄膜の耐光性を評価する工程を備えることを特徴とする薄膜の評価方法。

## 【請求項2】

前記薄膜は、遷移金属及びケイ素を含有する材料からなることを特徴とする請求項1記載の薄膜の評価方法。

## 【請求項3】

前記パルスレーザ光は、前記薄膜が発熱しない程度に間欠的に照射することを特徴とする請求項1又は2記載の薄膜の評価方法。

## 【請求項4】

前記パルスレーザ光は間欠発振であり、前記薄膜の一定位置に照射することを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の薄膜の評価方法。

## 【請求項5】

前記間欠発振の休止期間は、100 msec ~ 300 msec であることを特徴とす

る請求項 4 記載の薄膜の評価方法。

【請求項 6】

前記パルスレーザ光は連続発振であり、該パルスレーザ光に対して前記薄膜を相対的に移動させることにより間欠的に照射することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の薄膜の評価方法。

【請求項 7】

前記パルスレーザ光は、湿度を制御した雰囲気下で照射することを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の薄膜の評価方法。

【請求項 8】

前記パルスレーザ光は、雰囲気中の化学汚染物質の量を制御した環境下で照射することを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載の薄膜の評価方法。 10

【請求項 9】

前記薄膜は、前記遷移金属とケイ素に、酸素及び窒素から選ばれる 1 以上の元素を含有させた化合物を主成分とする材料からなる光半透過膜であることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の薄膜の評価方法。

【請求項 10】

前記薄膜は、遮光膜であることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の薄膜の評価方法。

【請求項 11】

前記相関関係が相対的に向上する前記簡易評価の条件は、前記簡易評価の条件でレーザー光を照射した前後における CD 变化量と、積算露光量が  $10 \text{ kJ/cm}^2$  に相当するスキャナ露光を行ったときの CD 变化量との差異が  $1 \text{ nm}$  以下となる条件であることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれかに記載の薄膜の評価方法。 20

【請求項 12】

A r F エキシマレーザー露光光が適用される転写用マスクを作製するためのマスクプランクの製造方法であって、

透光性基板上にパターンが形成された薄膜を備えた評価用の薄膜付基板に対して、パルスレーザ光を間欠的に照射することによって前記薄膜の耐光性の簡易評価の結果を取得し、該簡易評価の結果とスキャナ露光によって半導体を製造した場合における転写用マスクの耐光性の評価結果との相関関係を求め、該相関関係が相対的に向上する前記簡易評価の条件を求め、該簡易評価の条件を用いて前記薄膜の耐光性を評価する工程を備え、該耐光性の評価基準を満たす条件を予め求めておき、該条件を用いてマスクプランクを作製することを特徴とするマスクプランクの製造方法。 30

【請求項 13】

前記薄膜は、遷移金属及びケイ素を含有する材料からなることを特徴とする請求項 1 2 記載のマスクプランクの製造方法。

【請求項 14】

前記相関関係が相対的に向上する前記簡易評価の条件は、前記簡易評価の条件でレーザー光を照射した前後における CD 变化量と、積算露光量が  $10 \text{ kJ/cm}^2$  に相当するスキャナ露光を行ったときの CD 变化量との差異が  $1 \text{ nm}$  以下となる条件であることを特徴とする請求項 1 2 又は 1 3 記載のマスクプランクの製造方法。 40

【請求項 15】

前記耐光性の評価基準を満たす条件は、組成又は成膜条件であることを特徴とする請求項 1 2 から 1 4 のいずれかに記載のマスクプランクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、薄膜の耐光性の評価方法、マスクプランク及び転写用マスクに関する。特に、波長  $200 \text{ nm}$  以下の短波長の露光光を露光光源とする露光装置に好適に用いられる薄膜の評価方法、マスクプランク及び転写用マスクに関する。 50

## 【背景技術】

## 【0002】

一般に、半導体装置の製造工程では、フォトリソグラフィー法を用いて微細パターンの形成が行われている。また、この微細パターンの形成には通常何枚もの転写用マスクと呼ばれる基板が使用される。この転写用マスクは、一般に透光性のガラス基板上に、金属薄膜等からなる微細パターンを設けたものであり、この転写用マスクの製造においてもフォトリソグラフィー法が用いられている。

## 【0003】

フォトリソグラフィー法による転写用マスクの製造には、ガラス基板等の透光性基板上に転写パターン（マスクパターン）を形成するための薄膜（例えば遷移金属を含む材料からなる薄膜など）を有するマスクブランクが用いられる。このマスクブランクを用いた転写用マスクの製造は、マスクブランク上に形成されたレジスト膜に対し、所望のパターン描画を施す露光工程と、所望のパターン描画に従って前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する現像工程と、レジストパターンに従って前記薄膜をエッチングするエッチング工程と、残存したレジストパターンを剥離除去する工程と、を有して行われている。上記現像工程では、マスクブランク上に形成されたレジスト膜に対し所望のパターン描画を施した後に現像液を供給して、現像液に可溶なレジスト膜の部位を溶解し、レジストパターンを形成する。また、上記エッチング工程では、このレジストパターンをマスクとして、ドライエッチング又はウエットエッチングによって、レジストパターンの形成されていない薄膜が露出した部位を溶解し、これにより所望のマスクパターンを透光性基板上に形成する。こうして、転写用マスクが出来上がる。

10

## 【0004】

半導体装置のパターンを微細化するに当たっては、転写用マスクに形成されるマスクパターンの微細化に加え、フォトリソグラフィーで使用される露光光源波長の短波長化が必要となる。半導体装置製造の際の露光光源としては、近年ではKrFエキシマレーザー（波長248nm）から、ArFエキシマレーザー（波長193nm）へと短波長化が進んでいる。

20

## 【0005】

また、転写用マスクの種類としては、従来の透光性基板上にクロム系材料からなる遮光膜パターンを有するバイナリマスクのほかに、ハーフトーン型位相シフトマスクが知られている。このハーフトーン型位相シフトマスクは、透光性基板上に光半透過膜からなる位相シフト膜を有する構造のもので、この光半透過膜からなる位相シフト膜は、実質的に露光に寄与しない強度の光（例えば、露光波長に対して1%～20%）を透過させ、所定の位相差を有する光半透過膜である。このハーフトーン型位相シフトマスクは、位相シフト膜をパターニングした位相シフト部と、位相シフト膜が形成されておらず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とによって、位相シフト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ようにすることによって、位相シフト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即ち解像度を向上させるものである。この位相シフト膜の材料としては、モリブデンとケイ素を含む材料であるモリブデンシリサイドの化合物が広く用いられている。

30

## 【0006】

また、主にエンハンサーマスクのパターン形成用の薄膜として用いられる特殊なタイプの光半透過膜がある。この光半透過膜で形成される光半透過部は、露光光を所定の透過率で透過させるが、ハーフトーン型位相シフト膜とは異なり、光半透過部を透過した露光光の位相が光透過部を透過する露光光との間でほぼ同じ位相となるものである。この光半透過膜の材料としても、モリブデンとケイ素を含む材料であるモリブデンシリサイドの化合物が広く用いられている。

40

さらに、近年では、モリブデンシリサイドの化合物を遮光膜として用いたバイナリマス

50

クなども出現している。

#### 【0007】

【特許文献1】特開2002-156742号公報

【特許文献2】特開2002-258455号公報

#### 【発明の開示】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

ところが、近年の露光光源波長の短波長化に伴い、転写用マスクの繰返し使用によるマスク劣化が顕著になってきた。特に位相シフトマスクの場合、露光光源のArFエキシマレーザー(波長193nm)照射により、透過率や位相差の変化が起こり、さらにパターンの線幅が変化する(太る)という現象も発生している。位相シフトマスクの場合、このような透過率、位相差の変化はマスク性能に影響を与える重要な問題である。透過率の変化が大きくなると転写精度が悪化すると共に、位相差の変化が大きくなると、パターン境界部における位相シフト効果が得られにくくなり、パターン境界部のコントラストが低下し、解像度が大きく低下してしまう。また、線幅変化も位相シフトマスクのCD(Critical Dimension)精度、最終的には転写されるウェハのCD精度を悪化させることになる。

#### 【0009】

転写用マスクの繰返し使用によるマスク劣化の問題は、特に、遷移金属とケイ素を含む材料(遷移金属シリサイド)の化合物が位相シフト膜の材料として用いられる位相シフトマスクにおいて顕著であるが、遷移金属とケイ素を含む材料の化合物が光半透過膜の材料として用いられるエンハンサーマスクにおいても、光半透過膜の透過率変化、位相差の変化、線幅変化(太り)に係るCD精度の悪化の問題が発生している。

遷移金属を含む材料が遮光膜の材料として用いられるバイナリマスクにおいても、遮光膜パターンの線幅変化(太り)に係るCD精度の悪化が、同様に問題となる。

#### 【0010】

本発明者の検討によれば、このような転写用マスクの繰返し使用によるマスク劣化の問題の背景は次のように推察される。従来は、例えばヘイズ(例えば硫化アンモニウムを主体としマスク上に発生する異物)が発生するとヘイズを除去するための洗浄を行っていたが、洗浄による膜減り(溶出)は避けられず、いわば洗浄回数がマスク寿命を決定していた。しかし、近年のヘイズの改善によって洗浄回数が低減したため、マスクの繰返し使用期間が延び、その分露光時間も延びたため、特にArFエキシマレーザーなどの短波長光に対する耐光性の問題が新たに顕在化してきた。

さらに、パターンの微細化に伴い、転写用マスクの製造コストが上昇してきていることから、転写用マスクの長寿命化のニーズが高まってきている。

#### 【0011】

従来においても、位相シフト膜の露光光照射による透過率や位相差の変化を抑制するために、例えば、金属及びシリコンを主成分とする位相シフト膜を大気中又は酸素雰囲気中で250~350、90~150分加熱処理すること(例えば上記特許文献1)や、金属及びシリコンを主成分とする位相シフト膜上に金属及びシリコンを主成分とするキャップ層を形成すること(例えば上記特許文献2)は行われていたが、近年の露光光源の短波長化が進む中で、露光光に対する膜の耐光性の更なる向上が求められている。

#### 【0012】

本発明は、上述した背景の下なされたものであり、その目的とするところは、波長200nm以下の露光光に対する遷移金属を含む材料からなる薄膜の耐光性の評価及びその保証を行うことができる転写用マスク及びマスクブランク、並びにその評価方法を提供することである。

##### 【課題を解決するための手段】

#### 【0013】

本発明者は、露光光源波長の短波長化に伴い、転写用マスクの繰返し使用による劣化が顕著になってきた要因を以下のように推測した。

10

20

30

40

50

## 【0014】

本発明者は、繰返し使用によって透過率や位相差変化が生じたMoSi系材料からなる位相シフト膜のパターンを調べた結果、MoSi系膜の表層側にSiとO、若干のMoを含む変質層ができてあり、これが透過率や位相差の変化、線幅の変化（太り）の主な原因の一つであることが判明した。そして、このような変質層が生じる理由（メカニズム）は次のように考えられる。すなわち、従来のスパッタ成膜されたMoSi系膜（位相シフト膜）は構造的には隙間があり、成膜後にアニールしたとしてもMoSi系膜の構造の変化が小さいため、位相シフトマスクの使用過程においてこの隙間に、例えば大気中の酸素（O<sub>2</sub>）や水（H<sub>2</sub>O）、酸素（O<sub>2</sub>）がArFエキシマレーザーと反応することによって10発生するオゾン（O<sub>3</sub>）等が入り込んで、位相シフト膜を構成するSiやMoと反応する。つまり、このような環境で位相シフト膜を構成するSi及びMoは露光光（特にArFなどの短波長光）の照射を受けると励起され遷移状態となり、Siが酸化及び膨張する（SiよりもSiO<sub>2</sub>の体積が大きいため）と共に、Moも酸化して位相シフト膜の表層側に変質層が生成される。そして位相シフトマスクの繰返し使用により、露光光の照射を累積して受けると、Siの酸化及び膨張がさらに進行すると共に、酸化されたMoは変質層中を拡散し、表面に析出して、例えばMoO<sub>3</sub>となって昇華し、その結果、変質層の厚みが次第に大きくなる（MoSi膜中の変質層の占める割合が大きくなる）ものと考えられる。このような変質層が発生し、さらに拡大していく現象は、位相シフト膜を構成するSiやMoの酸化反応のきっかけとなるこれらの構成原子が励起され遷移状態となるのに必要なエネルギーを有するArFエキシマレーザー等の短波長の露光光の場合に顕著に確認される。このような現象は、MoSi系材料に限られたものではなく、他の遷移金属とケイ素を含む材料からなる位相シフト膜でも同様のことがいえる。また、遷移金属とケイ素を含む材料からなる光半透過膜を備えるエンハンサーマスクの場合や遷移金属を含む材料からなる遮光膜を備えるバイナリマスクの場合も同様である。 20

## 【0015】

本発明者は、以上の解説事実、考察に基づき、さらに鋭意研究を続けた。

ところで、半導体露光装置において特にスキャナと呼ばれる露光装置では、半導体ウェハを載置するウェハステージと、回路パターンの原版であるレチクルを載置するレチクルスキャンステージとを互いに逆方向に所定の速度比で同期スキャンし、スキャン中に半導体ウェハの露光が行われる。 30

耐光性の評価は、上記スキャナ露光で用いられるエネルギー密度よりも高いエネルギー密度を有する連続的なレーザ光を照射する加速実験による簡易評価によって行っている。

## 【0016】

本発明者は、加速実験による耐光性の簡易評価に關し研究開発を進めた。その結果、加速試験の条件としては、過酷な条件、例えばエネルギーが高い条件が良いと一般的には考えられるが、本願発明者は、実際にスキャナ露光によって半導体を製造した場合におけるマスクの耐光性評価の結果（マスク寿命の結果）との相関性が相対的に向上する加速試験の条件があることを見出した。本願発明者は、加速実験による耐光性の簡易評価において、照射の仕方、照射の条件によって線幅の変化量（太る量）が変わることを見出した。具体的には、一定箇所に連続的にレーザ光を照射する加速実験における照射の仕方を、間欠的なパルスレーザ光を照射する照射の仕方に替えることによって、実際のスキャナ露光での耐光性評価結果とより相関の高い評価を行うことができるを見出した。この理由は、一定箇所に連続的に露光光が照射されない実際のスキャナ露光の照射状態と、似た照射の状況（作用）を再現することができるからではないかと考えられる。 40

本発明によれば、実際のスキャナ露光での耐光性評価結果と差異の小さい、高精度の耐光性評価を行うことが可能となる。本発明によれば、スキャナ露光装置又はそれと同等の装置を用いて耐光性の評価を行う場合に比べ、低コストであり、加速試験であるので効率的である。

## 【0017】

本発明は以下の構成を有する。

## (構成 1 )

A r F エキシマレーザー露光光が適用され、透光性基板上にパターンが形成された薄膜を備えた転写用マスクのための薄膜の評価方法であって、

パルスレーザ光を前記薄膜に間欠的に照射することによって薄膜の耐光性を評価する工程を備えることを特徴とする薄膜の評価方法。

## (構成 2 )

前記薄膜は、遷移金属及びケイ素を含有する材料からなることを特徴とする構成 1 記載の薄膜の評価方法。

## (構成 3 )

前記パルスレーザ光は、前記薄膜が発熱しない程度に間欠的に照射することを特徴とする構成 1 又は 2 記載の薄膜の評価方法。 10

## (構成 4 )

前記パルスレーザ光は間欠発振であり、前記薄膜の一定位置に照射することを特徴とする構成 1 から 3 のいずれかに記載の薄膜の評価方法。

## (構成 5 )

前記間欠発振の休止期間は、1 0 0 m s e c ~ 3 0 0 0 m s e c であることを特徴とする構成 4 記載の薄膜の評価方法。

## (構成 6 )

前記パルスレーザ光は連続発振であり、該パルスレーザ光に対して前記薄膜を相対的に移動させることにより間欠的に照射することを特徴とする構成 1 から 3 のいずれかに記載の薄膜の評価方法。 20

## (構成 7 )

前記パルスレーザ光は、湿度を制御した雰囲気下で照射することを特徴とする構成 1 から 6 のいずれかに記載の薄膜の評価方法。

## (構成 8 )

前記パルスレーザ光は、雰囲気中の化学汚染物質の量を制御した環境下で照射することを特徴とする構成 1 から 7 のいずれかに記載の薄膜の評価方法。

## (構成 9 )

前記薄膜は、前記遷移金属とケイ素に、酸素及び窒素から選ばれる 1 以上の元素を含有させた化合物を主成分とする材料からなる光半透過膜であることを特徴とする構成 1 から 8 のいずれかに記載の薄膜の評価方法。 30

## (構成 10 )

前記薄膜は、遮光膜であることを特徴とする構成 1 から 8 のいずれかに記載の薄膜の評価方法。

## (構成 11 )

構成 1 から 10 のいずれかに記載の薄膜の評価方法によって薄膜の耐光性が評価され、薄膜の耐光性が保証されたマスクブランク。

## (構成 12 )

構成 1 1 に記載のマスクブランクを用い、前記薄膜をパターニングして製造されたことを特徴とする転写用マスク。 40

## (構成 13 )

構成 1 2 記載の転写用マスクを用い、半導体ウェハ上に回路パターンを形成することを特徴する半導体デバイスの製造方法。

## (構成 14 )

A r F エキシマレーザー露光光が適用され、透光性基板上にパターンが形成された薄膜を備えた転写用マスクの製造方法であって、

前記転写用マスクは、前記薄膜からなる評価用パターンを有し、

パルスレーザ光を前記評価用パターンに間欠的に照射することによって薄膜の耐光性を評価することを特徴とする転写用マスクの製造方法。

## (構成 15 )

50

構成 1 4 記載の転写用マスクの製造方法によって作製された転写用マスクを用い、半導体ウェハ上に回路パターンを形成することを特徴する半導体デバイスの製造方法。

【 0 0 1 8 】

以下、本発明について詳細に説明する。

【 0 0 1 9 】

本発明の薄膜の評価方法は、

A r F エキシマレーザー露光光が適用され、透光性基板上にパターンが形成された薄膜を備えた転写用マスクのための薄膜の評価方法であって、

パルスレーザ光を前記薄膜に間欠的に照射することによって薄膜の耐光性を評価する工程を備えることを特徴とする（構成 1 ）。

10 このように、パルスレーザ光を前記薄膜に間欠的に照射することによって、前記薄膜の耐光性評価に関し、実際のスキャナ露光での耐光性評価結果とより相関の高い評価を行うことができる。

なお、パルスレーザ光を前記薄膜に連続的に照射することによって、実際のスキャナ露光とは異なる現象が生じるため、目的とする耐光性を評価しているとは言い難い状況が生じる。例えば、パルスレーザ光を前記薄膜に連続的に照射して耐光性の簡易評価を行う場合、線幅の変化（太り）が加速され、実際のスキャナ露光での耐光性評価結果では線幅の変化（太り）が小さく良好と評価された薄膜の耐光性を、簡易評価で過小評価（不良と評価）する場合がある。

20 本発明において、間欠的に照射とは、マスク上の一定位置に対して、照射と非照射を繰り返すことをいう。間欠的に照射とは、例えば、マスク上の一定位置（一定箇所）に対して、所定時間Sだけ照射した後、所定時間Tだけ照射を休止し、これを繰り返すことをいう。

間欠的に照射する方法としては、間欠発振するパルスレーザ光を用いて薄膜の一定位置（一定箇所）に照射する態様（後述する構成 4 ）の他、連続発振するパルスレーザ光を用いて、該パルスレーザ光と前記薄膜とを相対的に移動させる態様（後述する構成 6 ）が含まれる。

30 本発明において、遷移金属としては、モリブデン、タンタル、タングステン、チタン、クロム、ハフニウム、ニッケル、バナジウム、ジルコニウム、ルテニウム、ロジウム等が挙げられる。

本発明において、前記薄膜は、遷移金属の他に、窒素、酸素、炭素、水素、不活性ガス（ヘリウム、アルゴン、キセノン等）等のうち少なくとも 1 つを含有する材料からなる場合が含まれる。

本発明において、前記薄膜は、バイナリマスクにおける遮光膜、又は、位相シフトマスクにおける光半透過膜とすることができる。

【 0 0 2 0 】

本発明において、前記薄膜は、遷移金属及びケイ素を含有する材料からなる場合が含まれる（構成 2 ）。

40 上述したように、前記薄膜が遷移金属及びケイ素を含有する材料からなる場合に、A r F エキシマレーザー（波長 1 9 3 n m ）照射により、線幅が変化する（太る）という現象が顕著に発生するからである。

本発明において、前記薄膜は、遷移金属とケイ素の他に、窒素、酸素、炭素、水素、不活性ガス（ヘリウム、アルゴン、キセノン等）等のうち少なくとも 1 つを含有する材料からなる場合が含まれる。

本発明において、前記薄膜は、バイナリマスクにおける遮光膜、又は、位相シフトマスクにおける光半透過膜とすることができる。

【 0 0 2 1 】

本発明において、前記パルスレーザ光は、前記薄膜が発熱しない程度に間欠的に照射することが好ましい（構成 3 ）。

本発明者は、薄膜が発熱すると、耐光性の評価も大きく変わってくることを見出した。

10

20

30

40

50

例えば、パルスレーザ光を前記薄膜に連続的に照射して耐光性の簡易評価を行う場合、線幅の変化（太り）が抑制され、実際のスキャナ露光での耐光性評価結果では線幅の変化（太り）が大きく不良と評価された薄膜の耐光性を、簡易評価で過大評価（良好と評価）する場合がある。この原因は、連続的にレーザーを照射した場合、薄膜が発熱する（熱を持つ）と発熱した箇所の薄膜で局的に水が存在しない状態となるからであると考えられる。線幅の変化（例えば Si が SiO<sub>2</sub> になり太る現象）が生じるためには、水と酸素の存在下で酸化が進むと考えられるので、水と酸素の存在が必要であると考えられる。

スキャナ露光では、マスク上の一定位置（一定箇所）に連続的に露光光が照射されないため、スキャナ露光では薄膜はほとんど発熱しない。本発明では、「前記薄膜が発熱しない程度」は、スキャナ露光では薄膜はほとんど発熱しないのと同程度であることが好みしい。また、「薄膜が発熱しない程度」とは、薄膜付基板全体の平均温度の上昇が 2 以下であることが好みしい。

#### 【0022】

本発明において、前記パルスレーザ光は間欠発振であり、前記薄膜の一定位置に照射することが好みしい（構成4）。

ここで、間欠発振とは、所定パルス数（ショット数）Nだけパルス発振した後、所定時間 Tだけ発振を休止し、また所定パルス数（ショット数）Nだけパルス発振を行うような間欠的な発振を繰り返すものである。連続発振とは、休止期間がなく連続してパルス発振する場合（連続発振モード）を指す。

#### 【0023】

本発明において、前記間欠発振の休止期間は、100 msec ~ 3000 msec であることが好みしい（構成5）。

本発明において、休止期間は、薄膜が発熱しない程度の長さ（時間）であればよい。レーザ光のエネルギー密度にもよるが、100 msec 以上だと放熱が十分になされ蓄熱されにくくなる。休止期間が長い分には蓄熱の問題はない。

また、レーザ光のエネルギー密度にもよるが、100 msec ~ 3000 msec、さらには 500 msec ~ 1000 msec とするとスキャナ露光の結果と相関性の高い評価を行うことが可能となると考えられる。

#### 【0024】

本発明において、前記パルスレーザ光の発振周波数は、300 Hz 以上が好みしく、500 Hz 以上がより好みしい。また、パルスレーザ光の発振周波数は、2000 Hz 以下が好みしく、1000 Hz 以下がより好みしい。2000 Hz 以上の場合は、スキャナ露光の条件に近くなるが、高コストとなってしまう。

スキャナにおけるパルスレーザ光の発振周波数は、4000 Hz ~ 6000 Hz であり、これに近づけた方が、スキャナ露光の結果と相関性の高い評価を行うことが可能となると考えられる。

#### 【0025】

本発明においては、薄膜が発熱しない（薄膜に熱を持たせない）程度に、レーザ光のエネルギー密度を低くし、かつ、マスク上の一定位置（一定箇所）に対する間欠照射の周期を調整することが好みしい。

1 パルス当たりのエネルギー密度は、例えば、2.5 ~ 15 mJ / cm<sup>2</sup> / pulse 程度が好みしい。パルスレーザー光の発振周波数はスキャナ露光に比べて小さいため、同じ熱エネルギーを得るために、スキャナ露光よりも高いエネルギー密度が必要であるが、エネルギー密度が高くなると薄膜が発熱するからである。

#### 【0026】

本願発明者は、スキャナ露光の結果と相関性が相対的に向上する加速試験の条件があることを見出した。

本発明においては、エネルギー密度、発振周波数（ショット数）、パルス幅、休止期間の各条件は、スキャナによる露光でマスク（レチクル）に生じる変化（太りなど）と、同等、近似又は類似の変化（太りなど）を生じるように前記各条件を制御すること（特に前

10

20

30

40

50

記各条件のバランスを制御すること)が好ましい。

なお、例えば、エネルギー密度、発振周波数の双方が極端に低いと、エネルギーが低すぎて薄膜に何ら変化が起こらず、耐光性の試験にならない。したがって、ある程度反応に必要なエネルギーを与えてやることが必要である。

例えば、エネルギーが高い方が線幅の変化(太り)の反応は促進されるのだが、薄膜が発熱し線幅の変化(太り)の要素となる水が減ると線幅の変化(太り)の反応は抑制されると考えられる。このように、エネルギー増加による反応促進と、水の量の低減による反応の抑制とは反比例する(クロスする)関係にあると考えられる。したがって、これらのバランスをとることが重要であると考えられる。

#### 【0027】

10

本発明においては、前記パルスレーザ光は連続発振であり、該パルスレーザ光に対して前記薄膜を相対的に移動させることにより間欠的に照射することができる(構成6)。

ここで、連続発振とは、連続発振モードで発振することを指し、一定時間(例えば1分以上)休止期間無く連続発振することを指す。なお、装置が壊れないように一定時間連続発振した後に発振を休止することは必要である。

構成6の場合、基板又はレーザ光のどちらか一方又は双方を移動させる態様が含まれる。

構成6の場合、装置の構造が複雑になり、また、耐光性評価が不要の箇所まで照射するため無駄が多くなる一方、より実際のスキャナ露光の条件に近づけることも可能となる。よりスキャナ露光での条件を再現する上では、相対的に薄膜を移動させた方が好ましいが、より簡易的で短時間での評価を行うことを考えると、構成4の態様の方が適していると考えられる。状況に応じてその方法を選択することがより好ましい。

20

#### 【0028】

本発明においては、前記パルスレーザ光は、湿度を制御した雰囲気下で照射することが好ましい(構成7)。

スキャナ露光での使用条件としては、クリーンルームのような35~50%RH(Relative Humidity)に湿度が制御された環境、又はヘイズ対策として10~0%RHのような低湿度に制御された環境で行う場合がある。このようなスキャナ露光の使用条件に応じて評価することが好ましい。

#### 【0029】

30

本発明においては、前記パルスレーザ光は、雰囲気中の化学汚染物質の量を制御した環境下で照射することが好ましい(構成8)。

ヘイズ発生を低減するためである。なお、パルスレーザ光の照射条件を変更した場合、照射条件によって、ヘイズが発生したり、ヘイズが発生しなかったりすることがあることがわかったためである。

#### 【0030】

本発明においては、前記薄膜は、前記遷移金属とケイ素に、酸素及び窒素からなる選ばれる1以上の元素を含有させた化合物を主成分とする材料からなる光半透過膜である態様が含まれる(構成9)。

上述したように、前記薄膜が遷移金属及びケイ素を含有する材料からなる光半透過膜(例えば位相シフト膜)である場合に、ArFエキシマレーザー(波長193nm)照射により、透過率や位相差の変化が起こり、さらに線幅が変化する(太る)という現象が顕著に発生するからである。

40

ここで、遷移金属には、モリブデン、タンタル、タングステン、チタン、クロム、ハフニウム、ニッケル、バナジウム、ジルコニウム、ルテニウム、ロジウム等が適用可能である。

本発明において、前記光半透過膜は、遷移金属の他に、窒素、酸素、炭素、水素、不活性ガス(ヘリウム、アルゴン、キセノン等)等のうち少なくとも1つを含有する材料からなる場合が含まれる。

前記光半透過膜は、例えば、遷移金属シリサイド、遷移金属シリサイド窒化物、遷移金

50

属シリサイド窒化酸化物、遷移金属シリサイド酸化物、などが含まれる。

本発明において、光半透過膜は、単層構造、低透過率層と高透過率層とからなる2層構造、多層構造を含む。

光半透過膜は、高透過率タイプを含む。高透過率タイプは、例えば、通常の透過率1～10%未満に対し、相対的に高い透過率10～30%を有するものをいう。

#### 【0031】

本発明においては、前記薄膜は、遮光膜である態様が含まれる（構成10）。

遮光膜についても、耐光性が問題となる場合があるからである。

遮光膜は、単層構造、複数層構造、組成傾斜膜を含む。

遮光膜は、反射防止層を含む態様であってもよい。

10

遮光膜は、裏面反射防止層、遮光層、表面反射防止層からなる3層構造としてもよい。

遮光膜は、遮光層、表面反射防止層からなる2層構造としてもよい。

本発明において、前記遮光膜は、遷移金属とケイ素の他に、窒素、酸素、炭素、水素、不活性ガス（ヘリウム、アルゴン、キセノン等）等のうち少なくとも1つを含有する材料からなる場合が含まれる。前記遮光膜には、例えば、遷移金属シリサイド、遷移金属シリサイド窒化物、遷移金属シリサイド窒化酸化物、遷移金属シリサイド酸化物が含まれる。

本発明において、前記遮光膜は、遷移金属の他に、窒素、酸素、炭素、水素、不活性ガス（ヘリウム、アルゴン、キセノン等）等のうち少なくとも1つを含有する材料からなる場合が含まれる。

#### 【0032】

20

本発明においては、遮光膜をモリブデンシリサイドの化合物で形成する場合にあっては、例えば、遮光層（MoSi等）と表面反射防止層（MoSiON等）の2層構造や、さらに遮光層と基板との間に裏面反射防止層（MoSiON、MoSiN等）を加えた3層構造とした場合が含まれる。

#### 【0033】

本発明のマスクプランクは、構成1から10のいずれかに記載の薄膜の評価方法によって薄膜の耐光性が評価され、薄膜の耐光性が保証されている（構成11）。

マスクプランクの保証は、評価用の薄膜付基板を作製し、薄膜の耐光性の評価を行い、耐光性の評価基準を満たす条件（組成、成膜条件等）を求め、該条件を用いてマスクプランクを作製することにより行うことができる。

30

また、マスクプランクの保証は、透光性基板上に薄膜を成膜する毎に、上記評価方法によって薄膜を評価することにより行うこともできる。

さらに、評価結果は、マスクプランクが収容されている収納容器に添付してマスク製造部門（マスクメーカー）に提供しても良い。この場合、評価結果は、紙媒体や記憶媒体（フレキシブルディスク、CD等）に記録され、収納容器に添付される。評価結果は、マスクプランク自体（例えば、基板の端面、側面や、転写用マスクの転写パターン形成領域（例えば、132mm×132mm）の外側領域等）に情報コード（QRコード等）として付する態様とすることもできる。

このような耐光性が保証されたマスクプランクによれば、薄膜をパターニングして転写用マスクを作製し、実際にスキャナ露光を行って、積算露光量が10kJ/cm<sup>2</sup>となつた場合においてもCD変化量を5nm以下、さらには3nm以下とすることができる効果が得られる。

40

#### 【0034】

一定箇所に連続的にレーザ光を照射する場合に比べ、一定箇所に間欠的なパルスレーザ光を照射することによって、実際のスキャナ露光での耐光性評価結果とより相関の高い評価を行うことができ、実際のスキャナ露光での耐光性評価結果と差異の小さい、高精度の耐光性評価を行うことができる。

これに対し、パルスレーザ光を前記薄膜に連続的に照射することによって耐光性を評価されたマスクプランクでは、実際のスキャナ露光での耐光性評価結果と差異の小さいことを保証できない。このため、例えば、実際のスキャナ露光での耐光性評価結果では線幅の

50

変化（太り）が大きく不良と評価された薄膜の耐光性を、簡易評価で過大評価（良好と評価）する不都合がある。また、例えば、実際のスキャナ露光での耐光性評価結果では線幅の変化（太り）が小さく良好と評価された薄膜の耐光性を、簡易評価で過小評価（不良と評価）する不都合がある。本発明のマスクプランクによれば、このような不都合がない。

#### 【0035】

本発明の転写用マスクは、上記構成11記載のマスクプランクを用い、前記薄膜をパターニングして製造されたことを特徴とする（構成12）。

このような耐光性が保証されたマスクプランクを用いて転写用マスクを製造すれば、実際にスキャナ露光を行って、積算露光量が10kJ/cm<sup>2</sup>となった場合においてもCD変化量を5nm以下、さらには3nm以下とすることができる効果が得られる。 10

#### 【0036】

本発明の転写用マスクの製造方法は、ArFエキシマレーザー露光光が適用され、透光性基板上にパターンが形成された薄膜を備えた転写用マスクの製造方法であって、

前記転写用マスクは、前記薄膜からなる評価用パターンを有し、

パルスレーザ光を前記評価用パターンに間欠的に照射することによって薄膜の耐光性を評価することを特徴とする（構成14）。

薄膜からなる評価用パターンは、転写用マスクの転写パターン形成領域（例えば、132mm×132mm）の外側領域に設けることができる。

このように転写用マスクを作製する毎に、薄膜の耐光性を評価することによって、個別に転写用マスクの耐光性を保証することができる。例えば、同じ仕様のマスクプランクを用いて転写用マスクを作製しても、転写用マスクの作製プロセスの違いによって、耐光性が異なることがあるが、上記の構成により、より高い精度で転写用マスクの耐光性を保証できる。 20

さらに、評価結果は、転写用マスクが収容されている収納容器に添付して半導体製造部門（デバイスマーカー）に提供しても良い。この場合、評価結果は、紙媒体や記憶媒体（フレキシブルディスク、CD等）に記録され、収納容器に添付される。評価結果は、転写用マスク自体（例えば、基板の端面、側面や、転写用マスクの転写パターン形成領域（例えば、132mm×132mm）の外側領域等）に情報コード（QRコード等）として付する態様とすることもできる。

#### 【0037】

本発明の半導体デバイスの製造方法は、構成12の転写用マスク、又は構成14記載の転写用マスクの製造方法によって作製された転写用マスクを用い、半導体ウェハ上に回路パターンを形成することを特徴する（構成13、15）。

本発明の転写用マスクを用いて、転写対象物である半導体ウェハ上のレジスト膜に対して、転写パターンを露光転写する。露光装置には、ArFエキシマレーザーを光源とする輪帯照明（Annular Illumination）が用いられた液浸方式のものを用いることができる。具体的には、露光装置のマスクステージに、転写用マスクをセットし、半導体ウェハ上のArF液浸露光用のレジスト膜に対して、露光転写を行う。露光後のレジスト膜に対して、所定の現像処理を行い、レジストパターンを形成する。さらに、レジストパターンを用いて、半導体ウェハ上に、回路パターンを形成する。 40

本発明の転写用マスクを用いることにより、DRAMハーフピッチ（hp）32nm世代以降の半導体ウェハの作製を保証することが可能となる。

#### 【0038】

本発明においては、パルスレーザ光を、透光性基板上に形成された遷移金属を含有する材料からなる薄膜に間欠的に照射することによって薄膜の耐光性を評価する評価方法の発明が含まれる。

本発明においては、パルスレーザ光を、透光性基板上に形成された遷移金属を含有する材料からなる薄膜パターンに間欠的に照射したときの前記薄膜のCD変化量が5nm以下であることによって薄膜の耐光性を評価し、保証する方法の発明が含まれる。

#### 【0039】

50

本発明においては、前記パルスレーザーとしては、ArFエキシマレーザーが好ましい。上述した線幅の変化(太り)の現象は、ArFエキシマレーザー等の短波長の露光光の場合に顕著に確認されるためである。ArFエキシマレーザー等の波長(193nm)付近でオゾンが発生することも関係すると考えられる。

【0040】

本発明において、レジストは化学增幅型レジストであること好ましい。化学增幅型レジストは、高精度の加工に適するためである。

本発明において、レジストは電子線描画用のレジストであること好ましい。電子線描画用のレジストは、高精度の加工に適するためである。

本発明は、電子線描画によりレジストパターンを形成する電子線描画用のマスクプランクに適用する。

10

【0041】

本発明において、透光性基板は、使用する露光波長に対して透明性を有するものであれば特に制限されない。本発明では、石英基板、その他各種のガラス基板(例えば、CaF<sub>2</sub>基板、ソーダライムガラス、無アルカリガラス基板、アルミノシリケートガラス等)を用いることができるが、この中でも石英基板は、ArFエキシマレーザーの波長領域で透明性が高いので、本発明には特に好適である。

【0042】

本発明において、転写用マスクには、位相シフト効果を使用しないバイナリマスク、位相シフトマスクが含まれる。転写用マスクには、レチクルが含まれる。

20

位相シフトマスクには、ハーフトーン型(トライトーン型)、レベンソン型、補助パターン型、自己整合型(エッジ強調型)等の位相シフトマスク、エンハンサーマスクが含まれる。

【0043】

本発明においては、前記光半透過膜又は前記遮光膜とそれらのパターンの他に、他の薄膜及びそのパターンを形成できる。

例えば、前記光半透過膜又は前記遮光膜の材料が遷移金属シリサイドの場合においては、前記他の薄膜の材料は、前記光半透過膜又は前記遮光膜に対してエッティング選択性を有する(エッティング耐性を有する)材料、例えば、クロムや、クロムに酸素、窒素、炭素などの元素を添加したクロム化合物や、他の遷移金属や他の遷移金属シリサイド等で構成することができる。

30

また、例えば、前記光半透過膜又は前記遮光膜の材料が遷移金属(例えばクロムを含有する材料)の場合においては、前記他の薄膜の材料は、前記光半透過膜又は前記遮光膜に対してエッティング選択性を有する(エッティング耐性を有する)材料、例えば、遷移金属シリサイドや、他の遷移金属や他の遷移金属シリサイド等で構成することができる。

前記他の薄膜としては、光半透過膜(例えば位相シフト膜)の上層又は下層に形成される遮光膜や、エッティングマスク膜、エッティングストッパー膜などが挙げられる。前記他の薄膜としては、例えば、クロムを含有する材料が用いられる。

本発明において、クロムを含有する材料としては、クロム単体(Cr)の他、クロム(Cr)に窒素(N)、酸素(O)、炭素(C)、水素(H)、ヘリウム(He)などの元素を一以上含有する材料が含まれる。例えば、Cr、CrN、CrO、CrNO、CrN<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>ONなどや、これらに加え水素(H)、ヘリウム(He)をそれぞれ含有する材料が含まれる。

40

【0044】

本発明において、遷移金属とケイ素を含む薄膜のドライエッティングには、例えば、SF<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CHF<sub>3</sub>等の弗素系ガス、これらとHe、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Ar、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>等の混合ガスを用いることができる。

【0045】

本発明において、クロム系薄膜のドライエッティングには、塩素系ガスと酸素ガスとを含む混合ガスからなるドライエッティングガスを用いることができる。

50

本発明において、ドライエッチングに用いる塩素系ガスとしては、例えば、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CHCl}_3$ 等が挙げられる。

【発明の効果】

【0046】

本発明によれば、一定箇所に間欠的にパルスレーザ光を照射することによって、一定箇所に連続的にパルスレーザ光を照射する場合に比べ、実際のスキャナ露光での結果と差異の小さい、高精度の耐光性評価を行うことが可能となり、効率的かつ高精度の耐光性評価が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0047】

10

【図1】位相シフトマスクを製造する工程を示す模式的断面図である。

【図2】バイナリマスクを製造する工程を示す模式的断面図である。

【図3】耐光性評価装置（ArFエキシマレーザー照射装置）の概要を示す図である

。

【図4】間欠照射について説明するための模式図である。

【実施例】

【0048】

以下、実施例に基づき、本発明をさらに具体的に説明する。

（実施例1及び比較例1）

（マスクプランクの作製）

20

図1（1）に示すように、透光性基板1としてサイズ6インチ角、厚さ0.25インチの合成石英ガラス基板を用い、透光性基板1上に、モリブデン、シリコン及び窒素からなる光半透過膜2を成膜した。

具体的には、モリブデン（Mo）とシリコン（Si）との混合ターゲット（Mo:Si = 10原子%:90原子%）を用い、アルゴン（Ar）と窒素（N<sub>2</sub>）とヘリウム（He）との混合ガス雰囲気（ガス流量 Ar:8 sccm、N<sub>2</sub>:72 sccm、He:100 sccm）、ガス圧0.3 Pa、DC電源の電力を3.0 kWとして、反応性スパッタリング（DCスパッタリング）により、モリブデン、シリコン及び窒素からなるMoSiN膜を69 nmの膜厚で透光性基板上に形成した。上記MoSiN膜が形成された基板に対して加熱処理を施した。具体的には、加熱炉を用いて、大気中で加熱温度を450、加熱時間を1時間として、加熱処理を行った。

30

このMoSiN膜は、ArFエキシマレーザーの波長（193 nm）において、透過率は6.1%、位相差が178.2度となっていた。

このMoSiN膜について、XPS分析したところ、このMoSiN膜の組成は、Mo:4.1原子%，Si:35.6原子%，N:60.3原子%であった。

以上のようにして、位相シフトマスクプランクを作製した。

【0049】

（転写マスクの作製）

次に、上記で得られたマスクプランク上に、レジスト膜3として、電子線描画用化学増幅型ポジレジスト膜（富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製 PRL009）を形成した（図1（1）参照）。レジスト膜3の形成は、スピナー（回転塗布装置）を用いて、回転塗布した。

40

次に、レジスト膜3に対し、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レジストパターン3aを形成した（図1（2）、（3）参照）。

次に、上記レジストパターン3aをマスクとして、光半透過膜2（MoSiN膜）のエッチングを行って光半透過膜パターン2aを形成した（図1（4）参照）。ドライエッチングガスとして、SF<sub>6</sub>とHeの混合ガスを用いた。

次に、残存するレジストパターンを剥離して、位相シフトマスクを得た（図1（5）参照）。

なお、光半透過膜の組成、透過率、位相差はマスクプランク製造時と殆ど変化はなかつ

50

た。

【0050】

(評価)

上記で作製された位相シフトマスクの光半透過膜 (MoSiN膜) パターンについて、ArFエキシマレーザー照射耐性を調べた。

【0051】

実施例1におけるArFエキシマレーザーの照射条件は、ArFエキシマレーザー発振(照射)装置(図3参照)を用い、発振周波数:500Hz、1パルス当たりのエネルギー密度:10mJ/cm<sup>2</sup>/pulse、連続で発振するパルス数:10、このときの時間(連続で10パルス発振するに要する時間):20ms、パルス幅:5ns、連続で発振した後の休止期間(インターバル期間):500ms、の条件(図4参照)で、相対湿度35%RHの環境(霧囲気)下、15時間、間欠照射を行った。積算露光量は10kJ/cm<sup>2</sup>である。  
10

ArFエキシマレーザーは、図3に示すように、転写用マスク(位相シフトマスク)200の透光性基板側から照射する。このとき、転写用マスクは、チャンバー300内に配置され、上記霧囲気に制御されている。

【0052】

比較例1におけるArFエキシマレーザーの照射条件は、ArFエキシマレーザー発振(照射)装置(図3参照)を用い、発振周波数:200Hz、1パルス当たりのエネルギー密度:20mJ/cm<sup>2</sup>/pulse、パルス幅:5nsの連続発振モードの条件で、相対湿度35%RHの環境(霧囲気)下、1時間の照射を行った。積算露光量は10kJ/cm<sup>2</sup>である。  
20

【0053】

実施例1の条件でArFエキシマレーザーを照射した前後において、200nmのライン&スペースのCD変化量は6nmであり、スキャナで積算露光量10kJ/cm<sup>2</sup>に相当する露光を行ったときのCD変化量との差異は1nm以下であり、相関関係は良好であった。

比較例1の条件でArFエキシマレーザーを照射した前後において、200nmのライン&スペースのCD変化量は15nmであり、スキャナで積算露光量10kJ/cm<sup>2</sup>に相当する露光を行ったときのCD変化量との差異は約10nmであり、相関関係は良好ではなかった。  
30

【0054】

(実施例2、比較例2)

(マスクブランクの作製)

図2に示すように、透光性基板1としてサイズ6インチ角、厚さ0.25インチの合成石英ガラス基板を用い、透光性基板1上に、遮光膜10として、MoSiN膜(遮光層)、MoSiON膜(表面反射防止層)、をそれぞれ形成した(図2(1))。

具体的には、透光性基板1上に、モリブデン(Mo)とケイ素(Si)の混合ターゲット(Mo:Si=21原子%:79原子%)を用い、アルゴン(Ar)と窒素(N<sub>2</sub>)の混合ガス霧囲気で、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、遮光層(MoSiN膜, Mo:Si:N=14.7原子%:56.2原子%:29.1原子%)を50nmの膜厚で形成した。  
40

次に、遮光層上に、モリブデン(Mo)とケイ素(Si)の混合ターゲット(Mo:Si=4原子%:96原子%)を用い、アルゴン(Ar)と酸素(O<sub>2</sub>)と窒素(N<sub>2</sub>)とヘリウム(He)の混合ガス霧囲気で、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、表面反射防止層(MoSiON膜, Mo:Si:O:N=2.6原子%:57.1原子%:15.9原子%:24.4原子%)を10nmの膜厚で形成した。

なお、各層(遮光膜)の元素分析は、ラザフォード後方散乱分析法を用いた。

遮光膜10の合計膜厚は60nmとした。遮光膜10の光学濃度(OD)はArFエキシマレーザー露光光の波長193nmにおいて3.0であった。  
50

次に、上記基板を 450 °C で 1 時間加熱処理（アニール処理）した。

【0055】

次に、遮光膜 10 上に、クロム系薄膜であるエッチングマスク膜 20 を形成した（図 2 (1)）。

具体的には、DC マグネットロンスパッタ装置を用い、クロムターゲットを使用し、アルゴン（Ar）と二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）と窒素（N<sub>2</sub>）とヘリウム（He）の混合ガス雰囲気で成膜を行い、エッチングマスク膜（CrO<sub>2</sub>N 膜, Cr : O : C : N = 33.0 原子% : 38.9 原子% : 11.1 原子% : 17.0 原子%）を 15 nm の膜厚で形成した。

なお、CrO<sub>2</sub>N 膜（エッチングマスク膜）の元素分析は、ラザフォード後方散乱分析法を用いた。

上記により、ArF エキシマレーザー露光用の遮光膜を形成したバイナリマスクブランクを得た。

【0056】

（転写用マスクの作製）

上記で得られたマスクブランク上に、電子線描画（露光）用化学增幅型ポジレジスト 100（PRL 009：富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）をスピンドルコート法により膜厚が 100 nm となるように塗布した（図 2 (1)）。

次に、レジスト膜 100 に対し、電子線描画装置を用いて所望のパターンの描画を行った後、所定の現像液で現像してレジストパターン 100a を形成した（図 2 (2)）。

次に、レジストパターン 100a をマスクとして、エッチングマスク膜 20 のドライエッチングを行い、エッチングマスク膜のパターン 20a を形成した（図 2 (3)）。ドライエッチングガスとして、Cl<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の混合ガス（Cl<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> = 4 : 1）を用いた。

次いで、残留したレジストパターン 100a を除去した（図 2 (4)）。

次いで、エッチングマスク膜のパターン 20a をマスクにして、遮光膜 10 を、SF<sub>6</sub> と He の混合ガスを用い、ドライエッチングを行い、遮光膜パターン 10a を形成した（図 2 (5)）。

次いで、エッチングマスク膜のパターン 20a を、Cl<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の混合ガス（Cl<sub>2</sub> : O<sub>2</sub> = 4 : 1）を用い、ドライエッチングを行い、剥離除去してバイナリマスクを得た（図 2 (6)）。

【0057】

（評価）

上記で作製されたバイナリマスクの遮光膜パターンについて、ArF エキシマレーザー照射耐性を調べた。

【0058】

実施例 2 における ArF エキシマレーザーの照射条件は、ArF エキシマレーザー発振（照射）装置（図 3 参照）を用い、発振周波数：500 Hz、1 パルス当たりのエネルギー密度：10 mJ / cm<sup>2</sup> / pulse、連続で発振するパルス数：10、このときの時間（連続で 10 パルス発振するに要する時間）：20 ms、パルス幅：5 ns、連続で発振した後の休止期間（インターバル期間）：500 ms、の条件（図 4 参照）で、相対湿度 35% RH の環境（雰囲気）下、15 時間、間欠照射を行った。積算露光量は 10 kJ / cm<sup>2</sup> である。

【0059】

比較例 2 における ArF エキシマレーザーの照射条件は、ArF エキシマレーザー発振（照射）装置（図 3 参照）を用い、発振周波数：200 Hz、1 パルス当たりのエネルギー密度：20 mJ / cm<sup>2</sup> / pulse、パルス間隔：5 ns の連続発振モードの条件で、相対湿度 35% RH の環境（雰囲気）下、1 時間の照射を行った。積算露光量は 10 kJ / cm<sup>2</sup> である。

【0060】

実施例 2 の条件で ArF エキシマレーザーを照射した前後において、200 nm のライン & スペースの CD 变化量は 3 nm であり、スキャナで積算露光量 10 kJ / cm<sup>2</sup> に相

当する露光を行ったときの C D 变化量との差異は 1 nm 以下であり、相関関係は良好であった。

比較例 2 の条件で ArF エキシマレーザーを照射した前後において、200 nm のライン & スペースの C D 变化量は 5.5 nm であり、スキャナで積算露光量 10 kJ / cm<sup>2</sup> に相当する露光を行ったときの C D 变化量との差異は約 3 nm であり、相関関係は良好ではなかった。

【符号の説明】

【0061】

1 透光性基板

2 光半透過膜

10 10 遮光膜

20 エッチングマスク膜

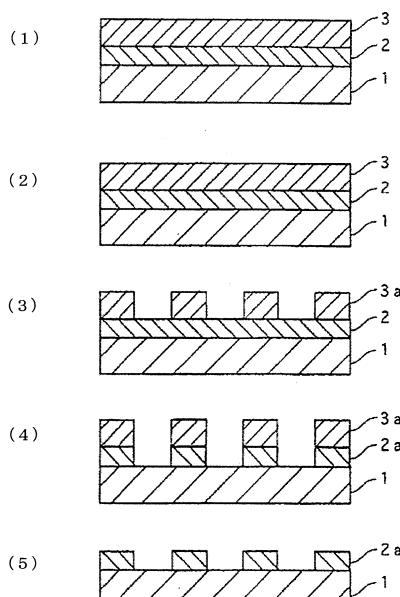
3、100 レジスト膜

200 転写用マスク

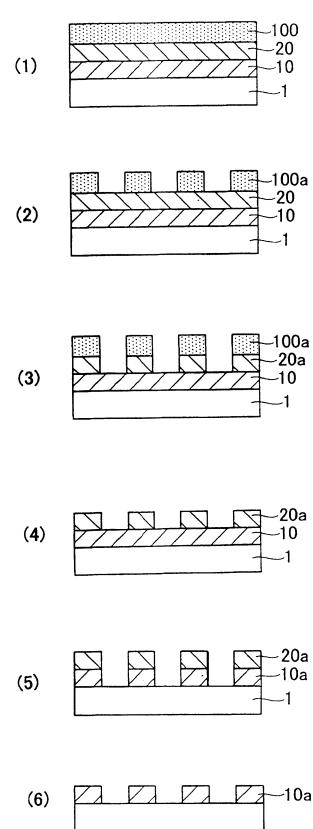
300 チャンバー

10

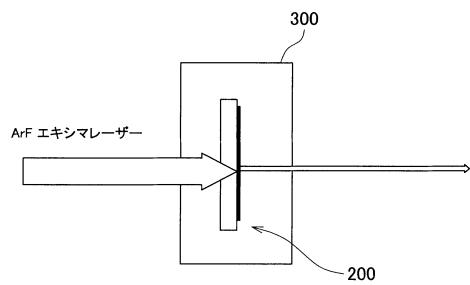
【図 1】



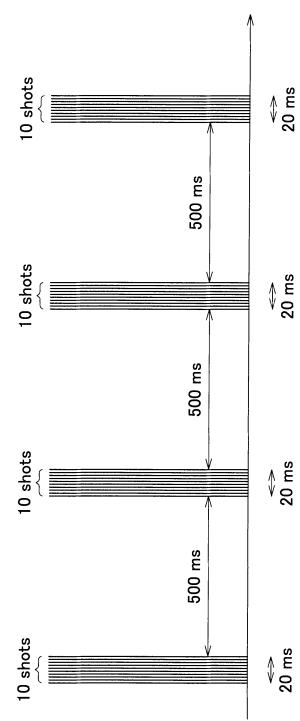
【図 2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-271014(JP, A)  
特開2001-056545(JP, A)  
特開2008-008803(JP, A)  
国際公開第2009/022428(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F 1/00 - 1/86