

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5009649号
(P5009649)

(45) 発行日 平成24年8月22日(2012.8.22)

(24) 登録日 平成24年6月8日(2012.6.8)

(51) Int.Cl.

F 1

GO3F 1/50	(2012.01)	GO3F 1/50
GO3F 1/54	(2012.01)	GO3F 1/54
GO3F 1/68	(2012.01)	GO3F 1/68

請求項の数 12 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2007-49084 (P2007-49084)
(22) 出願日	平成19年2月28日 (2007.2.28)
(65) 公開番号	特開2008-209873 (P2008-209873A)
(43) 公開日	平成20年9月11日 (2008.9.11)
審査請求日	平成21年12月11日 (2009.12.11)

(73) 特許権者	000113263 HOYA株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
(74) 代理人	100113343 弁理士 大塚 武史
(72) 発明者	野澤 順 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	暮石 光浩 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 植木 隆和	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】マスクブランク、露光用マスクの製造方法、反射型マスクの製造方法、及びインプリント用テンプレートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上にパターンを形成するための薄膜を有するマスクブランクにおいて、前記マスクブランクは、前記薄膜上に形成されるレジストパターンをマスクにして、酸素を実質的に含まない塩素系ガスを用いたドライエッチング処理により、前記薄膜をパターンングする露光用マスクの製造方法、反射型マスクの製造方法またはインプリント用テンプレートの製造方法に対応するドライエッチング処理用のマスクブランクであって、

前記薄膜は、少なくとも上層部に、クロム (Cr) を主成分とし、酸素を 60 原子 % 以上含有する保護層を有し、

前記薄膜の上層部以外の部分は、タンタル (Ta)、ハフニウム (Hf)、ジルコニウム (Zr) から選ばれる少なくとも一種の元素を主成分とする材料で形成されることを特徴とするマスクブランク。

【請求項 2】

基板上にパターンを形成するための薄膜を有するマスクブランクにおいて、

前記薄膜は、上層部の保護層と上層部以外の層との積層膜からなり、

前記保護層は、クロム (Cr) を主成分とし、酸素を 60 原子 % 以上含有する材料で形成され、

前記上層部以外の層は、タンタル (Ta)、ハフニウム (Hf)、ジルコニウム (Zr) から選ばれる少なくとも一種の元素を主成分とする材料で形成され、

前記薄膜は、酸素を実質的に含まない塩素系ガスを用いたドライエッチングでパター

10

20

ングされることを特徴とするマスクプランク。

【請求項 3】

前記薄膜は、少なくとも上層部に酸素を 65 原子%以上含有する保護層を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のマスクプランク。

【請求項 4】

前記保護層の厚さは、前記レジストパターンの厚みの 1/3 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか一に記載のマスクプランク。

【請求項 5】

前記保護層は、さらに窒素を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか一に記載のマスクプランク。

10

【請求項 6】

前記薄膜は、上層部の保護層と上層部以外の部分の遮光性層との積層膜であり、該積層膜は前記基板に接して形成されることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか一に記載のマスクプランク。

【請求項 7】

前記基板と前記薄膜との間に、フッ素系ガスによるドライエッチングが可能な位相シフター膜を備えることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか一に記載のマスクプランク。

20

【請求項 8】

前記基板と前記薄膜との間に、露光光を反射する多層反射膜を備え、

前記薄膜は、上層部の保護膜と上層部以外の部分の露光光を吸収する吸収体膜との積層膜であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか一に記載のマスクプランク。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 6 の何れか一に記載のマスクプランクにおける前記薄膜を、酸素を実質的に含まない塩素系ガスを用いたドライエッチング処理によりパターニングする工程を有することを特徴とする露光用マスクの製造方法。

【請求項 10】

請求項 7 に記載のマスクプランクにおける前記薄膜を、酸素を実質的に含まない塩素系ガスを用いたドライエッチング処理によりパターニングして薄膜パターンを形成する工程と、該薄膜パターンをマスクとしてフッ素系ガスによるドライエッチングにより前記位相シフター膜をパターニングする工程を有することを特徴とする露光用マスクの製造方法。

30

【請求項 11】

請求項 8 に記載のマスクプランクにおける前記薄膜を、酸素を実質的に含まない塩素系ガスを用いたドライエッチング処理によりパターニングする工程を有することを特徴とする反射型マスクの製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 乃至 5 の何れか一に記載のマスクプランクにおける前記薄膜を、酸素を実質的に含まない塩素系ガスを用いたドライエッチング処理によりパターニングして薄膜パターンを形成し、該薄膜パターンをマスクとして前記基板をエッチング加工することを特徴とするインプリント用テンプレートの製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

半導体等の集積回路や微細パターンにより光学的機能を付加した光学部品作製に使用するマスクプランク及び露光用マスクの製造方法、並びにインプリント用テンプレートの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、半導体装置等の製造工程では、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フォトマスクと呼ばれている基板が使用される。このフォトマスクは、一般に透光性のガラス基板上に、

50

金属薄膜等からなる遮光性の微細パターンを設けたものであり、このフォト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】

このフォトマスクや、インプリント用テンプレートは同じ微細パターンを大量に転写するための原版となる。フォトマスク上に形成されたパターンの寸法精度は、作製される微細パターンの寸法精度に直接影響する。また、インプリント用テンプレートではさらにパターンの断面形状も作製される微細パターンの形状に影響する。半導体回路の集積度が向上するにつれ、パターンの寸法は小さくなり、フォトマスクやインプリント用テンプレートの精度もより高いものが要求される。同様に、グレーチング等の微細パターンにより光学的機能を付加した部品においても、対象とする波長未満のパターン寸法とパターン精度が要求されるため、光学部品作製用のフォトマスクやインプリント用テンプレートにも、微細かつ精度の高いパターンが要求される。

10

【0004】

従来のフォトマスク、インプリント用テンプレートの作製においては、石英ガラスなどの透光性基板上にクロム等の薄膜を形成したマスクプランクが用いられ、このマスクプランク上にレジストを塗布した後、EB露光などを用いてレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとして薄膜をエッチング加工することにより薄膜パターン（マスクパターン）を形成している。

【0005】

また、フォトマスクにおいてはパターン転写時の解像性をより一層向上させる目的で、薄膜パターンをマスクとして透光性基板、または基板と薄膜との間に形成した半透光膜をパターニングした位相シフトマスクが作製される場合がある。また、インプリント用テンプレートでは転写時に光を照射する目的で、薄膜パターンをマスクとして透光性基板に段差パターンを作製する場合がある。いずれの場合にも、透光性基板のパターン寸法、精度は薄膜パターンの寸法、精度に直接影響を受ける。

20

【0006】

例えばクロムを含む薄膜をエッチングする手段としては、硝酸第二アンモニウムセリウムを用いたウェットエッチング、もしくは塩素系と酸素の混合ガスを用いたドライエッチングが通常用いられている。

【0007】

30

従来、クロム膜のエッチング幅や深さの不均一性を改善するための、多段のエッチングを用いて複数の層からなる薄膜パターンを形成する方法（特許文献1等）や、レジストの薄膜化を可能とするための、レジストパターンをマスクとして比較的薄い膜のパターンを形成し、さらに形成した薄膜パターンをマスクとして第2層以降の薄膜パターンを形成する方法（特許文献2等）などが知られている。

【0008】

【特許文献1】特表2005-530338号公報

【特許文献2】特開2006-78825号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0009】

半導体回路の集積度が向上するにつれ、パターンの寸法はより一層の微細化が要求されており、パターンの寸法が微細化した場合、ウェットエッチング、ドライエッチングのいずれのエッチング方法を用いても例えばクロムパターンのエッチングには問題が生じることが知られている。上記硝酸第二アンモニウムセリウムを用いたウェットエッチングでは、レジストの後退や消失といった問題がほとんど発生しない利点がある一方で、クロムパターンの断面形状が垂直にならない、レジストパターンに対してクロム膜がパターン断面横方向にエッチングされるエッチングバイアスの発生等の問題がある。

【0010】

一方、塩素系と酸素の混合ガスを用いたドライエッチングでは、ウェットエッチングと比

50

較して垂直なクロムパターンの断面形状が得られるが、レジストの後退や消失といった問題が発生する。また、ウェットエッティングと同様、クロム膜がパターン断面横方向にエッティングされるエッティングバイアスの発生等の問題がある。

【0011】

特に問題となるのはいずれのエッティング方法においても、エッティング加工幅により不均一なエッティングバイアスとエッティング深さが得られることである。例えばエッティング部分が 100 nm 以下の細い幅と 1 μm 以上の太い幅を同時に有していると、細い幅の部分が相対的に狭くなり、かつエッティング深さが浅くなる現象が生じることが知られている。エッティング加工幅によりエッティングバイアスが異なると、露光時にあらかじめ線幅を調整するデータバイアスといった補正が困難である。この問題はウェットエッティングを行った場合において、より顕著に生じる。10

【0012】

また、酸素を含む塩素系ガスを用いたドライエッティングでは、レジスト厚み方向のみでなくレジスト断面横方向にもエッティングが進行するため、クロム膜をドライエッティングする間にレジストの幅が変化し、結果的にクロムパターンの幅もエッティング前のレジスト幅に対して変化する。さらにクロムパターン自身も徐々に断面横方向にエッティングされるため、クロムパターンの幅は望ましい寸法より細くなり、幅の細いパターン自体が消失してしまう場合も生じる。

【0013】

また、パターンの寸法が微細化した場合には、クロム膜のエッティングバイアスの問題の他、レジスト膜厚にも制約が生じ、レジストの膜厚がおおむねパターン幅の 3 倍以上になると、レジスト露光時の解像性低下やレジストパターン形成後のパターン倒壊といった問題が発生する。酸素を含む塩素系ガスを用いたドライエッティングによりクロムパターンを形成する場合には、レジストがエッティングにより徐々に消失するため、レジスト膜厚を薄くすると、クロムパターン形成完了前にレジストが消失し、エッティングを行うべきではないクロム部分もエッティングされてしまう。酸素を含む塩素系ガスを用いたドライエッティングではクロムの厚みと同程度以上のレジストが消費され、さらにエッティング深さの不均一性をなくすために 2 倍以上の追加工エッティングが行われ、その間もレジストの膜厚は減少する。したがって、ドライエッティングでレジストが消失しないクロム膜の厚みはレジスト膜厚の 1 / 3 程度に限定される。例えば 30 nm の幅を有するレジストパターンを形成する場合、パターンが倒壊しないレジスト膜厚は 90 nm 以下であり、エッティング後にレジストが消失しないクロム膜の厚みは約 30 nm 以下と、パターン幅と同程度以下に限定される。20

【0014】

ところで、フォトマスクにおいては、薄膜（遮光膜）パターンの厚みが減少すると十分な遮光性能が得られない。例えば ArF エキシマレーザーの波長である 193 nm で光学濃度 3 以上（透過率 0.1% 以下）を得ようとする場合、例えばクロムからなるパターンの厚みは少なくとも 45 nm 以上必要である。パターンの厚みのみを考慮したパターン寸法の限界は 45 nm であるが、前述のようにクロムパターン形成時にはレジストおよびクロムパターンの後退が発生するため、精度よく作製できるパターン寸法の限界は 45 nm より大きくなる。30

【0015】

実際のフォトマスクでは、反射防止膜の存在、レジストの後退、パターン断面横方向へのエッティング進行、線幅によるエッティング深さの不均一性、マスク全面における均一性などの制約により、露光波長 193 nm で光学濃度 3 以上となる厚み 45 nm のクロム膜を精度よく作製できるパターン寸法の限界はおおむねパターン寸法の 2 倍程度である。従って、従来技術によりパターンの微細化を達成するには限界がある。

【0016】

なお、クロム膜のエッティング幅や深さの不均一性を解決する方法として、前記特許文献 1 に開示されたような、多段のエッティングを用いて複数の層からなる薄膜パターンを形成す40

る方法が知られている。この方法ではエッティングストッパーによりエッティング深さの不均一性は改善されるが、エッティング幅の不均一性をもたらすレジスト幅の後退を防止する方法や、微細パターンを形成する上で必要なレジストの薄膜化を可能にする方法等についての開示はなく、微細パターンを実現する上での従来技術の問題を十分に解決するに到っていない。

【0017】

また、ドライエッティング時のレジスト幅の変化によるパターン幅への影響を軽減し、レジストの薄膜化を可能とする方法としては、前記特許文献2に開示されたような、レジストパターンをマスクとして比較的薄い膜のパターンを形成し、さらに形成した薄膜パターンをマスクとして第2層以降の薄膜パターンを形成する方法が知られている。この方法では、レジストパターンをマスクとして薄膜をエッティングする際に用いるエッティングガスに、酸素含有の塩素系ガス、もしくはフッ素系のガスを用いているが、いずれのエッティングガスを用いてもドライエッティング中にレジストパターンが後退するため、良好なパターン精度が得られないという問題がある。

【0018】

そこで本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、その目的とするところは、第1に、露光用マスク等の製造において微細パターンを高いパターン精度で形成することができるマスクプランクを提供することであり、第2に、このマスクプランクを用いて高精度の微細パターンが形成された露光用マスクの製造方法、及びインプリント用テンプレートの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明は、上記課題を解決するため、以下の構成を有するものである。
(構成1) 基板上にパターンを形成するための薄膜を有するマスクプランクにおいて、前記マスクプランクは、前記薄膜上に形成されるレジストパターンをマスクにして、酸素を実質的に含まないエッティングガスを用いたドライエッティング処理により、前記薄膜をパターニングする露光用マスクの作製方法に対応するドライエッティング処理用のマスクプランクであって、前記薄膜は、少なくとも上層部に酸素を60原子%以上含有する保護層を有することを特徴とするマスクプランクである。

【0020】

(構成2) 前記薄膜は、少なくとも上層部に酸素を65原子%以上含有する保護層を有することを特徴とする構成1に記載のマスクプランクである。

(構成3) 前記ドライエッティング処理は、酸素を実質的に含まない塩素系ガスを用いたドライエッティング処理であることを特徴とする構成1又は2に記載のマスクプランクである。

(構成4) 前記薄膜は、上層部の保護層と遮光性層との積層膜であることを特徴とする構成1乃至3の何れか一に記載のマスクプランクである。

(構成5) 前記薄膜の上層部の保護層は、酸素以外の成分として、クロム(Cr)を主成分として含むことを特徴とする構成1乃至4の何れか一に記載のマスクプランクである。

(構成6) 前記薄膜の上層部以外の部分は、タンタル(Ta)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)から選ばれる少なくとも一種の元素を主成分とする材料で形成されていることを特徴とする構成1乃至5の何れか一に記載のマスクプランクである。

【0021】

(構成7) 構成1乃至6の何れか一に記載のマスクプランクにおける前記薄膜を、酸素を実質的に含まないエッティングガスを用いたドライエッティング処理によりパターニングする工程を有することを特徴とする露光用マスクの製造方法である。

(構成8) 酸素を実質的に含まない塩素系ガスを用いたドライエッティング処理により前記薄膜をパターニングすることを特徴とする構成7に記載の露光用マスクの製造方法である。

(構成9) 構成1乃至6の何れか一に記載のマスクプランクにおける前記薄膜を、酸素を

10

20

30

40

50

実質的に含まないエッティングガスを用いたドライエッティング処理によりパターニングして薄膜パターンを形成し、該薄膜パターンをマスクとして前記基板をエッティング加工することを特徴とするインプリント用テンプレートの製造方法である。

【0022】

構成1にあるように、本発明のマスクプランクは、基板上にパターンを形成するための薄膜を有するマスクプランクにおいて、前記マスクプランクは、前記薄膜上に形成されるレジストパターンをマスクにして、酸素を実質的に含まないエッティングガスを用いたドライエッティング処理により、前記薄膜をパターニングする露光用マスクの作製方法に対応するドライエッティング処理用のマスクプランクであって、前記薄膜は、少なくとも上層部に酸素を60原子%以上含有する保護層を有することを特徴としている。

10

【0023】

本発明のマスクプランクによれば、露光用マスク等の製造において微細パターンを高いパターン精度で形成することができる。また、クロムパターン等の遮光性パターンをマスクとして透光性基板、または半透光膜（位相シフター膜）をエッティングすることにより作製される位相シフトマスクにおいては、本発明のマスクプランクを用いて上記遮光性パターンを高精度な微細パターンとすることができます。この遮光性パターンをマスクとしてエッティングにより形成される透光性基板、または半透光膜のパターンについても高精度の微細パターンを形成することができる。

【0024】

本発明のマスクプランクは、透光性基板上に遮光性膜を形成した、所謂バイナリマスク用マスクプランクに限らず、例えば、透光性基板上にハーフトーン型位相シフター膜、さらにその上に遮光性膜を形成したハーフトーン型位相シフトマスクの製造に用いるためのマスクプランクであってもよい。また、極端紫外光（Extreme Ultra Violet：以下EUVと略記する）露光用等に使用する反射型マスクの製造に用いるための、例えば基板上に露光光を反射する多層反射膜及び露光光を吸収する（反射を防止する）吸収体膜を形成した反射型マスクプランクであってもよい。さらに、インプリント用テンプレートの製造に用いるための、透光性基板上に遮光性膜を形成したマスクプランク（テンプレート用プランク）であってもよい。要するに、本発明のマスクプランクには、基板上にパターンを形成するための薄膜を有する構造のあらゆるマスクプランクが含まれる。

20

【0025】

ここで、透光性基板としては、石英基板等のガラス基板が一般的である。ガラス基板は、平坦度及び平滑度に優れるため、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等が生じないで高精度のパターン転写を行える。また、反射型マスクプランク用の基板としては、低熱膨張性のガラス基板が好適である。

30

【0026】

本発明のマスクプランクは、前記薄膜上に形成されるレジストパターンをマスクにして、酸素を実質的に含まないエッティングガスを用いたドライエッティング処理により、前記薄膜をパターニングする露光用マスクの作製方法に対応するドライエッティング処理用のマスクプランクである。

微細なパターンを精度よく形成するためには、レジストを薄膜化する、レジストパターン断面横方向のエッティング進行（レジストの後退）を抑制する、薄膜パターン断面横方向のエッティング進行（エッティングの等方性）を抑制する、といった課題があるが、薄膜パターンをウェットエッティングで形成した場合には、薄膜パターン断面横方向のエッティング進行が本質的に発生するため、微細パターンの形成には本発明のようにドライエッティングが好適である。

40

【0027】

ドライエッティングで薄膜パターンを形成する場合に、レジストを薄膜化するためには、レジストのエッティング速度を小さくする、レジストパターンをマスクとしてパターニングする薄膜のエッティング時間を短縮する、といった方法がある。

【0028】

50

露光用マスクやインプリント用テンプレートのドライエッチング加工においては、エッチングガスとして、塩素と酸素の混合ガス、フッ素系ガスが一般的に用いられるが、本発明のマスクプランクは、酸素を実質的に含まないエッチングガスを用いたドライエッチング処理用のマスクプランクである。特に酸素を実質的に含まない塩素系ガスによるドライエッチングでは、レジストパターン断面横方向へのエッチング進行が酸素を含む塩素系ガスエッチングやフッ素系ガスエッチングと比較して小さく、レジストの寸法変化を抑制することができるため、本発明においては、構成3にあるように、酸素を実質的に含まない塩素系ガスによるドライエッチングが最も好ましい。なお、酸素を実質的に含まないとは、酸素を全く含まない場合の他、エッチング装置内で発生する酸素を含む場合であってもその含有量が5%以下であることをいうものとする。

10

【0029】

また、薄膜のエッチング時間を短縮するためには、パターンを形成する薄膜のドライエッチング速度を大きくする方法と、パターンを形成する薄膜の厚みを小さくする方法がある。露光用マスクにおいては露光波長における遮光性を確保する観点から薄膜は一定以上の膜厚が必要となるため、薄膜の厚みを小さくするには限界がある。そこで、ドライエッチング速度の大きい材料を薄膜（パターン形成層）として選択する必要がある。本発明のマスクプランクにおいては、前記薄膜は、少なくとも上層部に酸素を60原子%以上含有する保護層を有することにより、酸素を実質的に含まない例えば塩素系ガスエッチングで大きなドライエッチング速度が得られ、しかも露光用マスク作製工程におけるアンモニア水や過水硫酸などを用いた洗浄に対して十分な耐性を有する。また、前記薄膜の上層部以外の部分においても、酸素を実質的に含まない例えば塩素系ガスエッチングで大きなドライエッチング速度が得られ、上述の洗浄に対して十分な耐性を有する材料で形成されることが望ましく、このような材料としては、タンタル、ハフニウム、ジルコニウムの他、シリコン、金属を添加したシリコンが挙げられるが、後述の理由により、本発明においては、タンタル、ハフニウム、ジルコニウムが好適である。

20

【0030】

また、薄膜パターン断面横方向のエッチングを抑制するためには、ドライエッチングの進行にイオンの衝撃が必要な材料を選択する方法と、パターン側壁に堆積物を生じるようなエッチングガスを添加する方法がある。酸素を実質的に含まない例えば塩素系ガスエッチングではレジストのエッチング速度が小さいため、薄膜パターン側壁のエッチングを抑制する堆積性ガス（たとえば炭素、シリコンの少なくとも一方と、塩素もしくはフッ素を含むガス）を用いると、追加工エッチング（オーバーエッチング）時やレジストの表面積によつては、パターン表面および側壁に除去できない異物が堆積する場合がある。そのため、酸素を実質的に含まないガスエッチングでは堆積性のガスを添加しないほうが好ましい。

30

【0031】

このように堆積性のガスを添加しない状態で薄膜パターン断面横方向のエッチング進行が起こりにくく、酸素を実質的に含まない例えば塩素系ガスエッチングで大きなエッチング速度が得られ、かつ前述の洗浄に対して十分な耐性を有する材料としては、タンタル、ハフニウム、ジルコニウムから選ばれる少なくとも一種の元素を主成分とする材料が好適である。さらに、薄膜の光学特性や結晶性を制御し、ドライエッチングへの影響が小さい材料として、タンゲステン、カーボン、窒素、ボロン等の元素を薄膜に添加してもよい。なお、前述のシリコン、金属を添加したシリコンは堆積性ガスを用いないとパターン断面横方向へのエッチングが進行するという問題がある。

40

【0032】

ただし、上述のタンタル、ハフニウム、ジルコニウムから選ばれる少なくとも一種の元素を主成分とする材料のみで薄膜を形成した場合、マスクプランク製造工程における例えばレジスト塗布工程や、大気放置で酸化されることにより、酸素を実質的に含まない例えば塩素系ガスエッチングによるエッチング速度が大きく減少することがあるが、本発明では、薄膜の上層部に酸素を高濃度で含有する保護層を有するので、上述の酸化によるドライエッチング速度の減少を防止することができる。

50

【0033】

本発明では、前記薄膜の上層部に酸素を60原子%以上含有する保護層を有することにより、酸素を実質的に含まない例えは塩素系ガスを用いた薄膜のドライエッティングで大きなエッティング速度が得られるが、このような酸素を高濃度で含有する保護層としては、酸素を実質的に含まない例えは塩素系ガスを用いたドライエッティングが可能で、しかも十分な洗浄耐性を備える金属酸化物で形成されることが好ましい。金属酸化物の中でも、とりわけ酸素以外の成分としてクロムを主成分として含むクロム酸化物が好ましく挙げられる。

【0034】

図1は酸化クロム膜中の酸素濃度とエッティング速度との関係を示す図である。すなわち、酸素濃度を変化させた酸化クロム膜上に電子線レジストパターンを形成し、酸素を含まない塩素系ガスエッティングを行ったところ、膜中の酸素濃度が60原子%以上になるとレジストに対して1/3以上のエッティング速度が得られる。従来技術では、酸素を含有させたクロムは酸素を含まない塩素系エッティングに耐性を示すものとされていたが（例えは前記特許文献2）、本発明者の検討によると、酸化クロム膜は、レジストに対して1/3以上のエッティング速度を有しており、酸素を実質的に含まない例えは塩素系ガスによるエッティングが可能である。したがって、酸素を60原子%以上含有する酸化クロム層は、たとえば前述のタンタル、ハフニウム、ジルコニウムから選ばれる少なくとも一種の元素を主成分とする材料で形成される薄膜の上層部の保護層として好適である。

【0035】

また、本発明では、前記薄膜は、少なくとも上層部に酸素を65原子%以上含有することが更に好ましい。

ただし、酸素を60原子%以上含有させた酸化クロム膜自体の塩素ガスエッティング速度はそれほど大きくないため、薄膜上層部の保護層の厚みはできるだけ小さいほうが好ましく、たとえばレジストパターン厚みの1/3以下にするのが好ましい。

また、薄膜の上層部にはパターン検査に用いる波長の反射率を制御する目的で窒素が含まれていてもよい。本発明者の検討によると、薄膜上層部に窒素等の元素が含有されても酸素が60原子%以上含有されていれば、酸素を実質的に含まない塩素系ガスによるドライエッティング速度が大きく変化することはない。

【0036】

基板上にパターンを形成するための上記薄膜を形成する方法は、特に制約する必要はないが、なかでもスパッタリング成膜法が好ましく挙げられる。スパッタリング成膜法によると、均一で膜厚の一定な膜を形成することが出来るので好適である。スパッタリング成膜法によって上記薄膜上層部の保護層としてクロム酸化物膜を成膜する場合、スパッタターゲットとしてクロム(Cr)ターゲットを用い、チャンバー内に導入するスパッタガスは、アルゴンガスやヘリウムガスなどの不活性ガスに酸素を混合したものを用いる。

【0037】

また、上記薄膜は、単層であることに限られず、多層でもよい。たとえば、上記薄膜は、上層部の保護層とそれ以外の層（例えは遮光性層）との積層膜としてもよい。また、上記薄膜は、酸素等の元素の含有量が深さ方向で異なり、上層部の保護層と、それ以外の層（例えは遮光性層）で段階的、又は連続的に組成傾斜した組成傾斜膜としてもよい。このような薄膜を組成傾斜膜とするためには、例えは上述のスパッタリング成膜時のスパッタガスの種類（組成）を成膜中に適宜切替える方法が好適である。

また、本発明のマスクブランクは、後述する実施の形態にあるように、上記薄膜の上に、レジスト膜を形成した形態であっても構わない。

【0038】

また、構成7にあるように、本発明は、本発明のマスクブランクにおける前記薄膜を、酸素を実質的に含まないエッティングガスを用いたドライエッティング処理によりパターンングする工程を有する露光用マスクの製造方法を提供する。ここで、上記ドライエッティング処理は、酸素を実質的に含まない塩素系ガスを用いたドライエッティング処理であることが好ましい（構成8）。

10

20

30

40

50

さらに、本発明は、構成 9 にあるように、本発明のマスクプランクにおける前記薄膜を、酸素を実質的に含まないエッティングガスを用いたドライエッティング処理によりパターニングして薄膜パターンを形成し、該薄膜パターンをマスクとして前記基板をエッティング加工するインプリント用テンプレートの製造方法を提供する。

【 0 0 3 9 】

本発明のマスクプランクにおける薄膜の保護層を構成する例えば酸素を高濃度で含有するクロム酸化物はフッ素系ガスエッティングに対して耐性を有していることが知られている。したがって、位相シフトマスクを作製する場合、酸素を 60 原子%以上含有させた酸化クロム層を含む薄膜を酸素を含まない塩素ガスを用いてドライエッティングすることにより薄膜パターンを形成し、この薄膜パターンをマスクとして、例えば MoS₂ N 膜等のフッ素系ドライエッティング可能なハーフトーン型位相シフター膜、石英基板等のフッ素系ドライエッティング可能な基板を加工することができる。

【 0 0 4 0 】

また、インプリント用テンプレートの製造においては、上記薄膜パターンをマスクとしてさらに石英基板等をドライエッティング加工する。この場合の薄膜パターンに遮光性が必要ないため、薄膜の厚みを薄くする方法でもある程度の精度の良い微細パターンが得られるが、薄膜パターンの寸法、精度はエッティングされる石英基板のパターン形状に直接影響するため、本発明による光学部材の製造方法を適用することが最も有効であることは明らかである。

また、タンタル、ハフニウム、ジルコニウムを主成分とする薄膜を酸素を含まない塩素系ガスでドライエッティングする場合には、ドライエッティング装置内の部品より発生する酸素を低減させる工夫が必要である。部品にはドライエッティング装置内壁のほか、基板ホルダー、さらにパターン形成中に露出した基板も含まれる。タンタル、ハフニウム、ジルコニウムを主成分とする薄膜をドライエッティングする際にエッティング装置内で酸素が発生すると、薄膜のドライエッティング速度が著しく低下するという問題が発生する。さらに、エッティング装置内の部品に石英が用いられていると、薄膜パターンの露出面やレジストパターンの側面にシリコンと酸素を含む堆積物が発生する場合がある。堆積物はエッティング中に発生する酸素量が増加すると顕在化する。

これを解決するには、エッティング装置の内部に酸素、および堆積物の原料となる物質が発生しにくい材質を用いる方法と、発生した酸素を消費する反応を付加する方法がある。エッティング加工を行うフォトマスクやインプリント用テンプレートの基板にガラスを用いた場合には、基板の露出面から酸素が発生するため、少なくとも酸素を消費する反応は付加した方が好ましい。具体的には、炭素を含む材料をエッティング時に供給することにより、エッティング装置内部の部品より発生した酸素を消費させる。炭素を含む材料を供給する方法は、エッティングガスに炭素を含むガスを添加する、エッティング時にフォトレジストを必ず残留させる、基板ホルダーに樹脂やカーボンを用いて同時にエッティングする、などの方法がある。

【発明の効果】

【 0 0 4 1 】

本発明によれば、露光用マスク等の製造において微細パターンを高いパターン精度で形成することができるマスクプランクを提供することができる。

また、本発明によれば、このマスクプランクを用いて高精度の微細パターンが形成された露光用マスクや、インプリント用テンプレートを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 4 2 】

以下、本発明を実施するための最良の形態を図面を参照しながら具体的に説明する。

(実施の形態 1)

本実施の形態は、Ar F エキシマレーザー露光用のバイナリマスクである。図 2 は本実施の形態にかかるバイナリマスクの製造工程を説明するための断面概略図である。

【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

50

本実施の形態に使用するマスクプランク 10 は、透光性基板 11 上に、転写パターンを形成するための薄膜として遮光性膜 12 と保護膜 13 の積層膜、及びレジスト膜 14 を順に有する構造のものである。このマスクプランク 10 を次のようにして作製した。

透光性基板 11 として、合成石英基板（大きさ $152\text{ mm} \times 152\text{ mm} \times \text{厚み } 6.35\text{ mm}$ ）をスパッタリング装置に導入し、タンタル（Ta）とハフニウム（Hf）の合金（タンタル：ハフニウム = 80 : 20 原子比）からなるターゲットをキセノンガスでスパッタリングし、合成石英基板上に 42 nm の厚みのタンタル - ハフニウム合金からなる遮光性膜 12 を成膜した。その後、大気放置を行わず、クロムターゲットをアルゴンと酸素の混合ガスでスパッタリングし、酸化クロム（クロム：酸素 = 35 : 65 原子比）の薄膜（保護膜）13 を 13 nm の厚みで成膜した。こうしてタンタル - ハフニウム合金膜（遮光性膜 12）と酸化クロム膜（保護膜 13）の積層膜を形成した合成石英基板をスパッタリング装置から取り出し、電子線描画用のレジスト膜 14（富士フィルムアーチ社製 CAR - FEP 171）を 180 nm の厚みに塗布し、図 2 (a) に示すマスクプランク 10 を得た。

【0044】

次に、電子線描画機を用いて、得られたマスクプランク 10 に $60\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ の幅を有するラインパターン、ドットパターン、ホールパターン等の複数のパターン、および後述する終点検出用の開口部を描画した後、レジスト膜 14 を現像して、図 2 (b) に示すようにレジストパターン 14a を形成したマスクプランクを得た。

【0045】

次に、このレジストパターン 14a を形成したマスクプランクを、ドライエッチング装置に導入し、酸素を含まない塩素ガスによるドライエッチングを行うことにより、図 2 (c) に示すようにタンタル - ハフニウム合金膜（遮光性膜 12）と酸化クロム膜（保護膜 13）の積層膜からなるパターン 15 を形成したフォトマスクを得た。この時のエッチング終点は、レジストパターン開口部の光学反射率を測定することで判別し、エッチング開始から開口部の反射率が石英基板と同等になるまでの時間（ジャストエッチング時間）に対し、30 パーセントの追加工エッチングを行った。ここでレジストの残膜厚を確認するために、上記と同様にして作製した評価用のフォトマスクを破断し、走査型電子顕微鏡によるパターン断面の観察を行ったところ、エッチング前に 180 nm であったレジストの厚みは約 80 nm に減少していた。また、パターン露出部 16 の石英基板はほとんどエッティングされていないことも断面観察により確認した。

【0046】

そして、残存するレジストパターン 14a を所定の酸洗浄により除去して、図 2 (d) に示すフォトマスク（ArF エキシマレーザー露光用のバイナリマスク）を得た。

得られたフォトマスクは、遮光性膜 12 と保護膜 13 の積層膜パターン 15 の断面形状も垂直形状となり良好であった。また、形成した積層膜パターン 15 の CD ロス（CD エラー）（設計線幅に対する実測線幅のずれ）は、 60 nm のラインパターンにおいて 5 nm と小さく、積層膜パターン 15 のパターン精度も良好であった。

なお、上記遮光性膜として、上記タンタル - ハフニウム合金の代わりに、タンタル - ポロン - 窒素合金を用いてもよい。

【0047】

（実施の形態 2）

本実施の形態は、EUV 露光用反射型マスクである。図 3 は本実施の形態にかかる反射型マスクの製造工程を説明するための断面概略図である。

本実施の形態に使用する反射型マスクプランク 20 は、基板 21 上に、露光光を反射する多層反射膜 22、該多層反射膜 22 上に形成されたシリコン膜 23 及びルテニウム - ニオブ合金膜 24、転写パターンを形成するための薄膜として露光光を吸収する（露光光の反射を防止する）吸収体膜 25 と保護膜 26 の積層膜、及びレジスト膜 27 を順に有する構造のものである。なお、上記ルテニウム - ニオブ合金膜 24 は、上記吸収体膜 25 と保護膜 26 の積層膜のパターニング及びパターン修正時の環境から多層反射膜 22 を保護する

10

20

30

40

50

ためのものである。

この反射型マスクプランク 20 を次のようにして作製した。

【0048】

基板 21 として低膨張ガラス基板（大きさ $152\text{ mm} \times 152\text{ mm} \times \text{厚み } 6.35\text{ mm}$ ）をスパッタリング装置に導入し、シリコン膜 22a とモリブデン膜 22b の積層膜を 1 周期とし、これを 40 周期積層した交互積層膜からなる多層反射膜 22 を成膜した。シリコン膜 22a とモリブデン膜 22b の厚みは、シリコン膜：モリブデン膜 = 4 nm : 3 nm になるよう調整した。続いて同じスパッタリング装置内で厚み 4 nm のシリコン膜 23 を成膜した。さらに別のスパッタリング装置にシリコン膜 23 まで成膜した基板を導入し、ルテニウム (Ru) とニオブ (Nb) の合金（ルテニウム：ニオブ = 80 : 20 原子比）からなるターゲットをアルゴンでスパッタリングし、厚み 2.5 nm のルテニウム - ニオブ合金膜 24 を成膜し、多層反射膜付き基板を作製した。
10

【0049】

続いて上記ルテニウム - ニオブ合金膜 24 上に、タンタル (Ta) とボロン (B) の合金（タンタル：ボロン = 80 : 20 原子比）からなるターゲットをキセノンと窒素の混合ガス（キセノン：窒素 = 20 sccm : 6 sccm）でスパッタリングし、67 nm の厚みのタンタル - ボロン - 窒素合金からなる吸収体膜 25 を成膜した。その後、大気放置を行わず、クロムターゲットをアルゴンと酸素の混合ガスでスパッタリングし、酸化クロム（クロム：酸素 = 35 : 65 原子比）の薄膜（保護膜）26 を 13 nm の厚みで成膜した。こうして、タンタル - ボロン - 窒素合金膜（吸収体膜 25）と酸化クロム膜（保護膜 26）の積層膜まで形成した基板をスパッタリング装置から取り出し、電子線描画用のレジスト膜 27（富士フィルムアーチ社製 CAR-FEP171）を 180 nm の厚さに塗布し、図 3 (a) に示す反射型マスクプランク 20 を得た。
20

【0050】

次に、電子線描画機を用いて、上記反射型マスクプランク 20 のレジスト膜 27 に 80 nm ~ 1000 nm の幅を有するラインパターン、ドットパターン、ホールパターン等の複数のパターン、および後述する終点検出用の開口部を描画した後、レジスト膜 27 を現像してレジストパターンを形成した。

【0051】

次に、このレジストパターンを形成したマスクプランクを、ドライエッチング装置に導入し、酸素を含まない塩素ガスによるドライエッチングを行うことにより、図 3 (b) に示すようにタンタル - ボロン - 窒素合金膜（吸収体膜 25）と酸化クロム膜（保護膜 26）の積層膜からなるパターン 28 を形成した反射型マスクを得た。この時のエッチング終点は、レジストパターン開口部の光学反射率を測定することで判別し、エッチング開始から開口部の反射率が前記ルテニウム - ニオブ合金膜 24 表面と同等になるまでの時間（ジャストエッチング時間）に対し、30 パーセントの追加工エッチングを行った。ここでレジストの残膜厚を確認するために、上記と同様にして作製した評価用の反射型マスクを破断し、走査型電子顕微鏡によるパターン断面の観察を行ったところ、エッチング前に 180 nm であったレジストの厚みは約 70 nm に減少していた。また、パターン露出部 29 のルテニウム - ニオブ合金膜 24 が残存していることも、組成分析や、断面観察により確認した。
30

【0052】

そして、残存するレジストパターンを所定の酸洗浄により除去して、図 3 (b) に示す EUV 露光用反射型マスクを得た。

得られた反射型マスクは、吸収体膜 25 と保護膜 26 の積層膜パターン 28 の断面形状も垂直形状となり良好であった。また、形成した積層膜パターン 28 の C D ロス (CD エラー)（設計線幅に対する実測線幅のずれ）は、80 nm のラインパターンにおいて 6 nm と小さく、積層膜パターン 28 のパターン精度も良好であった。
40

【0053】

（実施の形態 3）
50

本実施の形態は、ArFエキシマレーザー露光用の位相シフトマスクである。図4は本実施の形態にかかる位相シフトマスクの製造工程を説明するための断面概略図である。本実施の形態に使用するマスクプランクは、透光性基板31上に、転写パターンを形成するための薄膜として遮光性膜32と保護膜33の積層膜、及びレジスト膜を順に有する構造のものである。

【0054】

このマスクプランクは、実施の形態1と同様、以下のようにして作製される。透光性基板31として合成石英基板上に、タンタル(Ta)とハフニウム(Hf)の合金(タンタル:ハフニウム=80:20原子比)からなるターゲットをキセノンガスでスパッタリングし、42nmの厚みのタンタル-ハフニウム合金からなる遮光性膜32を成膜した後、クロムターゲットをアルゴンと酸素の混合ガスでスパッタリングし、酸化クロム(クロム:酸素=35:65原子比)の薄膜(保護膜)33を13nmの厚みで成膜した。こうしてタンタル-ハフニウム合金膜(遮光性膜32)と酸化クロム膜(保護膜33)の積層膜を形成した石英基板上に、電子線描画用のレジスト膜(富士フィルムアーチ社製CAR-FEP171)を180nmの厚みに塗布し、本実施の形態に使用するマスクプランクを得た。

【0055】

次に、電子線描画機を用いて、得られたマスクプランクに60nmの幅を含む複数のパターンおよび終点検出用の開口部を描画した後、レジスト膜を現像して、所定のレジストパターンを形成した。

次に、この形成したレジストパターンをマスクとして、酸素を含まない塩素ガスによるドライエッチングを行うことにより、タンタル-ハフニウム合金膜(遮光性膜32)と酸化クロム膜(保護膜33)の積層膜からなるパターン34を作製した(図4(a)参照)。

【0056】

次いで、再び電子線描画用レジスト膜(富士フィルムアーチ社製CAR-FEP171)を180nmの厚さに塗布し、電子線描画、現像により所定のレジストパターン35(図4(a))を形成した。続いて、上記レジストパターン35及び積層膜パターン34をマスクとして、フッ素系(CHF₃)ガスによる石英基板(基板31)のドライエッチングを行うことにより、図4(a)に示す石英パターン36を形成した。

【0057】

さらに、フッ化水素酸とフッ化アンモニウムの混合液(HF濃度1wt%、NH₄F濃度39.2wt%)にてウェットエッチングを行い、図4(b)に示す石英パターン37を形成した。この時、石英パターン37の深さは、ArFエキシマレーザー(波長193nm)の光の位相が180°反転するように調整した。

【0058】

そして、残存するレジストを所定の酸洗浄により除去し、図4(b)に示す構造の位相シフトマスクを得た。

得られた位相シフトマスクは、積層膜パターン34の断面形状が垂直形状となり良好であり、且つ積層膜パターン34のパターン精度も良好であったため、この積層膜パターン34をマスクとして形成された石英パターン36及び37についても寸法、精度の良好なパターンが得られた。

【0059】

(実施の形態4)

本実施の形態は、ArFエキシマレーザー露光用のハーフトーン型位相シフトマスクである。図5は本実施の形態にかかるハーフトーン型位相シフトマスクの製造工程を説明するための断面概略図である。

本実施の形態に使用するマスクプランクは、透光性基板41上に、ハーフトーン型位相シフター膜42、遮光性膜43と保護膜44の積層膜、及びレジスト膜を順に有する構造のものである。このマスクプランクは、以下のようにして作製される。

【0060】

10

20

20

30

40

50

透光性基板 4 1 として合成石英基板（大きさ $152\text{ mm} \times 152\text{ mm} \times \text{厚み } 6.35\text{ mm}$ ）をスパッタリング装置に導入し、モリブデンとシリコンの合金（モリブデン：シリコン = 10 : 90 原子比）からなるターゲットを窒素ガスでスパッタリングし、石英基板上に 67 nm の厚みのモリブデン - シリコン - 窒素（MoSiN）膜からなるハーフトーン型位相シフター膜 4 2 を成膜した。

続いて、この位相シフター膜 4 2 上に、タンタル（Ta）とハフニウム（Hf）の合金（タンタル：ハフニウム = 80 : 20 原子比）からなる 42 nm の厚みのタンタル - ハフニウム合金からなる遮光性膜 4 3 を成膜した後、酸化クロム（クロム：酸素 = 35 : 65 原子比）の薄膜（保護膜）4 4 を 13 nm の厚みで成膜した。次いで、電子線描画用のレジスト膜（富士フィルムアーチ社製 CAR-FEP171）を 180 nm の厚みに塗布し、本実施の形態に使用するマスクブランクを得た。
10

【0061】

次に、電子線描画機を用いて、得られたマスクブランクに 60 nm の幅を含む複数のパターンおよび終点検出用の開口部を描画した後、レジスト膜を現像して、所定のレジストパターンを形成した。実施の形態 1 と同様に、この形成したレジストパターンをマスクとして、酸素を含まない塩素ガスによるドライエッティングを行うことにより、タンタル - ハフニウム合金膜（遮光性膜 4 3）と酸化クロム膜（保護膜 4 4）の積層膜からなるパターン 4 5 を作製した（図 5（a）参照）。

【0062】

次に、得られた積層膜パターン 4 5 をマスクとして、フッ素系（CF₄）ガスを用いてドライエッティングすることにより、モリブデン - シリコン - 窒素膜（位相シフター膜 4 2）のパターン 4 2 a を形成した（図 5（b）参照）。この時モリブデン - シリコン - 窒素膜のパターン深さは、オーバーエッティングによる石英基板 4 1 の掘り込みも考慮した上で、ArF エキシマレーザー（波長 193 nm ）の光の位相が 180° より 3° 少ない 177° 反転するように、ブランク作製時の膜厚を設定してある。
20

【0063】

さらに塩素ガスを用いたドライエッティングにより、上記積層膜パターン 4 5 を除去し、図 5（c）に示す構造のハーフトーン型位相シフトマスクを得た。この時、露出した石英基板面 4 6 もわずかにエッティングされるため、位相シフター膜（モリブデン - シリコン - 窒素膜）のパターン深さは波長 193 nm の光の位相が 180° 反転する深さとなった。
30 得られたハーフトーン型位相シフトマスクは、積層膜パターン 4 5 の断面形状が垂直形状となり良好であり、且つ積層膜パターン 4 5 のパターン精度も良好であったため、この積層膜パターン 4 5 をマスクとして形成された位相シフター膜のパターン 4 2 a についても寸法、精度の良好なパターンが得られた。

【0064】

（実施の形態 5）

本実施の形態は、インプリント用テンプレートである。図 6 は本実施の形態にかかるテンプレート製造用のマスクブランク、図 7 はテンプレートの製造工程を説明するための断面概略図である。

本実施の形態に使用するマスクブランク 5 0 は、図 6 に示すように。透光性基板 5 1 上に、遮光性膜 5 2 と保護膜 5 3 の積層膜、及びレジスト膜 5 4 を順に有する構造のものである。このマスクブランク 5 0 は、以下のようにして作製される。
40

【0065】

透光性基板 5 1 として合成石英基板（大きさ $152\text{ mm} \times 152\text{ mm} \times \text{厚み } 6.35\text{ mm}$ ）をスパッタリング装置に導入し、タンタル（Ta）とハフニウム（Hf）の合金（タンタル：ハフニウム = 80 : 20 原子比）からなるターゲットをアルゴンガスでスパッタリングし、 10 nm の厚みのタンタル - ハフニウム合金からなる遮光性膜 5 2 を成膜した後、大気放置は行わず、クロムターゲットをアルゴンと酸素の混合ガスでスパッタリングし、酸化クロム（クロム：酸素 = 35 : 65 原子比）の薄膜（保護膜）5 3 を 5 nm の厚みで成膜した。こうしてタンタル - ハフニウム合金膜（遮光性膜 5 2）と酸化クロム膜（保
50

護膜 5 3) の積層膜を形成した石英基板上に、電子線描画用のレジスト膜 (日本ゼオン社製 Z E P - 5 2 0 0) 5 4 を 7 0 n m の厚みに塗布し、本実施の形態に使用するマスクブランク 5 0 を得た。

【 0 0 6 6 】

次に、電子線描画機を用いて、上記マスクブランク 5 0 のレジスト膜 5 4 に 3 0 n m の幅を持つ複数のパターン、および後述する終点検出用の開口部を描画した後、レジスト膜 5 4 を現像してレジストパターン 5 4 a を形成し、テンプレート用ブランクを得た。

【 0 0 6 7 】

次に、レジストパターン 5 4 a を形成したテンプレート用ブランクを、ドライエッチング装置に導入し、酸素を含まない塩素ガスエッチングを行うことにより、図 7 (a) に示すようにタンタル - ハフニウム合金膜 (遮光性膜 5 2) と酸化クロム膜 (保護膜 5 3) の積層膜からなるパターン 5 5 を形成した。この時のエッチング終点は、レジストパターン開口部の光学反射率を測定することで判別し、エッチング開始から開口部の反射率が石英基板と同等になるまでの時間 (ジャストエッチング時間) に対し、3 0 パーセントのオーバーエッチングを行った。ここでレジストの残膜厚を確認するために、上記と同様にして作製した評価用のブランクを破断し、走査型電子顕微鏡によるパターン断面の観察を行ったところ、エッチング前に 7 0 n m であったレジストの厚みは 3 0 n m に減少していた。また、積層膜パターン 5 5 の無いパターン露出部の石英基板はほとんどエッチングされていないことも同時に確認した。

【 0 0 6 8 】

次に、上述のタンタル - ハフニウム合金膜 (遮光性膜 5 2) と酸化クロム膜 (保護膜 5 3) の積層膜パターン 5 5 を形成したテンプレート用ブランクを、再びドライエッチング装置に導入し、フッ素系 (C H F₃) ガスを用いたドライエッチングを行うことにより、上記積層膜パターン 5 5 をマスクとして石英基板をエッチング加工して、図 7 (b) に示す石英パターン 5 6 を形成した。この時、石英パターン 5 6 の深さが 7 0 n m になるようエッチング時間を調整した。ここでパターンの断面形状を確認するため、上記と同様に作製した評価用のブランクを破断し、走査型電子顕微鏡によるパターン断面の観察を行ったところ、レジストパターンが消失し酸化クロムの表面が露出していた。酸化クロムの膜厚はエッチング前の 5 n m に対して、約 3 n m に減少していたが、タンタル - ハフニウム合金膜と酸化クロム膜の積層膜からなるパターン 5 5 の幅は石英基板のドライエッチング前と比較してほとんど変化していなかった。また、石英パターン 5 6 の幅が、上記積層膜パターン 5 5 の幅とほとんど同じであること、および石英パターン 5 6 の深さが均一であることも確認した。

【 0 0 6 9 】

次に、上記石英パターン 5 6 を形成したテンプレート用ブランク上にフォトレジスト (東京応化社製 i P 3 5 0 0) を 4 6 0 n m の厚さに塗布し、紫外光による露光と現像を行い、図 7 (c) に示す台座構造用のレジストパターン 5 7 を形成した。

【 0 0 7 0 】

次に、上記レジストパターン 5 7 を形成したテンプレート用ブランクについて、フッ化水素酸とフッ化アンモニウムの混合液 (H F 濃度 4 . 6 w t %, N H₄ F 濃度 3 6 . 4 w t %) にてウェットエッチングを行い、さらに所定の酸洗浄によりレジストを除去することで、図 7 (d) に示すように深さが例えば 1 5 μ m 程度の台座構造 5 8 を作製した。さらに塩素ガスを用いたドライエッチングにより前記積層膜パターン 5 5 を除去し、図 7 (e) に示す構造のインプリント用テンプレートを得た。

得られたインプリント用テンプレートは、積層膜パターン 5 5 の断面形状が垂直形状となり良好であり、且つ積層膜パターン 5 5 のパターン精度も良好であったため、この積層膜パターン 5 5 をマスクとして形成された石英パターン 5 6 についても寸法、精度の良好なパターンが得られた。

なお、実施の形態 5 において、上記遮光性膜 5 2 を設けず、保護膜 5 3 のみ設けるようにしてもよい。この場合、保護膜の酸化クロム中の酸素が 6 0 原子 % 以上であると、導電性

10

20

30

40

50

が低下して、描画時にチャージアップが生じるおそれがあるので、これを防止するために、レジスト膜の上に導電性膜を形成するのが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図1】酸化クロム膜中の酸素濃度とエッチング速度との関係を示す図である。

【図2】本発明の実施の形態1にかかるバイナリマスクの製造工程を説明するための断面概略図である。

【図3】本発明の実施の形態2にかかるEUV露光用反射型マスクを説明するための断面概略図である。

【図4】本発明の実施の形態3にかかる位相シフトマスクを説明するための断面概略図である。 10

【図5】本発明の実施の形態4にかかるハーフトーン型位相シフトマスクの製造工程を説明するための断面概略図である。

【図6】本発明の実施の形態5にかかるインプリント用テンプレート製造用マスクブランクの断面概略図である。

【図7】本発明の実施の形態5にかかるインプリント用テンプレートの製造工程を説明するための断面概略図である。

【符号の説明】

【0072】

10, 20, 50 マスクブランク

20

11, 21, 31, 41, 51 基板

12 遮光性膜

13 保護膜

14, 27, 54 レジスト膜

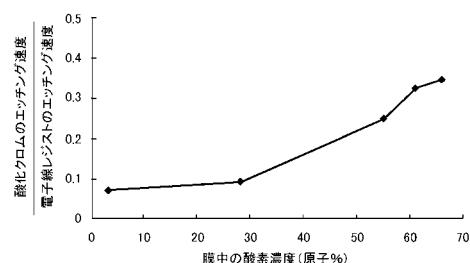
15, 28, 34, 45, 55 積層膜パターン

22 多層反射膜

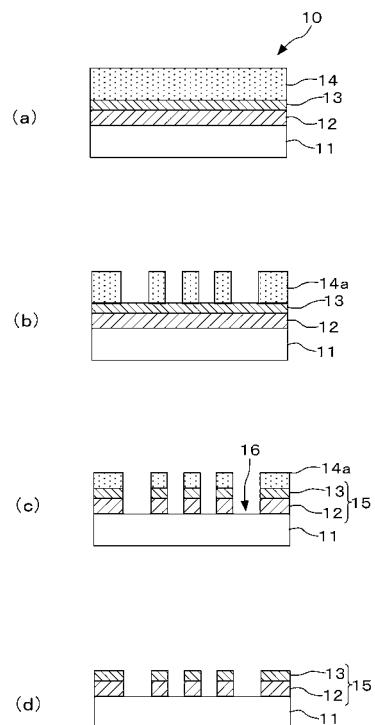
25 吸収体膜

42 ハーフトーン型位相シフター膜

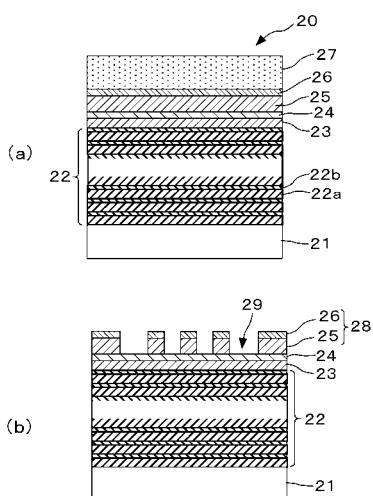
【図1】



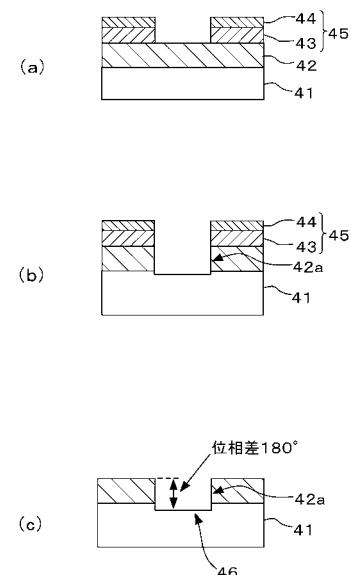
【図2】



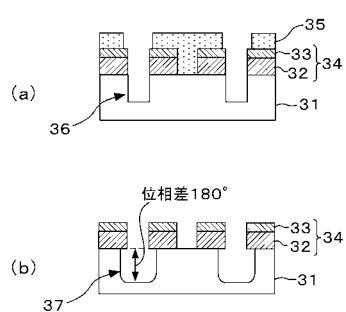
【図3】



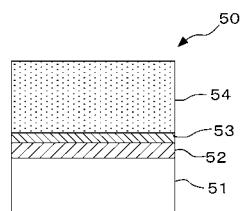
【図5】



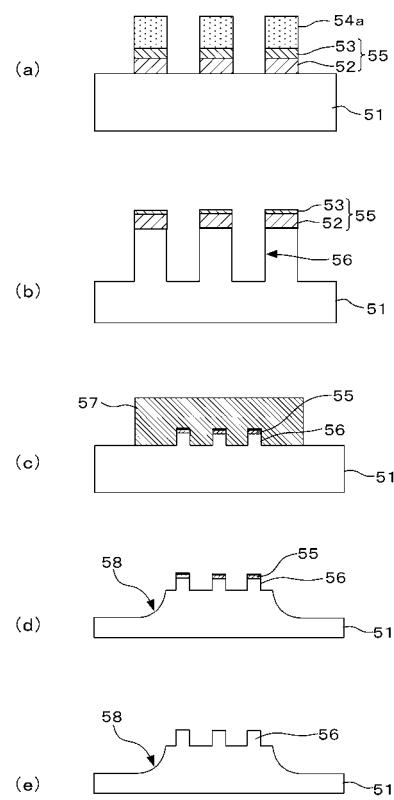
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-312043(JP,A)
特開2006-048033(JP,A)
特開2003-248292(JP,A)
特開2004-006798(JP,A)
特開2006-203183(JP,A)
特開2005-268750(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/027
G03F 7/20
G03F 1/00~1/86