

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5257256号  
(P5257256)

(45) 発行日 平成25年8月7日(2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int. Cl. F I  
**GO3F 1/54 (2012.01)** GO3F 1/54  
**HO1L 21/027 (2006.01)** HO1L 21/30 502P

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2009-140374 (P2009-140374)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成21年6月11日 (2009.6.11)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2010-286665 (P2010-286665A)		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12月24日 (2010.12.24)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成23年6月24日 (2011.6.24)		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
		(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトマスクの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明基板と、遷移金属を含有するケイ素系材料からなる上層及び下層で構成され、該上下層のうち少なくとも上層が酸素及び/又は窒素を含有し、かつ上層の酸素と窒素の合計の含有量が下層よりも高い遮光膜とを有するフォトマスクブランクからフォトマスクを製造する方法であって、

上記上層を構成する材料の窒素及び酸素の合計の含有率  $C_1$  (モル%) と、上記下層を構成する材料の窒素及び酸素の合計の含有率  $C_2$  (モル%) との差 ( $C_1 - C_2$ ) が5以上であるフォトマスクブランクを用い、

上記遮光膜を、第1段階のエッチング工程として、遮光膜上に形成し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ガスによるドライエッチングを行い、上記下層の少なくとも透明基板側の一部が残存するように、上層全部のみ、又は上記上層全部と上記下層の上記透明基板から離間する側の一部を除去し、次いで第2段階のエッチング工程として、酸素を含有する塩素系ドライエッチングガスによるドライエッチングを、塩素系ガスと酸素ガスとの比率(酸素ガス/塩素系ガス(モル比))を  $0.001 \sim 1$  として行い、第1段階のエッチング工程で除去されなかった遮光膜の残部を除去することにより、遮光膜のパターンを加工する工程を含むことを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項2】

上記上層及び下層がスパッタリングにより成膜され、成膜時の反応性ガスを制御するこ

10

20

とにより、上層が下層よりも酸素と窒素の合計の含有量が高くなるように成膜されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載のフォトマスクの製造方法。

【請求項 3】

上記上層が、遮光膜の表面側の一部を酸化処理することによって、残部である上記下層よりも酸素と窒素の合計の含有量が高くなるように形成されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載のフォトマスクの製造方法。

【請求項 4】

上記遷移金属を含有するケイ素系材料が、遷移金属と、ケイ素と、酸素及び/又は窒素とを含有する材料と、遷移金属と、ケイ素とを含有し、酸素及び窒素を含有しない材料とから選ばれるものであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のフォトマスクの製造方法。

10

【請求項 5】

上記遷移金属が、チタン、バナジウム、コバルト、ニッケル、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ハフニウム、タンタル及びタングステンから選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のフォトマスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体集積回路、CCD（電荷結合素子）、LCD（液晶表示素子）用カラーフィルター、磁気ヘッド等の微細加工に用いられるフォトマスクの製造方法に関する。

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がある。

【0006】

10

一方、遮光膜材料としては、従来使用されてきたクロム系材料に比較して、ケイ素を含む材料、ケイ素と遷移金属を含む材料等のケイ素系材料は、200nm以下の露光光に対する遮光特性が優れ、かつレジストパターンにダメージを与えにくいフッ素系のドライエッチングで加工でき、より高精度の加工を行うことができる（特許文献1：特開2007-241065号公報）。また、更に高精度の加工を行うために、クロム系材料によるハードマスクを使用する技術と組み合わせることにより、より精密な加工が可能となることを見出されている（特許文献2：特開2007-241060号公報）。このため、次世代の遮光膜材料として、ケイ素系材料による膜を用いた遮光膜が有望視されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0007】

【特許文献1】特開2007-241065号公報

【特許文献2】特開2007-241060号公報

【特許文献3】特開2006-146152号公報

【特許文献4】特開昭63-85553号公報

【特許文献5】特開2001-27799号公報

【特許文献6】特開2006-078807号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

30

ところで、フォトマスクに更なる微細化、高精度化が求められた場合、マスクの加工に用いるレジスト膜は、高解像性及び高転写性能を得るためにエッチング耐性を高めることを求められるが、上述のとおり、レジスト膜は同時に薄膜化もされなければならない。一方、上述のクロム系材料によるエッチングマスクを用いるケイ素系材料の遮光膜のパターン加工は、エッチング時にレジスト膜に対して負荷の大きな酸素を含有する塩素系ガスを用いる必要があることから、今以上のレジストの薄膜化や高精度化を求められた場合には高精度化が限界となる可能性がある。

【0009】

本発明は、上述した課題を解決するためになされたもので、より好ましい光学特性を有し、高精度な加工が可能である、遷移金属を含有するケイ素系材料層を主体とする遮光膜を有するフォトマスクブランクを、より高精度に、特に、より薄膜のレジストを用いる場合にも精密な加工を可能とする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。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

現在までに提案されてきたフォトマスクの遮光膜材料としては、クロムやタンタル等の遷移金属や、それに酸素、窒素、炭素のような軽元素を含有する遷移金属化合物等の金属若しくは金属化合物材料、又はケイ素若しくは金属ケイ素化合物やそれらに酸素、窒素、炭素のような軽元素を含有する化合物等のケイ素系材料がある。これらをドライエッチングする際の条件として代表的な方法は、フッ素を含有する化合物ガスを使用するフッ素系

50

ドライエッチングや、塩素又は塩素を含有する化合物ガスを使用する塩素系ドライエッチングがある。

【0011】

また、これらのうち、タンタルやタングステンのような金属材料や、ケイ素化合物や遷移金属を含有するケイ素化合物のようなケイ素系材料のドライエッチングに用いるフッ素系ドライエッチングは、通常の有機系レジストに負担をかけないよい方法である。

【0012】

そのため、特開2007-241060号公報(特許文献2)に記載されているようなハードマスク技術を導入する場合、ハードマスクにはフッ素系ドライエッチングで加工できる材料を用い、遮光膜には酸素を含有する塩素系ドライエッチングで加工できる材料を用いることが、より薄膜化されたレジストによる加工には適すると考えられてきた。しかし、ケイ素系の化合物をハードマスクとして加工ができる典型的な材料であるクロム系膜を遮光膜の主な層として使用した場合、クロム系膜はサイドエッチングを受け、加工後のパターンの寸法精度が下がってしまうことが確認されている(特許文献3:特開2006-146152号公報)。

【0013】

一方、特開昭63-85553号公報(特許文献4)は、モリブデンシリサイド遮光膜の加工を行う際、酸化シリコン( $\text{Si}_m\text{O}_n$ )をハードマスクとして用いることができることを開示しているが、工業的生産を目的とした場合、酸化シリコンは、スパッタ成膜時に微細な異物を発生しやすい材料であることから、パターン最小線幅が50nmを切るようなリソグラフィに使用するための微細構造を有するフォトマスク作製用としては適用が難しい。

【0014】

本発明者らは、上記目的を達成するため、遷移金属を含有するケイ素系材料の選択エッチングの可能性について改めて検討したところ、遷移金属を含有する2種のケイ素系材料(ケイ素化合物材料)の間で、酸素及び窒素の含有量に差がある場合には、酸素を含有する塩素系ドライエッチングを用い、エッチングガスに含まれる酸素量を調整することによって、酸素及び窒素の合計の含有量が少ない方の材料を選択的にエッチングできることを見出した。

【0015】

更に、本発明者らは、上記選択エッチング方法をハードマスク技術に応用すべく検討した結果、遷移金属を含有し、酸素及び窒素の含有量が異なるケイ素系材料が上下層として積層している遮光膜に対し、少なくとも酸素と窒素の合計の含有量が高い上層全部を含む遮光膜の一部をフッ素系ドライエッチングで加工し、加工されて残った部分をハードマスクとして、酸素を含有する塩素系ドライエッチングによって遮光膜の残りの部分をエッチングすることで、欠陥が少なく、かつ高精度な加工が可能になること、特に、150nm以下、更には100nm以下の膜厚のレジスト膜を用いても、遮光膜の精度の高い加工が可能となることを見出し、本発明をなすに至った。

【0016】

従って、本発明は、以下のフォトマスクの製造方法を提供する。

請求項1:

透明基板と、遷移金属を含有するケイ素系材料からなる上層及び下層で構成され、該上下層のうち少なくとも上層が酸素及び/又は窒素を含有し、かつ上層の酸素と窒素の合計の含有量が下層よりも高い遮光膜とを有するフォトマスクブランクからフォトマスクを製造する方法であって、

上記上層を構成する材料の窒素及び酸素の合計の含有率 $C_1$ (モル%)と、上記下層を構成する材料の窒素及び酸素の合計の含有率 $C_2$ (モル%)との差( $C_1 - C_2$ )が5以上であるフォトマスクブランクを用い、

上記遮光膜を、第1段階のエッチング工程として、遮光膜上に形成し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ガスによるドライエッチングを行

10

20

30

40

50

い、上記下層の少なくとも透明基板側の一部が残存するように、上層全部のみ、又は上記上層全部と上記下層の上記透明基板から離間する側の一部を除去し、次いで第2段階のエッチング工程として、酸素を含有する塩素系ドライエッチングガスによるドライエッチングを、塩素系ガスと酸素ガスとの比率（酸素ガス/塩素系ガス（モル比））を0.001～1として行い、第1段階のエッチング工程で除去されなかった遮光膜の残部を除去することにより、遮光膜のパターンを加工する工程を含むことを特徴とするフォトマスクの製造方法。

請求項2：

上記上層及び下層がスパッタリングにより成膜され、成膜時の反応性ガスを制御することにより、上層が下層よりも酸素と窒素の合計の含有量が高くなるように成膜されたものであることを特徴とする請求項1に記載のフォトマスクの製造方法。

10

請求項3：

上記上層が、遮光膜の表面側の一部を酸化処理することによって、残部である上記下層よりも酸素と窒素の合計の含有量が高くなるように形成されたものであることを特徴とする請求項1に記載のフォトマスクの製造方法。

請求項4：

上記遷移金属を含有するケイ素系材料が、遷移金属と、ケイ素と、酸素及び/又は窒素とを含有する材料と、遷移金属と、ケイ素とを含有し、酸素及び窒素を含有しない材料とから選ばれるものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のフォトマスクの製造方法。

20

請求項5：

上記遷移金属が、チタン、バナジウム、コバルト、ニッケル、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ハフニウム、タンタル及びタングステンから選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のフォトマスクの製造方法。

【発明の効果】

【0017】

本発明においては、上層がエッチングマスク層として機能し、遷移金属を含有するケイ素系材料層によるエッチングマスク層は、酸化ケイ素層と異なり、欠陥の少ない膜として成膜できることから、特に、最小線幅が50nm以下となるような微細パターンを有するフォトマスクの製造に好適である。

30

【0018】

また、本発明のフォトマスクの製造方法を用いることにより、ドライエッチングの際、レジスト膜にダメージを与えやすい酸素を含有する塩素系ドライエッチング条件で加工することが必要なクロム系材料を用いなくとも、遷移金属を含有するケイ素系材料層を有する遮光膜に対して、エッチングマスクを用いたドライエッチング加工の手法を適用することができる。

【0019】

特に、加工に用いるレジスト膜の膜厚を150nm以下、更には100nm以下とした場合にも、エッチングマスク層として機能する上層の加工がフッ素系ドライエッチングにより行われるため、最小線幅50nm以下のレジストパターンを形成するためのリソグラフィに使用するフォトマスクの加工を高精度に行うことが可能となる。

40

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】実験例1においてO<sub>2</sub>流量を変えて測定した、エッチング時間に対する膜の反射率の変化を示すグラフである。

【図2】実験例2においてO<sub>2</sub>流量を変えて測定した、エッチング時間に対する膜の反射率の変化を示すグラフである。

【図3】実験例及び実施例で用いたドライエッチング装置を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

50

以下、本発明について更に詳しく説明する。

フォトマスクの製造では、透明基板上に成膜した遮光膜を加工するために、遮光膜上に芳香族骨格を備える樹脂のような、炭素含有量が比較的高い有機膜によるレジストパターンを形成し、それをエッチングマスクとして無機材料からなる遮光膜のエッチングを行う。特に現在求められているような微細パターンの遮光部を形成するためには、異方性ドライエッチングによる加工を用いる。

#### 【0022】

半導体装置等の製造を始めとする、フォトリソグラフィーによる微細加工に用いるフォトマスクは、より微細かつ高精度な遮光パターンを備えることが要求されているが、この微細な遮光パターンを形成するために使用するレジスト膜は、上述のようなアスペクト比の問題等により、パターンの微細化に従って、より薄い膜が用いられることになる。また、レジストパターンは、側壁の垂直性が高いものが好んで用いられるものの、ドライエッチングを行うと、塩素系のドライエッチングであっても、また、フッ素系のドライエッチングであっても、パターンの端部より徐々に削られ、パターンが後退していく。そのため、用いるレジスト膜が薄くなるに従って、レジストパターンと加工された遮光膜との寸法誤差の問題がより顕著になる。

#### 【0023】

このドライエッチング中のレジストパターンの後退による寸法誤差を抑制するための一つの方法として、ハードマスクを用いる方法が知られている。ハードマスクを用いる方法では、被加工膜のドライエッチング条件に対して十分なエッチング耐性をもつ薄膜に一旦レジストパターンを転写し、得られたハードマスクパターンをエッチングマスクとして被加工膜をエッチング加工する方法である。この方法では、レジストパターンを薄いハードマスク膜だけに高精度に転写できればよいことから、レジストパターンに対するエッチング時の負荷は、遮光膜全体をレジストパターンでエッチングする場合に比べ、かなり小さなものになる。このハードマスクを使用する方法は、マスク加工においても、特開2007-241060号公報(特許文献2)や、特開昭63-85553号公報(特許文献4)に記載されている適用例がある。

#### 【0024】

精密な加工ができ、好ましい光学特性を与える遮光膜材料として遷移金属を含有するケイ素系材料が注目されている。しかし、この材料による遮光膜を加工するため、特開2007-241060号公報(特許文献2)に記載されているように、ハードマスクとしてクロム系材料を使用した場合、この材料のエッチングにはレジスト膜にダメージを与えやすい酸素を含有する塩素系ドライエッチングが用いられることから、より薄いレジスト膜を使用するケースでは、ドライエッチング中のレジストパターンのダメージによって寸法精度が低下する可能性がある。そのため、特開昭63-85553号公報(特許文献4)に記載されているような、成膜時の欠陥発生に問題のある酸化シリコンとは異なるハードマスク材料として、好ましい成膜性を備え、かつレジストにダメージを与えにくいエッチング条件で加工できる遮光膜材料として遷移金属を含有するケイ素系材料によるハードマスク材料が望まれる。

#### 【0025】

従来使用されてきたドライエッチングによるエッチング選択性としては、おおまかには以下のように考えられてきた。

(1) クロム化合物は塩素系ドライエッチングにより有効なエッチング速度が得られるが、フッ素系ドライエッチングに対しては強いエッチング耐性を有する。

(2) タantal化合物は、酸素を含まない塩素系ドライエッチングやフッ素系ドライエッチングにより有効なエッチング速度が得られるが、酸素を含有する塩素系ドライエッチングには強いエッチング耐性を有する。

(3) ケイ素化合物や遷移金属ケイ素化合物はフッ素系ドライエッチングにより有効なエッチング速度が得られるが、酸素を含有する塩素系ドライエッチングには強いエッチング耐性を有する。

10

20

30

40

50

## 【0026】

一方で、特開2001-27799号公報(特許文献5)に示されたハーフトーン位相シフト膜の加工では、詳しい組成は不明であるものの、MoSiON膜が酸素を含む塩素系ドライエッチング条件において、かなり広い酸素の含有範囲においてエッチングが可能であることが示されている。この結果は、遷移金属と、酸素及び/又は窒素とを含有するケイ素系材料層が、酸素を含む塩素系ドライエッチング条件でエッチング可能なことを示している一方、遷移金属と、酸素及び/又は窒素とを含有するケイ素系材料間では、エッチング選択性を得ることが難しいことを予想させるものであり、酸素を含む塩素系ドライエッチングを、遷移金属と、酸素及び/又は窒素とを含有するケイ素系材料に適用してハードマスク技術に応用するのは困難であると考えられてきた。

10

## 【0027】

しかし、本発明者らは、従来、おおまかに捉えられてきたエッチング選択性についてもう一度見直しを行うため、種々のテストサンプルを作製し、種々のエッチング条件と組成変化による選択比について検討を行ったところ、特開2001-27799号公報(特許文献5)に示された結果からの予想に反し、後述のように遷移金属を含有するケイ素系材料の酸素と窒素の含有量を適切に選択し、塩素系ドライエッチングガスに添加する酸素量を適切に制御することで、酸素及び/又は窒素の含有量の異なる遷移金属を含有するケイ素系材料層の間で、選択エッチングが可能であることを見出した。

## 【0028】

このエッチング選択性をハードマスク技術に応用すれば、遷移金属を含有するケイ素系材料層として組成が異なる多層(本発明においては、例えば、層の深さ方向に成分の濃度に変化している層構成も多層とする)の遮光膜を形成し、これらのうちの表層側(上層)を、遷移金属を含有し、酸素と窒素の合計の含有量が高いケイ素系材料層とし、この上層のみをフッ素系ドライエッチングによって加工した後、得られた上層パターンをハードマスクとして、適切な濃度の酸素を含有する塩素系ドライエッチング条件によるエッチングによって、基板側(下層)の遷移金属を含有し、酸素と窒素の合計の含有量が低いケイ素系材料層の加工を行うことができる。

20

## 【0029】

また、遮光膜をクロム系材料による上層とケイ素系材料による下層で構成し、上述のエッチング特性の差により、上層のクロム系材料をハードマスクとして下層を加工することが特開2006-078807号公報(特許文献6)に提案されており、これによれば、膜厚250nm程度のレジスト膜で精密なマスク加工ができることが開示されているが、このような遮光膜の下層に対しても、本発明の遷移金属を含有するケイ素系材料間の選択エッチングを適用することができ、この下層を更に上層と下層で構成すれば、その上層はレジスト膜にダメージを与えにくいフッ素系ドライエッチングにより加工されるため、より高精度の加工が実現する。

30

## 【0030】

本発明のフォトマスクの製造に用いるフォトマスクブランクの遮光膜は、石英基板等の透明基板上に直接又は他の膜を介して設けられ、バイナリマスク用として透明基板上に遮光膜が直接成膜されたものでも、ハーフトーン位相シフトマスク用としてハーフトーン位相シフト膜上に成膜されたものでもよい。また、フォトマスクブランクには、反射防止膜、エッチングストッパー膜等が設けられていてもよい。遮光膜の光学特性としては、バイナリマスク用の場合にはフォトマスクを使用する際の露光光に対する光学濃度が遮光膜全体として好ましくは2以上4以下、より好ましくは2.5以上4以下となるものが好ましく、また、ハーフトーン位相シフト膜上で使用される場合には、遮光膜とハーフトーン位相シフト膜とを合わせて光学濃度が好ましくは2以上4以下、より好ましくは2.5以上4以下となるものが好ましい。

40

## 【0031】

本発明のフォトマスクの製造方法に用いるフォトマスクブランクの遮光膜は、上層と下層とからなり、上層下層共に、単層の構成でも多層の構成でもよく、更に、上層と下層の

50

間に組成移行領域があってもよい。また、いずれの層も遷移金属を含有するケイ素系材料からなり、上層材料は酸素及び/又は窒素を必ず含有し、下層材料は酸素及び/又は窒素を含有していても、酸素及び窒素の双方を含有していなくてもよい。但し、上層材料と下層材料の間には、酸素を含有する塩素系ドライエッチングによるエッチング選択性を得るために、酸素及び窒素の合計の含有率に差があることが必要である。この上層材料中の窒素及び酸素の合計の含有率 $C_1$ (モル%)と、下層材料中の窒素及び酸素の合計の含有率 $C_2$ (モル%)との差( $C_1 - C_2$ )は、好ましくは5以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは20以上である。また、この酸素と窒素の合計の含有率を高くすることで、上層を、遮光膜中の反射防止機能を有する層又は反射防止機能の一部を担う層として機能させることもできる。

10

**【0032】**

また、ArFエキシマレーザー光用バイナリー用マスクに使用する場合の遮光膜の膜厚は30~100nm程度であるが、上層の膜厚は、上層及び下層の材料の選択にもよるが、下限が0.5nm以上、より好ましくは1.0nm以上、また上限は20nm以下、好ましくは10nm以下、更に好ましくは5nm以下の厚さであれば、特に精密な加工が実施し得る。

**【0033】**

上記遮光膜に含まれる遷移金属としては、チタン、バナジウム、コバルト、ニッケル、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ハフニウム、タンタル及びタングステンから選ばれる1種以上が好適な材料であるが、特に、ドライエッチング加工性の点からモリブデンであることが好ましい。また、遷移金属の含有量は、スパッタリング成膜を行う際に50nm以下のパターン形成をするためのリソグラフィー用マスクに不適とされるようなパーティクルを発生しない程度の成膜性を得られる程度含まれていればよく、好ましい含有量としては、ケイ素原子に対して1~50原子%の範囲を挙げることができる。

20

**【0034】**

遮光膜の組成は、ケイ素が10原子%以上95原子%以下、特に30原子%以上95原子%以下、酸素が0原子%以上50原子%以下、特に0原子%以上30原子%以下、窒素が0原子%以上40原子%以下、特に0原子%以上20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、遷移金属が0.5原子%以上35原子%以下、特に1原子%以上20原子%以下から選ばれることが好ましいが、上述のとおり、上層と下層との間で酸素と窒素の含有量の合計に差ができるよう材料が選択される。

30

**【0035】**

上記遷移金属を含有するケイ素系材料層は、公知(例えば、特開2007-241065号公報(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))に記載されているようなスパッタリング法によって成膜することができ、酸素及び/又は窒素を含有させる場合には、反応性スパッタリングにより成膜することができる。酸素と窒素の合計の含有量は、成膜時の酸素及び/又は窒素を含有する反応性ガスの種類及び量の選択で制御することができる。

**【0036】**

また、別の制御方法としては、遮光膜に対して、オゾンガス、酸素プラズマ、オゾン水、過酸化水素水等を用いて、遮光膜の表面側の一部を酸化処理することによって、上層を形成し、残部である上記下層よりも酸素と窒素の合計の含有量が高くなるようにする方法が挙げられる。この場合、遮光膜となる層全層を成膜した後、酸化処理を行うことができる。

40

**【0037】**

本発明で使用する、酸素を含有する塩素系ドライエッチングによる、上層と下層の選択エッチング条件は、例えば、次のような方法で決定することができる。

**【0038】**

まず、フォトマスク基板に用いられる石英基板等の透明基板上に、遷移金属を含有するケイ素系材料の膜を所定量成膜し、この膜に対して、酸素ガス含有量が所定の(酸素ガス

50

と塩素系ガスとが所定比率の)塩素系ガスによるドライエッチングを、酸素ガス含有量を変えて(酸素ガスと塩素系ガスとの比率を変えて)複数実施し、それらのエッチングクリアタイムを求めることで、酸素添加量に対するエッチング速度が得られる。

【0039】

このエッチングクリアタイムは、エッチング中の遷移金属を含有するケイ素系材料の膜の反射率を測定して求めることができる他、ケイ素系材料の膜をエッチング中に観察できる場合は目視による方法、エッチングチャンパー中のプラズマの発光スペクトルなどの解析によるプラズマ中のイオン又は元素の分析による方法などを用いてもよい。また、エッチングクリアタイムではなく、ケイ素系材料を一部マスクし、所定時間エッチングした後、触針式の膜厚計や透過率を用いる方法、エリプソメトリーなどの光学的な方法によつて、エッチング除去された膜厚を測定する方法によつてもエッチング速度を求めることができ、それらは組み合わせて適用してもよい。

10

【0040】

本発明のフォトマスクの製造方法において、フォトマスクブランクを加工する際、ハードマスクとなる上層のエッチング加工は、遷移金属を含有するケイ素系材料の一般的なエッチング条件であるフッ素系ドライエッチングにより行われる。これに対して、下層は、上層をハードマスクとして、酸素を含有する塩素系ドライエッチングによりエッチングされる。特に、酸素を含有する塩素系ドライエッチングにより遷移金属を含有するケイ素系材料をエッチングする下層のエッチング条件の選択が重要である。

【0041】

ここで使用する酸素を含有する塩素系ドライエッチングは、塩素ガス( $Cl_2$ )等を用い、典型的には、フォトマスクブランクのクロム系材料膜をエッチングする際に使用する一般的なドライエッチング条件で、酸素添加量を調整して(酸素ガスと塩素系ガスとの比率を調整して)実施することができる。

20

【0042】

具体的には、塩素系ガスと酸素ガスとの比率(酸素ガス/塩素系ガス(モル比))を好ましくは0.001~1、より好ましくは0.003~0.5、特に好ましくは0.005~0.3とする。より具体的には、例えば塩素ガス100~300sccm、酸素ガス0.1~100sccm、ガス圧1~10mtorrといった条件を適用することができる。また、ヘリウムガスを1~20sccm添加してもよい。

30

【0043】

本発明においては、互いに接する2層のケイ素系材料の膜に、膜中の酸素及び窒素の合計の含有率に差があれば(上層中の窒素及び酸素の合計の含有率より、下層中の窒素及び酸素の合計の含有率を低くすれば)、上記の塩素系ドライエッチングを用いてエッチング選択性を得ることができる。上述のように、上層中の窒素及び酸素の合計の含有率 $C_1$ (モル%)と、下層中の窒素及び酸素の合計の含有率 $C_2$ (モル%)との差( $C_1 - C_2$ )が5以上、好ましくは10以上、更に好ましくは20以上があれば、上記のような方法を用いて適切な酸素添加量に調整することによって、上層のエッチング速度より、下層のエッチング速度を大きく、特に10倍以上のエッチング速度差を得ることができ、選択性を得るのに十分なエッチング速度差を得ることができる。

40

【0044】

本発明のフォトマスクの製造方法におけるマスクブランクの加工プロセスは下記のように行うことができる。

【0045】

まず、上記フォトマスクブランク上にレジスト膜を形成し、電子線を始めとする高エネルギー線によるパターン露光によりレジストパターンを得る。このレジストパターンを得る工程は、レジストパターンが好ましい耐性を持ち、高解像性が得られる方法であればいずれの方法を用いてもよいが、本発明の方法によれば、膜厚が150nm以下のレジスト膜でエッチングすることができ、更に、膜厚が100nm以下のレジスト膜によつても十分な精度をもった加工を行うことができる。なお、レジスト膜の膜厚の下限は、通常30

50

nm程度以上である。

【0046】

次に、第1段階のエッチング工程を実施する。この工程では、レジストパターンを上層である、下層より高い酸素と窒素の合計の含有率を有する、遷移金属を含有するケイ素系材料層に転写する。この転写はケイ素系材料の一般的なドライエッチング条件であるフッ素系ドライエッチングを用いるが、これはフッ素を含むガスを用いたドライエッチングである。フッ素を含むガスとは、フッ素元素を含むガスであればよく、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、更には水素原子を含むガスでもよく、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。

10

【0047】

エッチング条件としては、酸素ガスを含むガスを用いることが好ましく、例えば、フッ素を含むガスと酸素ガスとの比率（酸素ガス/フッ素を含むガス（モル比））を0.001~1000とすることができ、具体的には、フッ素を含むガス1~1000sccm、好ましくは10~100sccm、酸素ガス1~1000sccm、好ましくは10~100sccmとし、また、ガス圧を1~20mtorrとすればよい。なお、ここでのフッ素系ドライエッチングによる加工では、特開昭63-85553号公報（特許文献4）に示している酸化ケイ素膜をエッチングマスクとする場合と比較して、本発明のように、ケイ素系材料が遷移金属を含む、好ましくはモリブデンを含む場合には、エッチングがより容易になり、薄いレジスト膜での精密な加工に大きく寄与する。

20

【0048】

このエッチングでは、上層のみが完全にエッチング除去されればよいが、上層と共に下層の一部（上部）がエッチングされてもよい。第1段階のエッチング工程では、下層の少なくとも透明基板側の一部が残存するようにエッチングされればよく、上層全部のみ、又は上層全部と下層の透明基板から離間する側の一部が除去されればよい。また、上層と下層の間に組成の移行部がある場合には、上述した酸素及び窒素の合計の含有率差が十分に取れる部分が露出する程度の深さまでエッチングされればよい。

【0049】

次に、上記エッチングにより得られた上層のパターンを用いて、第2段階のエッチング工程を実施する。この工程では、上述した酸素を含有する塩素系ドライエッチングにより、第1段階のエッチング工程で除去されなかった遮光膜の残部（下層全部、又は下層の残部）のエッチング加工を行う。上述のとおり、上層と下層の間には十分なエッチング速度差があるため、レジスト膜の端部がエッチングにより一部後退し始めた場合にも、上層の受けるダメージは小さく、高精度なパターン転写を実現することができる。

30

【実施例】

【0050】

以下、実験例及び実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0051】

40

[実験例1]

石英基板上に形成した膜厚75nmのMoSiON（Mo：Si：O：N=1：4：1：4（モル比）、酸素と窒素の合計含有率は50モル%）よりなるケイ素系材料の膜を用い、塩素系ドライエッチング条件でのエッチングガス中の酸素量とエッチング速度を評価するため、下記条件に従い、酸素量を0~10.0sccmの間で変化させ、波長675nmの検査光に対する反射率変化を経時的に測定した。得られた結果を図1に示した。なお、図3に、用いたエッチング装置の概略を示した。図3中、1はチャンパー、2はアース、3は下部電極、4はアンテナコイル、5は被処理基板、RF1、RF2は高周波電源である。

RF1（RIE：リアクティブイオンエッチング）：パルス 700V

50

RF2 (ICP: 誘導結合プラズマ): CW (連続放電) 400W  
 圧力: 6mTorr  
 Cl<sub>2</sub>: 185sccm  
 O<sub>2</sub>: 0~10.0sccm  
 He: 9.25sccm

## 【0052】

図1に示されたドライエッチング時間に対する反射率の変化から、エッチング前の膜表面の反射率は40程度であるのに対して、エッチングが進むと反射率が低下し、膜のエッチングが終了すると、反射率は10程度になることがわかる。また、ここで用いた酸素と窒素の合計の含有率が50モル%であるMoSiON膜では、ドライエッチングにおける雰囲気ガスの酸素量を1sccm以上(酸素ガス/塩素ガス(モル比)を1/185以上)とすれば、ほとんどエッチングされないことがわかる。

10

## 【0053】

## [実験例2]

膜を、膜厚46nmのMoSiN(Mo:Si:N=1:3:1.5(モル比)、酸素と窒素の合計の含有率は27モル%)からなるケイ素系材料の膜として、実験例1と同様にして反射率変化を経時的に測定した。得られた結果を図2に示した。

## 【0054】

図2に示されるように、酸素量を2sccm(酸素ガス/塩素ガス(モル比)を2/185)とした場合には、約5nm/分でエッチングされ、また55sccm(酸素ガス/塩素ガス(モル比)を55/185)とした場合には、全くエッチングが進行しないことが確認された。

20

## 【0055】

## [実施例1]

石英基板上に、膜厚50nmのMoSiN(Mo:Si:N=1:3:1.5(モル比))からなる下層が成膜され、その上に、膜厚10nmのMoSiON(Mo:Si:O:N=1:4:1:4(モル比))からなる上層が形成された上層及び下層からなる遮光膜を有するフォトマスクブランクを準備し、その上にスピコートを用いて膜厚150nmのEB露光用化学増幅型レジスト膜を形成した。このレジスト膜に、EB露光装置で線幅400nmのパターン描画後、現像し、遮光膜を残す部位を保護するレジストパターンを形成した。

30

## 【0056】

次に、レジストパターンをエッチングマスクとして、下記エッチング条件1のフッ素系ドライエッチングでエッチングした。このエッチング条件で、上層の全部が除去され、更に、下層の上層側の一部が除去される。

## [エッチング条件1]

RF1(RIE): CW 54V  
 RF2(ICP): CW 325W  
 圧力: 5mTorr  
 SF<sub>6</sub>: 18sccm  
 O<sub>2</sub>: 45sccm  
 エッチング時間: 10秒

40

## 【0057】

その後、上層をマスクとして、下層の残部を下記エッチング条件2の塩素系ドライエッチングでエッチングした。

## [エッチング条件2]

RF1(RIE): パルス 700V  
 RF2(ICP): CW 400W  
 圧力: 6mTorr  
 Cl<sub>2</sub>: 185sccm

50

O<sub>2</sub> : 2 s c c m  
 He : 9 . 2 5 s c c m  
 エッチング時間 : 1 5 分

【 0 0 5 8 】

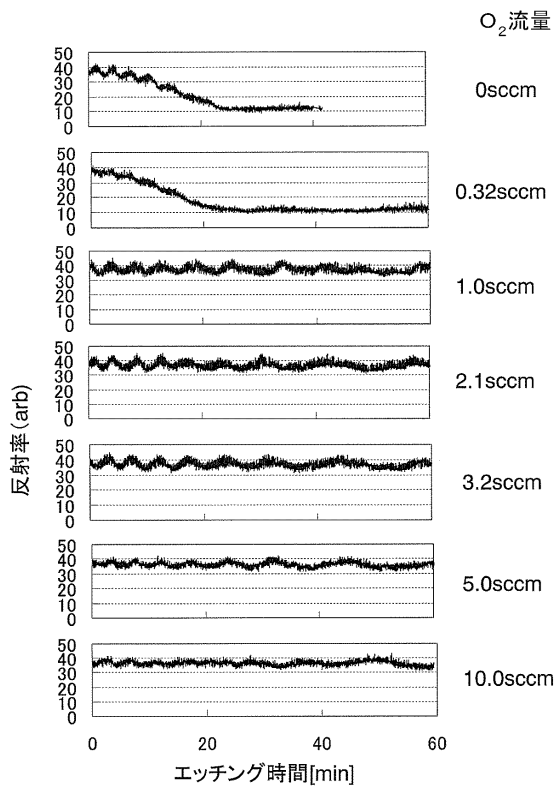
これら条件 1 及び 2 のエッチングを行うことによって、遮光膜を所定のパターン形状に精度よく形成することができた。

【 符号の説明 】

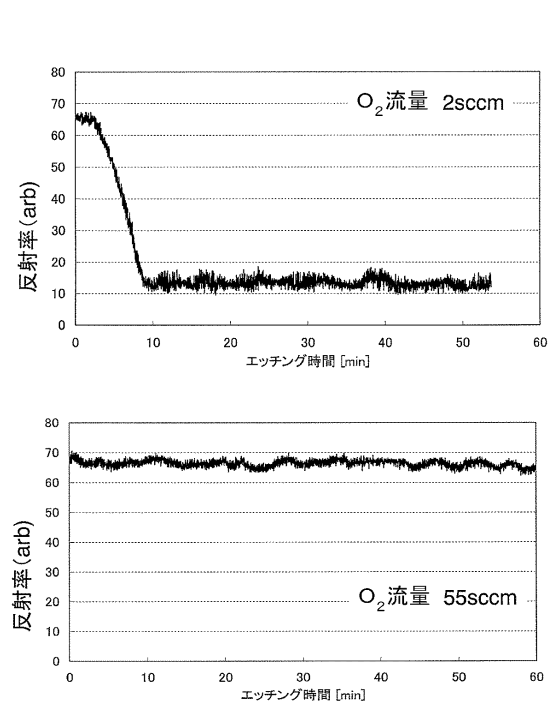
【 0 0 5 9 】

- 1 チャンバー
  - 2 アース
  - 3 下部電極
  - 4 アンテナコイル
  - 5 被処理基板
- R F 1 , R F 2 高周波電源

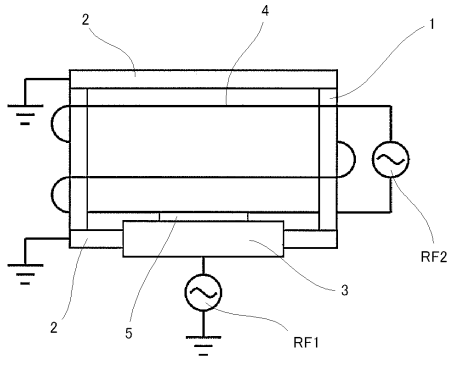
【 図 1 】



【 図 2 】



【図3】



## フロントページの続き

- (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
- (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 吉川 博樹  
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 木名瀬 良紀  
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 直江津工場内

審査官 植木 隆和

- (56)参考文献 特開2006-078807(JP,A)  
特開2001-027799(JP,A)  
特開2007-271774(JP,A)  
特開昭62-052551(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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