

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4941684号
(P4941684)

(45) 発行日 平成24年5月30日(2012.5.30)

(24) 登録日 平成24年3月9日(2012.3.9)

(51) Int. Cl.		F I	
G03F	1/68 (2012.01)	G03F	1/08 A
G03F	7/11 (2006.01)	G03F	7/11 503
G03F	7/40 (2006.01)	G03F	7/40 521
H01L	21/3065 (2006.01)	H01L	21/302 105A

請求項の数 3 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2009-78642 (P2009-78642)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成21年3月27日 (2009.3.27)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2010-230986 (P2010-230986A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成22年10月14日 (2010.10.14)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成23年2月22日 (2011.2.22)		弁理士 小島 隆司
前置審査		(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
		(72) 発明者	渡邊 聡
			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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトマスクブランク及びその加工方法

(57) 【特許請求の範囲】

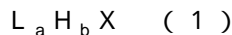
【請求項1】

透明基板の上に1又は2以上の層で構成された膜が形成され、該膜の最表層がクロム系材料からなり、更に、該最表層上に該最表層の塩素系ドライエッチング用のエッチングマスク膜が設けられたフォトマスクブランクであって、

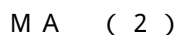
上記エッチングマスク膜が、

(A) 加水分解性シラン化合物の加水分解・縮合物、

(B) 下記一般式(1)又は(2)



(式中、Lはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム又はセシウム、Xは水酸基、又は炭素数1~30の1価又は2価以上の有機酸基であり、aは1以上の整数、bは0又は1以上の整数で、a+bは水酸基又は有機酸基の価数である。)



(式中、Mは三級スルホニウム、二級ヨードニウム又は四級アンモニウムであり、Aは非求核性対イオンである。)

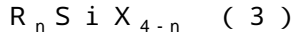
で表される化合物、及び

(C) 有機溶剤

を含む酸化ケイ素系材料膜形成用組成物を用いて成膜した膜厚1~5nmの酸化ケイ素系材料膜であることを特徴とするフォトマスクブランク。

【請求項2】

上記加水分解性シラン化合物が、下記一般式(3)



(式中、Rは水素原子又は炭素数1～12の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基であり、Xは炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、又は炭素数2～5のアルキルカルボニルオキシ基である。また、nは0又は1である。)

で示される化合物をケイ素基準で70%以上含有する加水分解性シラン化合物の単体又は2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1記載のフォトマスクブランク。

【請求項3】

請求項1又は2記載のフォトマスクブランク上にレジストパターンを形成する工程、レジストパターンをフッ素系ドライエッチングによって上記エッチングマスク膜にパターンを転写する工程、及び

10

該パターン転写されたエッチングマスク膜パターンを用いて、塩素系ドライエッチングによりクロム系材料の最表層にパターンを転写する工程

を含むことを特徴とするフォトマスクブランクの加工方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フォトマスクを作製するためのフォトマスクブランクに関し、特に、基板上に成膜された薄膜をエッチング加工する際のハードマスク膜、及びそれを用いたフォトマスクブランクの加工方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、半導体加工においては、特に大規模集積回路の高集積化により、回路パターンの微細化がますます必要になってきており、回路を構成する配線パターンの細線化や、セルを構成する層間の配線のためのコンタクトホールパターンの微細化技術への要求がますます高まってきている。そのため、これら配線パターンやコンタクトホールパターンを形成する光リソグラフィーで用いられる、回路パターンが書き込まれたフォトマスクの製造においても、上記微細化に伴い、より微細かつ正確に回路パターンを書き込むことができる技術が求められている。

【0003】

30

より精度の高いフォトマスクパターンをフォトマスク基板上に形成するためには、まず、フォトマスクブランク上に高精度のレジストパターンを形成することが必要になる。実際の半導体基板を加工する際の光リソグラフィーは縮小投影を行うため、フォトマスクパターンは実際に必要なパターンサイズの4倍程度の大きさであるが、それだけ精度が緩くなるというわけではなく、むしろ、原版であるフォトマスクには露光後のパターン精度に求められるものよりも高い精度が求められる。

【0004】

更に、既に現在行われているリソグラフィーでは、描画しようとしている回路パターンは、使用する光の波長をかなり下回るサイズになっており、回路の形状をそのまま4倍にしたフォトマスクパターンを使用すると、実際の光リソグラフィーを行う際に生じる光の干渉等の影響で、レジスト膜にフォトマスクパターンどおりの形状は転写されない。そこでこれらの影響を減じるため、フォトマスクパターンは、実際の回路パターンより複雑な形状(いわゆるOPC: Optical Proximity effect Correction(光学近接効果補正)などを適用した形状)に加工する必要がある場合もある。そのため、フォトマスクパターンを得るためのリソグラフィー技術においても、現在、更に高精度な加工方法が求められている。リソグラフィー性能については限界解像度で表現されることがあるが、この解像限界としては、フォトマスクを使用した半導体加工工程で使用される光リソグラフィーに必要な解像限界と同等程度、又はそれ以上の限界解像精度がフォトマスク加工工程のリソグラフィー技術に求められている。

40

【0005】

50

フォトマスクパターンの形成においては、通常、透明基板上に遮光膜を有するフォトマスクブランク上にフォトレジスト膜を形成し、電子線によるパターンの描画を行い、現像を経てレジストパターンを得、そして、得られたレジストパターンをエッチングマスクとして、遮光膜をエッチングして遮光パターンへと加工するが、遮光パターンを微細化する場合にレジスト膜の膜厚を微細化前と同じように維持したままで加工しようとする、パターンに対する膜厚の比、いわゆるアスペクト比が大きくなって、レジストのパターン形状が劣化してパターン転写がうまく行かなくなったり、場合によってはレジストパターンが倒れや剥れを起こしたりしてしまう。そのため、微細化に伴いレジスト膜厚を薄くする必要はある。

【 0 0 0 6 】

一方、レジストをエッチングマスクとしてエッチングを行う遮光膜材料については、これまで多くのものが提案されてきたが、エッチングに対する知見が多く、標準加工工程として確立されていることから、実用上、常にクロム化合物膜が用いられてきた。しかし、目的とするパターンの最少線幅が45nmとなるような露光に使用するためのマスクを製造するためには、上記のような理由で薄膜化されたレジストで直接クロム系材料による遮光膜をエッチング加工する方法では十分な加工精度が確保できなくなりつつある。

【 0 0 0 7 】

薄膜化されたレジストによって金属系材料膜をドライエッチングする方法としては、該金属系材料膜のドライエッチング条件に耐性があり、比較的レジスト膜にダメージを与えない条件でドライエッチング可能な膜をエッチングマスク膜として使用する方法が知られている。その一つとして、例えばケイ素系材料による遮光膜を薄膜のレジストでドライエッチング加工するために、エッチングマスクとして十分な程度の薄いクロム系材料の膜をエッチングマスク膜として使用することによって得られるマスクパターンの高精度化ができることが特開2007-241060号公報(特許文献1)に開示されている。また、同様に、クロム遮光膜に対するエッチングマスクとしてはケイ素系材料膜が使用できることが特開2006-146152号公報(特許文献2)に開示されている。

【 0 0 0 8 】

一方、ケイ素系材料の膜をクロム系材料膜に対するエッチングマスク膜として使用する場合、上述のようなスパッタリングによって成膜した膜ではなく、塗布型の酸化ケイ素系膜、いわゆるSOG膜を用いる方法についても検討されている(特許文献3:特開2008-26500号公報)。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開2007-241060号公報

【 特許文献 2 】 特開2006-146152号公報

【 特許文献 3 】 特開2008-26500号公報

【 特許文献 4 】 特開2007-302873号公報

【 特許文献 5 】 特開2008-19423号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

SOG膜は、回転塗布とその後の加熱工程によって容易に平坦性の高い膜が得られるため、スパッタリングによる成膜に比較して非常に高効率でエッチングマスク膜を設けることができる。しかし、特開2008-26500号公報(特許文献3)に記載されているような極めて一般的な酸化ケイ素系高分子化合物の膜を加熱してSOG膜とした場合には、スパッタリングによって得られる膜に比較してレジストパターンをフッ素系ドライエッチングで転写する工程は非常にスムーズにいくものの、塩素系のドライエッチング条件でエッチングをした場合、エッチング耐性が不十分なため、薄膜にした場合には十分な精度がでず、端部に不定形状の乱れ(ラインエッジラフネス:以下LERと略記する)が大き

10

20

30

40

50

くなる。また、膜厚を大きくしてしまった場合には、剥離時に残渣の問題を生じる危険が高くなる。このため、これまでに使用されたS O G膜によるエッチングマスク膜を用いるマスク加工では、期待される十分な精度が得られなかった。

【0011】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、塩素系ドライエッチングにより高いエッチング耐性をもち、薄膜で高精度の加工を可能とする塗布型の酸化ケイ素系膜をもつフォトマスクブランク、及びそれを用いたフォトマスクブランクの加工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】

【0012】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討し、薄膜でも十分なエッチング耐性が得られるS O G膜材料について種々検討を行ったところ、S O G膜中のSi-O-Si架橋促進剤が加えられたS O G膜形成用組成物を用いて得たS O G膜であれば、膜厚が1~10nmのものでも、塩素系ドライエッチング条件に対して十分なエッチング耐性が得られ、剥離時にも問題を生じないことを見出し、本発明をなすに至った。

【0013】

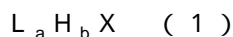
従って、本発明は、以下のフォトマスクブランク及びその加工方法を提供する。

請求項1：

透明基板上に1又は2以上の層で構成された膜が形成され、該膜の最表層がクロム系材料からなり、更に、該最表層上に該最表層の塩素系ドライエッチング用のエッチングマスク膜が設けられたフォトマスクブランクであって、
上記エッチングマスク膜が、

(A) 加水分解性シラン化合物の加水分解・縮合物、

(B) 下記一般式(1)又は(2)



(式中、Lはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム又はセシウム、Xは水酸基、又は炭素数1~30の1価又は2価以上の有機酸基であり、aは1以上の整数、bは0又は1以上の整数で、a+bは水酸基又は有機酸基の価数である。)



(式中、Mは三級スルホニウム、二級ヨードニウム又は四級アンモニウムであり、Aは非

求核性対イオンである。)

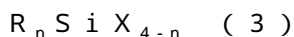
で表される化合物、及び

(C) 有機溶剤

を含む酸化ケイ素系材料膜形成用組成物を用いて成膜した膜厚1~5nmの酸化ケイ素系材料膜であることを特徴とするフォトマスクブランク。

請求項2：

上記加水分解性シラン化合物が、下記一般式(3)



(式中、Rは水素原子又は炭素数1~12の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基であり、Xは炭素数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子、又は炭素数2~5のアルキルカルボニルオキシ基である。また、nは0又は1である。)

で示される化合物をケイ素基準で70%以上含有する加水分解性シラン化合物の単体又は2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1記載のフォトマスクブランク。

請求項3：

請求項1又は2記載のフォトマスクブランク上にレジストパターンを形成する工程、レジストパターンをフッ素系ドライエッチングによって上記エッチングマスク膜にパターンを転写する工程、及び

該パターン転写されたエッチングマスク膜パターンを用いて、塩素系ドライエッチングによりクロム系材料の最表層にパターンを転写する工程

を含むことを特徴とするフォトマスクブランクの加工方法。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0014】

本発明のフォトマスクブランクのエッチングマスク膜は、塩素系ドライエッチングに対して高いエッチング耐性を持ち、このエッチングマスク膜を用いてフォトマスクブランクを加工することにより、塩素系ドライエッチングであっても、薄いエッチングマスク膜で高精度の加工が可能である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

フォトマスクブランクの加工におけるスパッタ法によって成膜されたモリブデンシリサイド系材料膜やクロム系材料膜へのレジストパターン転写では、レジスト膜と被加工膜とのエッチング選択比が十分には高くなく、更に、微細化の進展によるレジスト膜の薄膜化によって、加工精度をどのように確保するかは重要な命題になってきている。

【0016】

高精度のパターン形成を行うための方法として、フォトマスクの製造の際、ハードマスク技術を使用する方法は、かなり以前から取り入れられてきている。例えば、モリブデンシリサイド系化合物によるハーフトーン位相シフト膜の加工では、レジストパターンを一旦ハーフトーン位相シフト膜上に成膜された、クロム系材料による遮光膜にパターン転写し、それをハーフトーン位相シフト膜に転写する方法が行われている。また、近年の微細化に対応するため、遮光膜そのものを加工する場合にも、ハードマスクを使用する方法が提案されている。

【0017】

SOG膜は、SOG膜形成用塗布液を基板に塗布し、それを焼結するだけで、比較的厚いものでも高い平坦性をもった酸化ケイ素系膜が得られることから、製造工程上、非常に有利なハードマスク膜として半導体装置の加工で用いられてきている。また、フォトマスクの加工においても、クロム系材料膜を加工する場合のエッチングマスク膜として、SOG膜を使用することが提案されている（特許文献3：特開2008-26500号公報）。

【0018】

ところが、一般的なSOG膜をエッチングマスク膜として実際にクロム系材料の加工に用いると、クロム系材料をエッチングするための塩素系ドライエッチング条件に対して必ずしも十分なエッチング耐性をもっておらず、転写パターンのLERが大きくなってしまふことが確認された。このエッチング耐性の問題は、基本的にはエッチングマスク膜の膜厚を大きくとってやることで解決できるが、膜厚を十分に大きくとると、不用部の膜を除去する際に、残渣を生じる危険性が高くなり、パターン転写後に除去されなければならない膜材料が残る、いわゆる黒欠陥が増加してしまうことが判明した。

【0019】

本発明に用いる酸化ケイ素材料膜形成用組成物（SOG膜形成用組成物）は、

(A) 加水分解性シラン化合物の加水分解・縮合物、

(B) 下記一般式(1)又は(2)



(式中、Lはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム又はセシウム、Xは水酸基、又は炭素数1～30の1価又は2価以上の有機酸基であり、aは1以上の整数、bは0又は1以上の整数で、a+bは水酸基又は有機酸基の価数である。)



(式中、Mは三級スルホニウム、二級ヨードニウム又は四級アンモニウムであり、Aは非求核性対イオンである。)

で表される化合物、及び

(C) 有機溶剤を含む。

【0020】

10

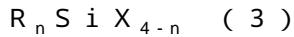
20

30

40

50

SOG膜用として使用することができる加水分解性シラン化合物の加水分解・縮合物は種々のものが知られており、本発明の組成物においても基本的には種々のものが使用可能であるが、好ましくは下記一般式(3)



(式中、Rは水素原子又は炭素数1～12の置換基を含んでいてもよい脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基であり、Xは炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、又は炭素数2～5のアルキルカルボニルオキシ基である。また、nは0又は1である。)

で示される化合物を含有する加水分解性シラン化合物の加水分解・縮合物が使用される。

【0021】

上記一般式(3)中、Xは加水分解性基であり、加水分解反応によってシラノール基となり、更に縮合反応を起こす。Xは炭素数1～4のアルコキシ基、塩素原子等のハロゲン原子、又は炭素数2～5のアルキルカルボニルオキシ基から選ばれる。特に、炭素数1～4のアルコキシ基をもつものは容易に入手でき、ハロゲンに比べて清浄な生成物が得られることから好ましく用いられる。アルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基や、構造異性体を含むプロポキシ基やブトキシ基を挙げることができる。また、炭素数2～5のアルキルカルボニルオキシ基としては、アセトキシ基やアルキル部の構造異性体を含むプロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、ペンチリルオキシ基等が挙げられる。

【0022】

上記一般式(3)中、Rは水素原子又は炭素数1～12の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基であるが、脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基を挙げることができ、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、更に、芳香族基が置換したアルキル基でもよい。また、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基は置換基を有していてもよく、これらの基の水素原子の1又は2以上が置換された基でもよい。更に、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基の炭素原子間に、-O-、-CO-、-OCO-、-COO-、-OCOO-が介在された基とすることもできる。

【0023】

Rの具体例としては、特開2007-302873号公報(特許文献4)、特開2008-19423号公報(特許文献5)に数多くが例示されており、それらはいずれも用いることができるが、なかでも水素原子、脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、構造異性体を含むn-プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、芳香族炭化水素基としてフェニル基を好ましく挙げることができる。上記水素原子の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、エポキシ基、エステル基、ヒドロキシ基やラクトン環を含む置換基を好ましい例として挙げることができる。

【0024】

上記一般式(3)で表わされる加水分解性シラン化合物は、単体で用いても、2種以上の複数種の混合物として用いてもよい。特に、得られるSOG膜のエッチング耐性を高いものとすると共に、安価に高性能で安定した品質のものを得るという観点から上記一般式(3)で表わされる加水分解性シラン化合物の含有量をケイ素基準で70モル%以上とすることが好ましい。

【0025】

また、上記一般式(3)で表わされる加水分解性シラン化合物の他、上記一般式(3)においてnが2である2価の加水分解性シラン化合物や、微量であれば1価の加水分解性シラン化合物を用いることもできるが、これらのものは得られるSOG膜のエッチング耐性を低下させる傾向があり、ケイ素基準で30モル%以下であることが好ましい。また、特開2007-302873号公報(特許文献4)、特開2008-19423号公報(特許文献5)に記載されているような、複数のケイ素原子を含有する加水分解性シランも用いることもできる。

【0026】

10

20

30

40

50

上述の加水分解性シラン化合物を、特開2007-302873号公報(特許文献4)、特開2008-19423号公報(特許文献5)などに記載された公知の方法に従い、酸又はアルカリを触媒として加水分解・縮合することにより縮合物が得られる。より高いエッチング耐性を得るためには、酸を触媒として用いたものを主成分、即ち、酸を触媒として縮合したもののみを使用か、アルカリを触媒として縮合したものを混合する場合にも酸で縮合したものが、アルカリを触媒として縮合したものよりも高い質量比で含まれるように混合して使用することが好ましい。

【0027】

上記酸触媒による加水分解縮合に好ましく使用される酸触媒としては、フッ酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸を挙げることができる。触媒の使用量は、ケイ素モノマー1モルに対して 10^{-6} モル~10モル、好ましくは 10^{-5} モル~5モル、より好ましくは 10^{-4} モル~1モルである。

10

【0028】

また、上記加水分解性シラン化合物から加水分解縮合により縮合物を得るために使用する水の量は、加水分解性シラン化合物に結合している加水分解性置換基1モル当たり0.01~100モル、より好ましくは0.05~50モル、更に好ましくは0.1~30モルを添加することが好ましい。100モルを超える添加は、反応に使用する装置が過大になるだけで不経済である。

【0029】

20

加水分解の操作方法として具体的には、まず、触媒水溶液にモノマーを添加して加水分解縮合反応を開始させる。このとき、触媒水溶液に有機溶剤を加えてもよいし、モノマーを有機溶剤で希釈しておいてもよいし、両方行ってもよい。反応温度は0~100、好ましくは5~80である。モノマーの滴下時に5~80に温度を保ち、その後20~80で熟成させる方法が好ましい。

【0030】

触媒水溶液に加えることのできる、又は加水分解性シラン化合物を希釈することのできる有機溶剤としては、種々の公知のものを使用できるが、なかでも好ましいものは水溶性のものである。例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル等の多価アルコール縮合物誘導体、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。この中で特に好ましいのは、沸点が100以下のものである。なお、有機溶剤の使用量は、モノマー1モルに対して0~1,000ml、特に0~500mlが好ましい。有機溶剤の使用量が多いと反応容器が過大となり不経済である。

30

【0031】

その後、必要であれば触媒の中和反応を行い、加水分解縮合反応で生成したアルコールを減圧除去し、反応混合物水溶液を得る。このとき、中和に使用することのできるアルカリ性物質の量は、触媒で使用された酸に対して0.1~2当量が好ましい。このアルカリ性物質は水中でアルカリ性を示すものであれば、任意の物質でよい。

40

【0032】

得られた縮合物は、公知の方法による触媒の除去(例えば、特開2007-302873号公報(特許文献4)、特開2008-19423号公報(特許文献5)に記載された分液による洗浄)等の精製を行ってもよく、一般的には縮合物を単体で取りだすことなく、反応で生じたアルコール等を減圧除去すると同時に塗布用溶剤組成に交換することで塗布用組成物とされる。

【0033】

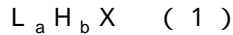
溶剤交換を行う際、ケイ素含有化合物が不安定になる場合があり、安定剤を加えてもよ

50

い。安定剤は、炭素数が1～30の1価又は2価以上の有機酸を好ましく用いることができ、特に好ましい安定剤として、シュウ酸、マレイン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、クエン酸等を挙げることができる。また、安定性を保つため、2種類以上の酸を混合して使用してもよい。添加量は組成物に含まれるケイ素含有化合物100質量部に対して0.001～25質量部、好ましくは0.01～15質量部、より好ましくは0.1～5質量部である。

【0034】

本発明で使用する酸化ケイ素系材料膜形成用組成物は、(B)成分として、下記一般式(1)



(式中、Lはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム又はセシウム、Xは水酸基、又は炭素数1～30の1価又は2価以上の有機酸基であり、aは1以上の整数、bは0又は1以上の整数で、a+bは水酸基又は有機酸基の価数である。)

及び下記一般式(2)



(式中、Mは三級スルホニウム、二級ヨードニウム又は四級アンモニウムであり、Aは非求核性対イオンである。)

で表わされる化合物から選ばれる架橋促進剤が1以上添加されることによって、塩素系のドライエッチングに対し、薄膜でも十分なエッチング耐性が実現される。

【0035】

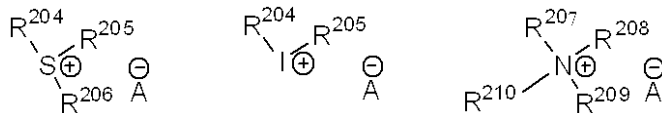
上記一般式(1)で示される化合物としては、アルカリ金属水酸塩、アルカリ金属有機酸塩を例示できる。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムの水酸塩、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、ブタン酸塩、ペンタン酸塩、ヘキサン酸塩、ヘプタン酸塩、オクタン酸塩、ノナン酸塩、デカン酸塩、オレイン酸塩、ステアリン酸塩、リノール酸塩、リノレン酸塩、安息香酸塩、フタル酸塩、イソフタル酸塩、テレフタル酸塩、サリチル酸塩、トリフルオロ酢酸塩、モノクロロ酢酸塩、ジクロロ酢酸塩、トリクロロ酢酸塩等の1価の塩、1価又は2価のシュウ酸塩、マロン酸塩、メチルマロン酸塩、エチルマロン酸塩、プロピルマロン酸塩、ブチルマロン酸塩、ジメチルマロン酸塩、ジエチルマロン酸塩、コハク酸塩、メチルコハク酸塩、グルタル酸塩、アジピン酸塩、イタコン酸塩、マレイン酸塩、フマル酸塩、シトラコン酸塩、クエン酸塩、炭酸塩等が挙げられる。

【0036】

上記一般式(2)で示される化合物としては、下記式(Q-1)、(Q-2)又は(Q-3)で示されるスルホニウム化合物、ヨードニウム化合物、アンモニウム化合物を挙げることができる。

【0037】

【化1】



(Q-1)

(Q-2)

(Q-3)

(式中、 R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} はそれぞれ炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数6～20の置換又は非置換のアリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、 R^{205} と R^{206} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{205} 、 R^{206} はそれぞれ炭素数1～6のアルキレン基を示す。A⁻は非求核性対イオンを表す。 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 、 R^{210} は、 R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} と同様であるが、水素原子

10

20

30

40

50

であってもよい。R²⁰⁷とR²⁰⁸、R²⁰⁷とR²⁰⁸とR²⁰⁹とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、R²⁰⁷とR²⁰⁸及びR²⁰⁷とR²⁰⁸とR²⁰⁹は炭素数3～10のアルキレン基を示す。)

【0038】

上記R²⁰⁴、R²⁰⁵、R²⁰⁶、R²⁰⁷、R²⁰⁸、R²⁰⁹、R²¹⁰は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリーロキシアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。A⁻の非求核性対イオンとしては水酸イオン、ギ酸イオン、酢酸イオン、硝酸イオン、プロピオン酸イオン、ブタン酸イオン、ペンタン酸イオン、ヘキサノ酸イオン、ヘプタン酸イオン、オクタン酸イオン、ノナン酸イオン、デカン酸イオン、オレイン酸イオン、ステアリン酸イオン、リノール酸イオン、リノレン酸イオン、安息香酸イオン、フタル酸イオン、イソフタル酸イオン、テレフタル酸イオン、サリチル酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、モノクロロ酢酸イオン、ジクロロ酢酸イオン、トリクロロ酢酸イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭素化物イオン、ヨウ素化物イオン等の1価のイオン、1価又は2価のシュウ酸イオン、マロン酸イオン、メチルマロン酸イオン、エチルマロン酸イオン、プロピルマロン酸イオン、ブチルマロン酸イオン、ジメチルマロン酸イオン、ジエチルマロン酸イオン、コハク酸イオン、メチルコハク酸イオン、グルタル酸イオン、アジピン酸イオン、イタコン酸イオン、マレイン酸イオン、フマル酸イオン、シトラコン酸イオン、クエン酸イオン、炭酸イオン等が挙げられる。

【0039】

なお、上記架橋促進剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。酸化ケイ素系材料膜形成用組成物中の(B)の架橋促進剤の添加量は、(A)成分100質量部に対して、好ましくは0.01～50質量部、より好ましくは0.1～40質量部である。

【0040】

本発明に使用する酸化ケイ素系材料膜形成用組成物の塗布溶剤として使用される(C)成分である有機溶剤は、上述のケイ素含有化合物の製造時に使用した有機溶剤をそのまま用いることが好ましく、特にエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のモノアルキルエーテル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等のモノアルキルエーテルを使用することが好ましい。具体的には、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール

10

20

30

40

50

モノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテルから選ばれる有機溶剤が好ましく、必要に応じて追加希釈にも用いることができる。

【0041】

更に上記溶剤の他、水など公知の安定化溶剤成分を加えることができるが、152mm（6インチ）角のフォトマスクブランクにおいて、1～10nm膜厚の酸化ケイ素系材料層を成膜するためには、水を含む全溶剤の使用量は、（A）成分100質量部に対して1,000～250,000質量部、特に10,000～200,000質量部が好適である。

【0042】

更に、上記酸化ケイ素系材料膜形成用組成物を安定して保管して使用できるようにするためには、安定化剤を添加しておくことが好ましい。安定化剤としては、炭素数が1～30の1価又は2価以上の有機酸を挙げることができる。このとき添加する酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、トリフルオロ酢酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、プロピルマロン酸、ブチルマロン酸、ジメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クエン酸等を例示することができる。特にシュウ酸、マレイン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、クエン酸等が好ましい。また、安定性を保つため、2種類以上の酸を混合して使用してもよい。添加量は組成物に含まれる（A）成分100質量部に対して0.001～25質量部、好ましくは0.01～15質量部、より好ましくは0.1～5質量部である。また、上記有機酸を、組成物のpHが、好ましくは0 pH 7、より好ましくは0.3 pH 6.5、更に好ましくは0.5 pH 6となるように配合することも好ましい。

【0043】

上述のように調製された酸化ケイ素系材料膜形成用組成物をスピンコート法等の公知の方法で塗布成膜し、加熱処理を行うことによって、本発明の1～10nmの膜厚を有する酸化ケイ素系材料膜をエッチングマスク膜としてもつフォトマスクブランクが得られる。

【0044】

上記成膜では、塗布後、加熱することによって、十分な密度のSi-O-Si架橋を形成させるものであるが、このときの加熱条件としては100～400の温度範囲内で、60～1,200秒の時間範囲内が好ましく用いられる。本発明で用いる酸化ケイ素系材料膜形成用組成物は、上述した（B）成分の架橋促進剤が配合されるため、フォトマスクブランクが有する光学膜等の、エッチングマスク膜の下方に形成された膜に悪影響をほとんど与えない300以下の温度で加熱した場合にも、十分な架橋密度が得られ、塩素系ドライエッチング条件に対する高いエッチング耐性を得ることができる。

【0045】

なお、上記操作で得られる膜厚を1nm以上とすることで、例えば100nm程度の膜厚のクロム系材料の層を、酸素を含有する塩素系ドライエッチングで加工した場合にも、LERの増大を招かないエッチング耐性が得られる。また、10nm以下とすることにより、膜をドライエッチングによって剥離した場合にも、残渣による黒欠陥の発生を防止できる。

【0046】

本発明のフォトマスクブランクは、石英基板等の透明基板上に、1又は2以上の層で構成された膜が形成され、該膜の最表層がクロム系材料からなる。そして、この最表層上に、酸化ケイ素系材料膜であるドライエッチング用のエッチングマスク膜が設けられている。

【0047】

10

20

30

40

50

上述の酸化ケイ素系材料膜を形成する最表層は、クロム系材料、即ち、クロム金属又はクロム化合物の膜である。このクロム系化合物膜は、遮光膜でもよく、また、遷移金属を含有してもよいケイ素系化合物膜を加工するためのエッチングマスク膜でもよい。いずれの場合にも、酸化ケイ素系材料膜は、クロム系化合物膜に対するドライエッチングにおけるエッチングマスク膜としては同じであるため、以下では、遮光膜の例を挙げて説明する。

【0048】

本発明のフォトマスクブランクとして、クロム系材料による遮光膜をもつフォトマスクブランクは、バイナリマスク用フォトマスクブランクでもよく、位相シフトマスク用ブランクでもよい。バイナリマスク用フォトマスクブランクの場合、遮光膜としてクロム系材料による反射防止層と遮光層をもつものでもよく、表層側の反射防止膜全部又は表層側の反射防止膜の更に表層側のみがクロム系材料で、残りの部分は、例えば遷移金属を含有してもよいケイ素系化合物材料からなるものであってもよい。また、位相シフトマスク用フォトマスクブランクの場合、位相シフト膜上にクロム系遮光膜を有する位相シフトマスク用フォトマスクブランクを対象とすることができる。

10

【0049】

上述の最表層にクロム系材料をもつフォトマスクブランクは、特開2008-26500号公報(特許文献3)、特開2007-302873号公報(特許文献4)又はそれらの中で従来技術として例示されているように、非常によく知られているものであり、詳細の説明は省略するが、例えばクロム系材料によって反射防止層と遮光層をもつ遮光膜を構成する場合には、下記のような膜構成を用いることができる。

20

【0050】

クロム系材料によって反射防止層と遮光層をもつ遮光膜を形成する場合、層構成としては、表層側より反射防止層、遮光層の順に積層してもよいし、反射防止層、遮光層、反射防止層の順に積層してもよい。また、反射防止層と遮光層はそれぞれ多層であってもよく、組成の異なる層の間は、不連続に組成が変わるものでもよいし、組成が連続変化するものでもよい。用いるクロム系材料としては、金属クロム及び金属クロムに酸素、窒素、炭素のような軽元素を含有する材料が用いられる。具体的には、金属クロム、酸化クロム、窒化クロム、炭化クロム、酸化窒化クロム、酸化炭化クロム、窒化炭化クロム、酸化窒化炭化クロム等を用いることができる。

30

【0051】

上記クロム系材料の組成は、遮光膜の場合、クロムが50原子%以上100原子%以下、特に60原子%以上100原子%以下、酸素が0原子%以上50原子%以下、特に0原子%以上40原子%以下、窒素が0原子%以上50原子%以下、特に0原子%以上40原子%以下、炭素が0原子%以上20原子%以下、特に0原子%以上10原子%以下であることが好ましい。

【0052】

一方、反射防止膜の場合のクロム化合物の組成は、クロムが30原子%以上70原子%以下、特に35原子%以上50原子%以下、酸素が0原子%以上60原子%以下、特に20原子%以上60原子%以下、窒素が0原子%以上50原子%以下、特に3原子%以上30原子%以下、炭素が0原子%以上20原子%以下、特に0原子%以上5原子%以下であることが好ましい。

40

【0053】

遮光層の膜厚は10~100nmであることが好ましい。遮光層の構成にもよるが、膜厚が10nm未満では十分な遮光効果が得られない場合があり、また、100nmを超えるような大きな厚さをもたせると、サイドエッチングの問題や、パターンの粗密依存による寸法変動のような加工精度の低下を起しやす。

【0054】

反射防止膜の膜厚は、フォトマスクの作製又は使用時に必要な検査に用いる光の波長によっても異なるが、通常5~50nm、好ましくは10~30nmの膜厚とすることによ

50

り反射防止効果が得られ、特に、A r Fエキシマレーザ露光用としては15 ~ 25 nmであることが好ましい。

【0055】

遮光膜は、組成及び膜厚を調整することにより、バイナリマスク用である場合には、光学濃度が好ましくは2.0以上、より好ましくは2.5以上4以下とされ、ハーフトーン位相シフト膜用である場合には、ハーフトーン位相シフト膜と遮光膜を合わせた光学濃度が好ましくは2.0以上、より好ましくは2.5以上4以下とされる。また、反射率は、反射防止層の組成と膜厚を調整することによって、露光光及び検査光に対して20%以下とされることが好ましい。

【0056】

例えば、上述のような遮光膜全部がクロム系材料からなる本発明のフォトマスクブランクの加工方法は、次のように行う。

【0057】

まず本発明の上述した酸化ケイ素系材料膜が成膜されたクロム系材料による遮光膜をもつフォトマスクブランク上にレジスト膜を形成する。ここで使用するレジストは、パターン露光方法に従って選択されるが、本発明のフォトマスクブランクを使用するような微細パターンを形成するためには、一般的に電子線露光による方法を用いるため、芳香族系樹脂を用いる化学増幅型電子線レジストが用いられる。このレジストは、パターンの種類によって、ポジ型とネガ型が使い分けられる。このレジスト膜に対し、電子線をパターン照射し、使用するレジストに応じて所定の照射後加熱及び現像工程を経て、レジストパターンが得られる。

【0058】

得られたレジストパターンは、ドライエッチングによって、まず上述の酸化ケイ素系材料膜にパターンが転写される。ドライエッチング条件は、常用されるフッ素を含有するガス条件によるドライエッチングを用いることができる。フッ素を含有するガスとしては、フッ素ガス、 CF_4 、 C_2F_6 のような炭素とフッ素を含むガス、 SF_6 のような硫黄とフッ素を含むガスが挙げられ、更にはヘリウムなどのフッ素を含まないガスとフッ素を含むガスとの混合ガスでもよい。また、必要に応じて酸素などのガスを添加してもよい。

【0059】

次に、必要に応じてレジスト膜を酸素プラズマにより剥離し、得られた酸化ケイ素系材料によるパターンをエッチングマスクとして用いてクロム系材料による遮光膜にパターンを転写する。また、レジスト膜と酸化ケイ素系材料によるパターンの両方をマスクとして、パターンを転写してもよい。ここで用いるドライエッチングは、常用される酸素を含有する塩素系ドライエッチングを用いることができ、ドライエッチング条件としては、例えば、塩素ガスと酸素ガスの混合比(Cl_2 ガス： O_2 ガス)を体積流量比で1：2 ~ 20：1とし、必要に応じてヘリウムなどの不活性ガスを混合したガスを用いてドライエッチングを行うことができる。

【0060】

上述の酸素を含有する塩素系ドライエッチングに対し、本発明の酸化ケイ素系材料によるパターンは、薄膜にも関わらず、高いSi-O-Si架橋密度をもつことからエッチング耐性が高く、高い精度でパターンが転写される。

【0061】

上記ドライエッチングによって遮光パターンが完成した後、酸化ケイ素系材料によるパターンの剥離を行う。この剥離は、一般のSOG膜同様、ウェットエッチングによって行ってもよいが、膜厚が1 ~ 10 nmと薄いことから、上述のドライエッチングを用いても残渣を残すことなく剥離することができる。

【実施例】

【0062】

以下、合成例、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、本発明は下記実施例によって限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

[ケイ素含有化合物 (加水分解性シラン化合物の加水分解・縮合物) の合成]

[合成例 1]

メタノール 60 g、イオン交換水 200 g、35% 塩酸 1 g を 1,000 ml ガラスフラスコに仕込み、テトラエトキシシラン 50 g、メチルトリメトキシシラン 100 g 及びフェニルトリメトキシシラン 10 g の混合物を室温で加えた。そのまま、8 時間室温で加水分解縮合させた後、メタノール及び副生エタノールを減圧で留去した。そこに、酢酸エチル 800 ml 及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル 300 ml を加え、水層を分液し、反応で使用した塩酸を除去した。残った有機層に 1% マレイン酸水溶液 100 ml を加えて攪拌、静置、分液した。これを 2 回繰り返した後、イオン交換水 100 ml を加えて攪拌、静置、分液した。これを 3 回繰り返した。残った有機層にプロピレングリコールモノプロピルエーテルを 200 ml 加えて、減圧で濃縮してケイ素含有化合物 1 のプロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液 300 g (ポリマー濃度 21%) を得た。得られた溶液をイオンクロマトグラフでクロルイオンを分析したが、検出されなかった。ケイ素含有化合物 1 のポリスチレン換算重量分子量を測定したところ $M_w = 2,000$ であった。

10

【 0 0 6 4 】

[合成例 2]

合成例 1 のテトラエトキシシラン 50 g、メチルトリメトキシシラン 100 g 及びフェニルトリメトキシシラン 10 g の混合物をメチルトリメトキシシラン 100 g 及びフェニルトリメトキシシラン 20 g に代えた以外は同様の操作でケイ素含有化合物 2 のプロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液 300 g (ポリマー濃度 19%) を得た。得られた溶液をイオンクロマトグラフでクロルイオンを分析したが、検出されなかった。ケイ素含有化合物 2 のポリスチレン換算重量分子量を測定したところ $M_w = 3,000$ であった。

20

【 0 0 6 5 】

[合成例 3]

合成例 1 のメタノール 60 g、イオン交換水 200 g、35% 塩酸 1 g、テトラエトキシシラン 50 g、メチルトリメトキシシラン 100 g 及びフェニルトリメトキシシラン 10 g をイオン交換水 260 g、65% 硝酸 5 g、テトラメトキシシラン 70 g、メチルトリメトキシシラン 70 g 及びフェニルトリメトキシシラン 10 g に代えた以外は同様の操作でケイ素含有化合物 3 のプロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液 300 g (ポリマー濃度 20%) を得た。得られた溶液をイオンクロマトグラフで硝酸イオンを分析したが、検出されなかった。ケイ素含有化合物 3 のポリスチレン換算重量分子量を測定したところ $M_w = 2,500$ であった。

30

【 0 0 6 6 】

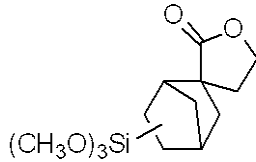
[合成例 4]

イオン交換水 260 g、35% 塩酸 1 g を 1,000 ml ガラスフラスコに仕込み、テトラメトキシシラン 70 g、メチルトリメトキシシラン 25 g、下記式 [i] のシラン化合物 25 g 及びフェニルトリメトキシシラン 10 g の混合物を室温で加えた。そのまま、8 時間室温で加水分解縮合させた後、副生メタノールを減圧で留去した。そこに、酢酸エチル 800 ml 及びプロピレングリコールモノプロピルエーテル 300 ml を加え、水層を分液した。残った有機層に、イオン交換水 100 ml を加えて攪拌、静置、分液した。これを 3 回繰り返した。残った有機層にプロピレングリコールモノプロピルエーテルを 200 ml 加えて、減圧で濃縮してケイ素含有化合物 4 のプロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液 300 g (ポリマー濃度 20%) を得た。得られた溶液をイオンクロマトグラフでクロルイオンを分析したが、検出されなかった。ケイ素含有化合物 4 のポリスチレン換算重量分子量を測定したところ $M_w = 1,800$ であった。

40

【 0 0 6 7 】

【化2】



[i]

【0068】

[合成例5]

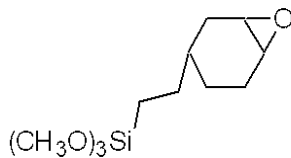
エタノール200g、イオン交換水100g、メタンスルホン酸3gを1,000mlガラスフラスコに仕込み、テトラメトキシシラン40g、メチルトリメトキシシラン10g、下記式[i i]のシラン化合物50g及びフェニルトリメトキシシラン10gの混合物を室温に加えた。そのまま、8時間室温で加水分解縮合させた後、副生メタノールを減圧で留去した。そこに、酢酸エチル800ml及びプロピレングリコールモノエチルエーテル300mlを加え、水層を分液した。残った有機層に、イオン交換水100mlを加えて攪拌、静置、分液した。これを3回繰り返した。残った有機層にプロピレングリコールモノエチルエーテルを200ml加えて、減圧で濃縮してケイ素含有化合物5のプロピレングリコールモノエチルエーテル溶液300g(ポリマー濃度20%)を得た。得られた溶液をイオンクロマトグラフでメタンスルホン酸イオンを分析したところ、反応に使用したもののうち99%が除去されていることが判った。ケイ素含有化合物5のポリスチレン換算重量分子量を測定したところMw=2,100であった。

10

20

【0069】

【化3】



[ii]

【0070】

[酸化ケイ素系膜形成用組成物の調整]

[調製例1~10]

上記ケイ素含有化合物1~5、酸、熱架橋促進剤、溶剤、添加剤を表1に示す割合で混合し、0.1μmのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって、ケイ素含有膜形成用組成物溶液をそれぞれ調製し、それぞれSol.1~10とした。

30

【0071】

【表 1】

	No.	ケイ素含有 化合物 (質量部)	熱架橋促進剤 (質量部)	酸 (質量部)	溶剤 (質量部)	水/添加溶剤 (質量部)	その他 添加物 (質量部)
調製例1	Sol. 1	化合物1 (4.0)	TPSOAc (0.04)	マレイン酸(0.04)	プロピレングリコール モノプロピルエーテル(1600)	水(160) エタノール(80)	なし
調製例2	Sol. 2	化合物2 (4.0)	TPSOH(0.04)	シュウ酸(0.02)	プロピレングリコール モノプロピルエーテル(1600)	水(80)	なし
調製例3	Sol. 3	化合物3 (4.0)	TPS-MA (0.4) TMAOAc (0.003)	マレイン酸(0.01)	プロピレングリコール モノプロピルエーテル(1600)	水(80)	なし
調製例4	Sol. 4	化合物4 (4.0)	TPS-MA (0.4) TMAOAc (0.003)	マレイン酸(0.01) シュウ酸(0.01)	プロピレングリコール モノプロピルエーテル(1600)	水(80)	なし
調製例5	Sol. 5	化合物5 (4.0)	TPSN (0.04)	マレイン酸 シュウ酸(0.01)	プロピレングリコール モノエチルエーテル(1600)	水(80)	なし
調製例6	Sol. 6	化合物1 (4.0)	TPS-MA (0.04)	マレイン酸(0.01)	プロピレングリコール モノプロピルエーテル(1600)	水(80)	TPS-Nf (0.02)
調製例7	Sol. 7	化合物1 (4.0)	TPSOAc (0.04)	マレイン酸(0.01)	プロピレングリコール モノプロピルエーテル(1600)	なし	なし
調製例8	Sol. 8	化合物1 (4.0)	なし	マレイン酸(0.01)	プロピレングリコール モノプロピルエーテル(1600)	水(80)	なし
調製例9	Sol. 9	化合物1 (4.0)	なし	マレイン酸(0.01)	プロピレングリコール モノプロピルエーテル(1600)	水(11)	なし
調製例10	Sol. 10	化合物1 (4.0)	TPSOAc (0.04)	マレイン酸(0.04)	プロピレングリコール モノプロピルエーテル(220)	水(22) エタノール(11)	なし

10

20

TPSOAc：酢酸トリフェニルスルホニウム（光分解性熱架橋促進剤）

TPSOH：水酸化トリフェニルスルホニウム（光分解性熱架橋促進剤）

TPS-MA：マレイン酸モノ（トリフェニルスルホニウム）（光分解性熱架橋促進剤）

TMAOAc：酢酸テトラメチルアンモニウム（非光分解性熱架橋促進剤）

TPS-Nf：トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート（光酸発生剤）

TPSN：硝酸トリフェニルスルホニウム（光分解性熱架橋促進剤）

【0072】

30

[実施例1～7、比較例1～3]

[酸化ケイ素系材料膜の成膜]

石英基板上に、波長193nmの光で透過率6%、位相差180°となる膜厚75nmのMoSiON(Mo:Si:O:N=1:4:1:4(モル比))よりなる位相シフト膜が成膜され、その上に44nmのCrN(Cr:N=9:1(モル比))からなる遮光膜が形成されたフォトマスクブランクを準備し、Sol.1～10を回転塗布し、250で10分間バークして、膜厚5nmのケイ素含有膜を形成した。

【0073】

次いで、このマスクブランクを110のホットプレートで10分間バークした。膜厚の測定は光学エリプソメトリー(J.A.Woolam社製)を用いて行った。測定はブランク外周から10mm内側までの外縁部分を除くブランク基板の面内15箇所で行い、膜厚平均値と膜厚範囲を算出した。

40

【0074】

[エッチング耐性評価]

上記酸化ケイ素系材料膜を形成した基板上にスピナーを用いて90nm膜厚の信越化学工業(株)製電子線用化学増幅型レジスト液SEBP-9012を形成した。

【0075】

次に、電子線露光装置(NuFlare社製EBM5000 加速電圧50keV)を用いて露光し、110で10分間バーク(PEB:post exposure bake)を施し、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現

50

像を行い、200 nmのライン・アンド・スペース及び100 nmのラインパターンを含むポジ型のパターンを得た。なお、上記露光は、得られる200 nmのライン・アンド・スペースのトップとボトムを1：1で解像する露光量を最適露光量（感度：E_{op}）として、露光したものである。

【0076】

エッチング耐性については、以下のとおり評価した。上記レジストパターンをマスクとして、ドライエッチング装置により、レジストパターンから露出しているケイ素含有膜を下記フッ素系ドライエッチング条件によりドライエッチングし、パターニングした。

〔ケイ素含有膜のエッチング条件〕

RF1 (RIE) : CW 54 V

RF2 (ICP) : CW 325 W

圧力 : 5 mTorr

SF₆ : 18 sccm

O₂ : 45 sccm

エッチング時間 : 1 min

10

【0077】

次に、上記レジストパターンを酸素プラズマで剥離した後、パターニングされたケイ素含有膜をマスクとして露出しているCr遮光膜を下記酸素を含む塩素系ドライエッチング条件によりドライエッチングし、パターニングした。

〔Cr遮光膜のエッチング条件〕

RF1 (RIE) : パルス 700 V

RF2 (ICP) : CW 400 W

圧力 : 6 mTorr

Cl₂ : 185 sccm

O₂ : 55 sccm

He : 9.25 sccm

エッチング時間 : 7 min

20

【0078】

次に、上記Cr遮光膜パターンをマスクとして露出しているMoSiON (Mo : Si : O : N = 1 : 4 : 1 : 4 (モル比)) よりなる位相シフト膜を下記フッ素系ドライエッチング条件でドライエッチングによりパターニングしてマスクパターンを形成し、同時に、Cr遮光膜パターン上に積層されているパターニングされたケイ素含有膜をドライエッチングにより除去した。

〔MoSiON位相シフト膜のエッチング条件〕

RF1 (RIE) : CW 54 V

RF2 (ICP) : CW 325 W

圧力 : 5 mTorr

SF₆ : 18 sccm

O₂ : 45 sccm

エッチング時間 : 2 min

30

40

【0079】

上記エッチングによりパターニングされたラインエッジラフネスを測定し、レジストでパターニングしていないエリアを欠陥検査によってケイ素含有膜の残渣を確認した。ラインエッジラフネスは100 nmのラインパターンの長手方向5 μmを50ポイント測定（日立製S-8840）し3を算出した。値が小さいほど性能が良好であることを示す。

【0080】

欠陥検査には、MAGICS M1320（レーザーテック製（株））を用いて10 cm内（10 cm × 10 cm四角領域内）の欠陥数を測定した。値が小さいほど、良好性能であることを示す。

【0081】

50

【表 2】

	No.	ケイ素含有膜の膜厚	ラインエッジラフネス	10cm角内の欠陥数
実施例1	Sol. 1	5nm	2nm	<10個
実施例2	Sol. 2	5nm	2nm	<10個
実施例3	Sol. 3	5nm	2nm	<10個
実施例4	Sol. 4	5nm	2nm	<10個
実施例5	Sol. 5	5nm	2nm	<10個
実施例6	Sol. 6	5nm	2nm	<10個
実施例7	Sol. 7	5nm	2nm	<10個
比較例1	Sol. 8	5nm	8nm	<10個
比較例2	Sol. 9	40nm	4nm	>50個
比較例3	Sol. 10	40nm	2nm	>50個

10

【0082】

上記結果より、実施例の架橋促進剤を添加した酸化ケイ素系膜形成用組成物膜を有するフォトマスクブランクでは、薄膜においても塩素系ドライエッチングに対して十分な耐性が示され、クロム系材料による遮光膜の加工が精密に行われるため、クロム系材料膜に転写されたパターンを、更に金属ケイ素系材料による位相シフト膜に転写してもLERが小さいラインパターンが得られた。一方、架橋促進剤が添加されなかった酸化ケイ素系材料膜形成用組成物膜を有するフォトマスクブランクでは、酸化ケイ素系材料膜の膜厚が5nmの場合には、クロム系材料による遮光膜の加工で十分な精度をもった転写が行われず、結果としてLERの大きなラインパターンとなった。また、酸化ケイ素系材料膜の膜厚を40nmにした場合には、比較例1に使用した材料と同じ材料を使用した比較例2でもLERの改善はされるが、酸化ケイ素系材料膜の剥離後に残渣が発生し、欠陥数が増加することが確認された。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 金子 英雄
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 小坂橋 龍二
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 五十嵐 慎一
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 河合 義夫
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 白井 省三
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 佐野 浩樹

- (56)参考文献 特開2008-026500(JP,A)
特開2007-302873(JP,A)
特開2008-019423(JP,A)
特開2005-350558(JP,A)
特開2006-146152(JP,A)
特開2006-195200(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 1/00 - 1/86