

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-2859

(P2011-2859A)

(43) 公開日 平成23年1月6日(2011.1.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 1/08 (2006.01)</b>	G03F 1/08 L	2H095
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>	H01L 21/30 502P	

審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-224523 (P2010-224523)	(71) 出願人	000113263
(22) 出願日	平成22年10月4日 (2010.10.4)		H O Y A 株式会社
(62) 分割の表示	特願2004-164956 (P2004-164956)		東京都新宿区中落合2丁目7番5号
	の分割	(74) 代理人	100091362
原出願日	平成16年6月2日 (2004.6.2)		弁理士 阿仁屋 節雄
		(74) 代理人	100090136
			弁理士 油井 透
		(74) 代理人	100105256
			弁理士 清野 仁
		(74) 代理人	100145872
			弁理士 福岡 昌浩
		(74) 代理人	100161034
			弁理士 奥山 知洋

最終頁に続く

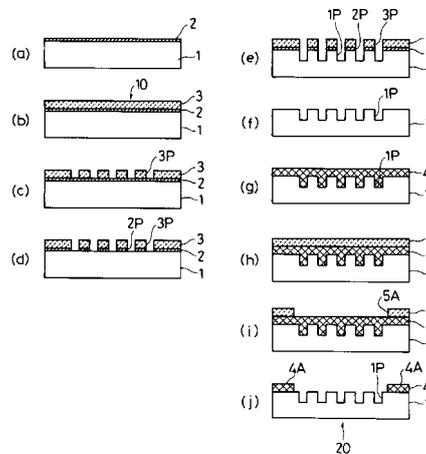
(54) 【発明の名称】 位相シフトマスクの製造方法及びテンプレートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】回路パターンの微細化や高精度化に貢献し得る位相シフトマスクの製造方法を提供する。

【解決手段】位相シフトパターン 1 P を形成するための石英基板 1 の上に、極薄膜（窒化クロム膜）2 を形成し、その上にレジスト膜 3 を形成した位相シフトマスクブランク 10 を素材として用い、レジスト膜 3 にレジストパターン 3 P を形成し、レジストパターンをマスクに極薄膜 2 をエッチングして極薄膜パターン 2 P を形成し、極薄膜パターン 2 P をマスクに石英基板 1 をエッチングして位相シフトパターン 1 P を形成し、位相シフトパターン 1 P の形成並びにレジストパターン 3 および極薄膜パターン 2 P の除去が完了した基板 1 上に遮光膜 4 を形成し、遮光膜 4 に対してレジスト 5 を用いて選択エッチングすることにより、必要箇所に遮光部 4 A を残しながら位相シフトパターン 1 P を露出させて、位相シフトマスク 20 を得る。極薄膜 2 の膜厚は、極薄膜パターン 2 P をマスクにして石英基板 1 に位相シフトパターンを形成するために必要最小限の厚さに設定する。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基層上に極薄膜およびレジスト膜が積層したマスクブランクを用いる位相シフトマスクの製造方法であって、

前記極薄膜は、タンタル、ジルコニウム、ハフニウムおよびタングステンのうち少なくともいずれかを含む材料からなり、前記基層をエッチングする際にマスクとして機能し、パターンが形成された前記極薄膜をマスクとして前記基層をエッチングし三次元パターンを形成することが可能な最小限の厚さに設定されており、

前記マスクブランクの前記レジスト膜にレジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターンをマスクに前記極薄膜をエッチングして極薄膜パターンを形成する工程と、

前記極薄膜パターンをマスクに前記基層をエッチングして三次元パターンである位相シフトパターンを形成する工程と、

前記位相シフトパターンの形成後、前記レジストパターンおよび前記極薄膜パターンを除去した状態で遮光膜を形成する工程と、

前記遮光膜に対してレジストを用いて選択エッチングすることにより、必要箇所に遮光部を残しながら前記位相シフトパターンを露出させる工程と

を備えることを特徴とする位相シフトマスクの製造方法。

## 【請求項 2】

前記基層は、透光性基板からなることを特徴とする請求項 1 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

## 【請求項 3】

前記透光性基板は、石英基板であることを特徴とする請求項 2 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

## 【請求項 4】

前記基層は、透光性基板上に透光性あるいは半透光性の膜よりなるシフト層を積層してなることを特徴とする請求項 1 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

## 【請求項 5】

前記シフト層は、モリブデンシリサイドを含有する材料からなることを特徴とする請求項 4 に記載の位相シフトマスクの製造方法。

## 【請求項 6】

前記極薄膜の膜厚は、5 nm ~ 40 nm の範囲に設定されていることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の位相シフトマスクの製造方法。

## 【請求項 7】

前記極薄膜を構成する材料と前記基層を構成する材料との間の基層のエッチングにおけるドライエッチング選択比が、

$$\left( \text{基層のエッチングレート} \right) / \left( \text{極薄膜のエッチングレート} \right) \quad 5$$

なる関係式を満たすことを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の位相シフトマスクの製造方法。

## 【請求項 8】

基層上に極薄膜およびレジスト膜が積層したマスクブランクを用いるナノインプリント等のパターン転写法の母型となるテンプレートの製造方法であって、

前記極薄膜は、タンタル、ジルコニウム、ハフニウムおよびタングステンのうち少なくともいずれかを含む材料からなり、前記基層をエッチングする際にマスクとして機能し、パターンが形成された前記極薄膜をマスクとして前記基層をエッチングし三次元パターンを形成することが可能な最小限の厚さに設定されており、

前記マスクブランクの前記レジスト膜にレジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターンをマスクに前記極薄膜をエッチングして極薄膜パターンを形成する工程と、

前記極薄膜パターンをマスクに前記基層をエッチングして三次元パターンを形成する工

10

20

30

40

50

程と、

前記三次元パターン形成後、前記レジストパターンおよび前記極薄膜パターンを除去した状態でアライメントマーク形成用膜を形成する工程と、

前記アライメントマーク形成用膜に対してレジストを用いて選択エッチングすることにより、三次元パターンが形成された部分以外の外周部のいずれかに所望のアライメントマークを残しながら前記三次元パターンを露出させる工程と、

を備えることを特徴とするテンプレートの製造方法。

【請求項 9】

前記基層は、透光性基板からなることを特徴とする請求項 8 に記載のテンプレートの製造方法。

10

【請求項 10】

前記透光性基板は、石英基板であることを特徴とする請求項 9 に記載のテンプレートの製造方法。

【請求項 11】

前記極薄膜の膜厚は、5 nm ~ 40 nm の範囲に設定されていることを特徴とする請求項 8 から 10 のいずれかに記載のテンプレートの製造方法。

【請求項 12】

前記極薄膜を構成する材料と前記基層を構成する材料との間の基層のエッチングにおけるドライエッチング選択比が、

(基層のエッチングレート) / (極薄膜のエッチングレート) = 5

20

なる関係式を満たすことを特徴とする請求項 8 から 11 のいずれかに記載のテンプレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、位相シフト効果を利用した超解像手法に用いられる位相シフトマスク製造用のマスクブランクおよびそのマスクブランクを用いた位相シフトマスクの製造方法、また、ナノインプリント法などに代表される所望の微細パターンを三次元形状のまま転写するパターン転写方法の母型となるテンプレート製造用のマスクブランクおよびテンプレートの製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

例えば、位相シフト法に使用される位相シフトマスクのなかに、回路パターンの転写領域の外周部に、ステップによる露光時に転写領域外に露光光がはみ出すのを防止するための遮光帯や位置合わせのためのアライメントマークが設けられたものがある（例えば、特許文献 1 参照）。これらの遮光帯やアライメントマークは、一般的に、透光性基板や半透光性膜などの基層の上に遮光膜を形成し、その遮光膜をパターンエッチングすることにより形成されている。

【0003】

40

また、ナノインプリント法などに代表されるパターン転写方法の母型となるテンプレートにおいても、同様の方法でアライメントマークが形成されている。

【0004】

前記の理由により、位相シフトマスクやテンプレートを製造するための素材であるマスクブランクは、透光性基板や半透光性膜などの基層の上に遮光膜を形成した製品形態で、マスクブランクのメーカーから、マスクブランクを使用してフォトマスクやテンプレートを製作するユーザーに提供される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

50

【特許文献1】特許第3282207号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、遮光帯やアライメントマークを形成するための遮光膜は、透光性基板や半透光性膜などの基層に対し位相シフトパターン等の三次元パターンをエッチング形成する際のマスク手段としても利用することになるので、パターン形成の解像度を上げるためには、つまり、回路パターンの微細化や高精度化の要求に応えるためには、極力薄膜化するのが有効であると考えられるが、遮光帯やアライメントマークを形成するという性格上、所定の光学濃度（通常3以上）や反射率、膜応力といった遮光体としての性能が要求されるため、それ自体の膜厚を薄くするには限界があり、結果的に解像度の向上に限界が生じていた。

10

【0007】

本発明は、上記事情を考慮し、回路パターンの微細化や高精度化に貢献し得るマスクブランク、および、それを用いて位相シフトマスクやテンプレートを製造する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】

【0008】

上述の課題を解決するため、本発明の第1の態様のマスクブランクは、転写用の三次元パターンを形成するための基層の上に、該基層をエッチングする際にマスク機能を発揮する極薄膜を形成し、その上に該極薄膜をエッチングする際にマスク機能を発揮するレジスト膜を形成してなり、前記レジスト膜にレジストパターンを形成する工程、前記レジストパターンをマスクに前記極薄膜をエッチングして極薄膜パターンを形成する工程、前記極薄膜パターンをマスクに前記基層をエッチングして前記三次元パターンを形成する工程を、この順に経ることで位相シフトマスクまたはテンプレートを製造する場合に素材として用いられるマスクブランクであって、前記極薄膜の膜厚が、前記極薄膜パターンをマスクにして前記基層に三次元パターンを形成するために必要な最小限の厚さに設定されていることを特徴とする。

20

【0009】

本発明の第2の態様は、第1の態様に記載のマスクブランクであって、前記極薄膜の膜厚が5nm～40nmの範囲に設定されていることを特徴とする。

30

【0010】

本発明の第3の態様のマスクブランクは、基層上に転写用の三次元パターンとして位相シフトパターンを形成した上で、その位相シフトパターンが露出した基層の上に遮光膜を形成してなることを特徴とする。

【0011】

本発明の第4の態様の位相シフトマスクの製造方法は、第1または第2の態様に記載のマスクブランクを素材として用いることにより位相シフトマスクを製造する方法であって、前記マスクブランクの前記レジスト膜にレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンをマスクに前記極薄膜をエッチングして極薄膜パターンを形成する工程と、前記極薄膜パターンをマスクに前記基層をエッチングして前記三次元パターンとしての位相シフトパターンを形成する工程と、前記位相シフトパターンの形成および少なくともレジスト層の除去が完了した前記基層の上に遮光膜を形成する工程と、該遮光膜をレジストを用いて選択エッチングすることにより、必要箇所に遮光部を残しながら前記位相シフトパターンを露出させる工程と、を備えることを特徴とする。

40

【0012】

本発明の第5の態様は、第4の態様に記載の位相シフトマスクの製造方法であって、前記位相シフトパターンを形成した後、前記極薄膜パターンをいったん除去してから、位相シフトパターンの露出した前記基層の上に前記遮光膜を形成し、該遮光膜をレジストを用いて選択エッチングすることにより、必要箇所に遮光部を残しながら前記位相シフトパタ

50

ーンを露出させることを特徴とする。

【0013】

本発明の第6の態様は、第4の態様に記載の位相シフトマスクの製造方法であって、前記位相シフトパターンを形成した後、前記極薄膜パターンを除去せずに残したまま、位相シフトパターンの露出した前記基層の上に前記遮光膜を形成し、該遮光膜及び極薄膜をレジストを用いて選択エッチングすることにより、必要箇所に遮光部を残しながら前記位相シフトパターンを露出させることを特徴とする。

【0014】

本発明の第7の態様は、第4～第6の態様のいずれかに記載の位相シフトマスクの製造方法であって、前記基層が、透光性基板、または、透光性基板上に透光性あるいは半透光性の膜よりなるシフト層を積層してなるものであることを特徴とする。

10

【0015】

本発明の第8の態様は、第4～第7の態様のいずれかに記載の位相シフトマスクの製造方法であって、前記極薄膜を構成する材料と、前記位相シフトパターンを形成するための基層を構成する材料の基層のエッチングにおけるドライエッチング選択比が、

$$\left( \text{基層のエッチングレート} \right) / \left( \text{極薄膜のエッチングレート} \right) \quad 5$$

なる関係式を満たすことを特徴とする。この場合、フッ素ガスを含むガスを用いたドライエッチングを行うのが好ましい。

【0016】

本発明の第9の態様は、第4～第8の態様のいずれかに記載の位相シフトマスクの製造方法であって、前記極薄膜が、少なくともCrおよび/またはTaを含有する材料よりなることを特徴とする。

20

【0017】

本発明の第10の態様は、第4～第9の態様のいずれかに記載の位相シフトマスクの製造方法であって、前記遮光膜の選択エッチングを湿式で行うことを特徴とする。

【0018】

本発明の第11の態様は、第4～第9の態様のいずれかに記載の位相シフトマスクの製造方法であって、前記遮光膜の選択エッチングを乾式で行うことを特徴とする。この場合、塩素を含むガスを用いたドライエッチングを行うのが好ましい。

【0019】

本発明の第12の態様のテンプレートの製造方法は、第1または第2の態様に記載のマスクブランクを素材として用いることにより、ナノインプリント等のパターン転写法の母型となるテンプレートを製造する方法において、前記マスクブランクの前記レジスト膜にレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンをマスクに前記極薄膜をエッチングして極薄膜パターンを形成する工程と、前記極薄膜パターンをマスクに前記基層をエッチングして前記三次元パターンを形成する工程と、前記位相シフトパターンの形成および少なくともレジスト層の除去が完了した前記基層の上にアライメントマーク形成用膜を形成する工程と、該アライメントマーク形成用膜をレジストを用いて選択エッチングすることにより、三次元パターンが形成された部分以外の外周部のいずれかに所望のアライメントマークを残しながら前記三次元パターンを露出させる工程と、を備えることを特徴とする。

30

40

【発明の効果】

【0020】

本発明の第1の態様のマスクブランクは、基層をエッチングする際にマスク機能を発揮する基層上に積層した極薄膜の膜厚を、エッチングによりパターン形成するのに必要な最小限の厚さに設定し、極薄膜の役割をパターン形成のための加工マスク手段に特化させたので、つまり、光学濃度を確保するための制限を無くして加工マスク手段としての役割に特化させたので、基層に形成する三次元パターンの微細化・高精度化に貢献することができる。その場合、本発明の第2の態様のように、極薄膜の膜厚を5nm～40nmの範囲に設定するのが望ましい。

50

## 【 0 0 2 1 】

本発明の第3の態様のマスクブランクは、基層上に位相シフトパターンを形成した後で改めて基層の上に遮光膜を形成したマスクブランクであるから、その遮光膜を選択エッチングして、必要箇所に遮光部を残しながら位相シフトパターンを露出させることにより、位相シフトマスクを製造することができる。

## 【 0 0 2 2 】

本発明の第4の態様の位相シフトマスクの製造方法によれば、極薄膜パターンをマスクにして基層に位相シフトパターンを形成した後、改めて基層上に遮光膜を形成し、その遮光膜を選択エッチングすることで、必要箇所に遮光部を残しながら位相シフトパターンを露出させるようにし、位相シフトパターン形成時にマスク手段として利用する極薄膜と、遮光部を形成するための遮光膜とを全く別に設けるようにしたので、最初の極薄膜の膜厚については、パターン形成の解像度向上に特化させて決めることができ、その膜厚をパターン形成に必要な最小限の厚みとすることにより、解像度の向上に寄与することができる。

10

## 【 0 0 2 3 】

本発明の第5の態様の位相シフトマスクの製造方法によれば、位相シフトパターンの形成後、マスク手段として用いた極薄膜パターンをいったん除去してから、改めて遮光膜を形成するので、極薄膜と遮光膜のエッチング条件が異なる場合でも、それぞれ独立したエッチング条件で処理できるので、エッチングの管理がやりやすくなる。

## 【 0 0 2 4 】

本発明の第6の態様の位相シフトマスクの製造方法によれば、位相シフトパターンの形成後、マスク手段として用いた極薄膜パターンを除去せずに残したまま、改めて遮光膜を形成し、その後、遮光膜及び極薄膜をレジストを用いて選択エッチングするようにしているので、極薄膜パターンを除去する工程を省いた材料設計およびプロセス設計が可能となる。

20

## 【 0 0 2 5 】

本発明の第7の態様の位相シフトマスクの製造方法によれば、前記基層が、透光性基板だけの場合および透光性基板の上に透光性の膜よりなるシフト層が積層されたものである場合は、透過型の位相シフトマスクを作ることができるし、透光性基板上に半透光性の膜よりなるシフト層が積層されたものである場合は、ハーフトーン型の位相シフトマスクを作ることができる。

30

## 【 0 0 2 6 】

本発明の第8の態様の位相シフトマスクの製造方法によれば、極薄膜の材料と基層の材料のドライエッチング選択比を限定したことにより、基層のドライエッチングレートを基準にして極薄膜の膜厚を必要最小限に定義することが可能となる。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の第9の態様の位相シフトマスクの製造方法によれば、極薄膜が、少なくともCrおよび/またはTaを含有する材料よりなるので、既存のフォトマスクプロセスへの適用が容易にできる。

## 【 0 0 2 8 】

本発明の第10の態様の位相シフトマスクの製造方法によれば、遮光膜の選択エッチングを基層にダメージを与えることが少ない湿式で行うようにしたので、プロセス負荷が少ないマスクプロセスの適用が可能となる。

40

## 【 0 0 2 9 】

本発明の第11の態様の発明の位相シフトマスクの製造方法によれば、遮光膜の選択エッチングを乾式で行うようにしたので、高精度マスク加工を実現しながら、好適で柔軟なマスクプロセスの設計が可能となる。

## 【 0 0 3 0 】

本発明の第12の態様のテンプレートの製造方法によれば、極薄膜パターンをマスクにして基層に三次元パターンを形成した後、改めて基層上に遮光膜を形成し、その遮光膜を

50

選択エッチングすることで、必要箇所に遮光部を残しながら三次元パターンを露出させるようにし、三次元パターン形成時にマスク手段として利用する極薄膜と、アライメントマークを形成するための遮光膜とを全く別に設けるようにしたので、最初の極薄膜の膜厚については、パターン形成の解像度向上に特化させて決めることができ、その膜厚をパターン形成に必要な最小限の厚みとすることにより、解像度の向上に寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明の実施例1の工程図である。

【図2】本発明の実施例2の工程図である。

【図3】本発明の実施例3の工程図である。

【図4】本発明の実施例4の工程図である。

【図5】本発明の実施例5の工程図である。

【図6】本発明の実施例6の工程図である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

第1のマスクブランクの層構造の例としては、図1(b)に示すように、石英等の透光性基板1を基層とし、その上に極薄膜2、レジスト膜3を順に形成したものを挙げるができる。また、第2のマスクブランクの層構造の例としては、透光性基板の上に透光性の膜よりなるシフト層を積層したものを基層とし、その上に極薄膜、レジスト膜を順に形成したものを挙げるができる。また、第3のマスクブランクの層構造の例としては、図4(b)に示すように、透光性基板1の上に半透過性の膜よりなるハーフトーン層(シフト層)11を積層したものを基層とし、その上に極薄膜2、レジスト膜3を順に形成したものを挙げるができる。

【0033】

いずれのマスクブランク10、110も、極薄膜2の膜厚は、極薄膜2に形成したパターンをマスクにして基層(透光性基板やその上にシフト層を設けたもの)に位相シフトマスク等の三次元パターンを形成するために必要な最小限の厚さ、例えば5nm~40nmの範囲に設定してある。また、極薄膜2は、少なくともCrおよび/またはTaを含有する材料より構成してある。また、極薄膜2を構成する材料と基層を構成する材料の基層のエッチングにおけるドライエッチング選択比は、

$$\left( \text{基層のエッチングレート} \right) / \left( \text{極薄膜のエッチングレート} \right) \quad 5$$

なる関係式を満たすように設定してある。

【0034】

このようなマスクブランクを素材にして位相シフトマスクを製造する実施形態の製造方法は、図1に一例を示すように、(c)マスクブランク10のレジスト膜3にレジストパターン3Pを形成する工程と、(d)そのレジストパターン3Pをマスクに極薄膜2をエッチングして極薄膜パターン2Pを形成する工程と、(e)極薄膜パターン3Pをマスクに基層(透明基板1)をエッチングして三次元パターンとしての位相シフトパターン1Pを形成する工程と、(g)位相シフトパターン1Pの形成および少なくともレジスト層3の除去が完了した基層(透光性基板1)の上に遮光膜4を形成する工程と、(h)~(j)遮光膜4をレジスト5を用いて選択エッチングすることにより、必要箇所に遮光部4Aを残しながら位相シフトパターン1Pを露出させる工程と、を備えている。

【0035】

この場合、図1に示すように、位相シフトパターン1Pを形成した後、極薄膜パターン2Pをいったん除去してから(f)、位相シフトパターン1Pの露出した基層(透光性基板1)の上に遮光膜4を形成し、該遮光膜4をレジスト5を用いて選択エッチングすることにより、必要箇所に遮光部4Aを残しながら位相シフトパターン1Pを露出させる方法と、図3に示すように、位相シフトパターン1Pを形成した後、極薄膜パターン2Pを除去せずに残したまま、位相シフトパターン1Pの露出した基層(透光性基板1)の上に遮

10

20

30

40

50

光膜 4 を形成し、該遮光膜 4 及び極薄膜 2 をレジスト 5 を用いて選択エッチングすることにより、必要箇所に遮光部 4 A を残しながら位相シフトパターン 1 P を露出させる方法とがある。ここで、遮光膜 4 の選択エッチングは、湿式で行ってもよいし、乾式で行ってもよい。

【 0 0 3 6 】

また、以上においては、位相シフトマスクを製造する場合について述べたが、ナノインプリント法などにおいて用いるテンプレートを前記のマスクブランクにより製造することもできる。

【 0 0 3 7 】

その場合の製造方法としては、マスクブランクのレジスト膜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マスクに極薄膜をエッチングして極薄膜パターンを形成する工程、極薄膜パターンをマスクに基層をエッチングして三次元パターンを形成する工程、位相シフトパターンの形成および少なくともレジスト層の除去が完了した基層の上にアライメントマーク形成用膜を形成する工程、アライメントマーク形成用膜をレジストを用いて選択エッチングすることにより、三次元パターンが形成された部分以外の外周部のいずれかに所望のアライメントマークを残しながら三次元パターンを露出させる工程、を順に行う。

10

【 0 0 3 8 】

次に具体的な実施例について述べる。実施例 1 ~ 3 は透過型の位相シフトマスクを作る方法、実施例 4 ~ 6 はハーフトーン型の位相シフトマスクを作る方法の工程を示している。

20

【実施例 1】

【 0 0 3 9 】

図 1 を参照ながら実施例 1 の位相シフトマスクの製造方法を説明する。

まず、透光性基板（以下、石英基板と言う）1 上に、スパッタ法を用いて厚さ 5 nm に窒化クロム膜（極薄膜）2 を成膜し、（a）に示すような加工用極薄窒化クロム膜 2 付き石英基板 1 を作製した。窒化クロム膜 2 は、クロムをスパッタターゲットとし、窒素ガスをスパッタガスに用いた反応性スパッタ成膜において作製した。極薄窒化クロム膜 2 の膜厚は光学式膜厚計により測定した。また、測定値の正確性については、基板 1 と窒化クロム膜 2 を破断して、断面 TEM（トンネル電子顕微鏡）像を観察し、確認した。

30

【 0 0 4 0 】

次に、加工用極薄窒化クロム膜 2 付き石英基板 1 上に、電子線レジスト膜 3〔富士フィルムアーチ（F F A）社製：商品番号 C A R - F E P 1 7 1〕を塗布して、（b）に示すようなマスクブランク 1 0 を得た。

【 0 0 4 1 】

次に、（c）に示すように、所望のパターンによる電子線描画を行った後、レジスト 3 を現像してレジストパターン（一次パターン）3 P を形成し、引き続いて、通常のフォトマスク加工と同様に、塩素と酸素の混合ガス（ $Cl_2 : O_2 = 90 s c c m : 10 s c c m$  の混合ガス）を用いたドライエッチングにより、レジストパターン 3 P に沿って加工用極薄窒化クロム膜 2 をドライエッチングした。これにより、（d）に示すような窒化クロム膜パターン 2 P（二次パターン）を得た。

40

【 0 0 4 2 】

この際のエッチング時間は、標準的なドライエッチング条件（エッチングガス混合比：前述、ガス圧力：10 m T o r r、RF 出力：500 W）において約 13 秒であり、オーバーエッチング時間を含めても 20 秒で終了した。このエッチング時間は、通常のフォトマスク用遮光膜のエッチング時間に約 7 分を要する（通常 Cr 遮光膜の厚さ：1050）のに比べても十分に短い時間であり、レジストパターン 3 P のエッチングダメージ（後退、変形）も、エッチング時間の短縮に比して抑制することができた。

【 0 0 4 3 】

次に、（e）に示すように、レジストパターン 3 P を残したまま、極薄窒化クロムパタ

50

ーン 2 P を次工程のエッチングマスクとして、フッ素を含むガスを用いたドライエッチングにより、石英基板 1 を所定量エッチングして、位相シフトパターン 1 P (三次パターン) を得た。本実施例では、エッチングガスに  $\text{CHF}_3$  と  $\text{O}_2$  の混合ガスを用い ( $\text{CHF}_3$  :  $\text{O}_2 = 95 \text{ sccm} : 5 \text{ sccm}$ )、エッチング圧力  $5 \text{ mTorr}$ 、RF 出力  $200 \text{ W}$  にて 8 分 30 秒のエッチングを行った。

#### 【0044】

本実施例における石英基板 1 のエッチング掘り込み量は、波長  $193 \text{ nm}$  の光において位相シフトパターン 1 P 部分にて光位相差が  $180^\circ$  となるように調節した。この場合、石英基板 1 のエッチング中、転写パターンの元となる極薄窒化クロム膜パターン 2 P は、エッチング用マスクとして十分に機能した。

#### 【0045】

次に、(f) に示すように、レジストパターン 3 P を所定の酸洗浄により除去した後、窒化クロム膜パターン 2 P を硝酸第 2 セリウムアンモン溶液により除去し、所望の石英掘り込みパターンからなる加工基板を得た。

#### 【0046】

次に、(g) に示すように、前工程により得られたパターン加工済み石英基板 1 上に、スパッタ法を用いて Cr を含む材料による遮光膜 4 を形成した。当該 Cr を含む材料による遮光膜 4 は、光学濃度、反射率、膜応力などフォトマスク用の遮光膜として一般的に用いられているものを使用した。本実施例における遮光膜 4 の膜厚は、約  $105 \text{ nm}$  であった。

#### 【0047】

次いで、(h) のように、遮光膜 4 の上にポジ型フォトレジストを塗布してレジスト膜 5 を形成した後、必要に応じて露光、湿式現像した。本実施例では、フォトレジストに THMR i P - 3500 (東京応化社製) を用い、(i) のように、フォトマスク中央部が開口 (開口部 5 A) した遮光帯 4 A のパターン (遮光部) を形成し、フォトマスクのメインパターン部を露出させた。

#### 【0048】

さらに、これにより得られたフォトレジストパターンを元に、レジストパターン開口部 5 A に露出した遮光膜 5 部分を硝酸第 2 セリウムアンモン溶液を用いてウェットエッチングにより除去した。

#### 【0049】

以上の工程により、フォトマスク外周部に遮光帯 4 A を有し、メインパターンが石英パターンからなるフォトマスク 20 (位相シフトマスク) を得ることができた。

#### 【0050】

この製造方法においては、フォトマスクのメインパターン (位相シフトパターン 1 P = 三次パターン) を形成する際の転写元となる極薄窒化クロム膜パターン 2 P (二次パターン) が、レジストパターン 3 P (一次パターン) の転写加工に要点を絞って薄膜化されているため、従来行われてきたパターン形成方法に比べて十分に短いエッチング時間もしくは十分にダメージの少ないエッチング条件にて二次パターン形成が可能となり、結果的に一次パターンにより近い転写パターンを得ることが可能となった。

#### 【実施例 2】

##### 【0051】

図 2 を参照して実施例 2 について説明する。この実施例 2 では、一次パターンであるレジストパターン 3 P を除去するケースを示す。

この実施例では、最初に石英基板 1 上に形成する窒化クロム膜 2 の厚さを  $40 \text{ nm}$  とした。それ以外は実施例 1 と同様であった。なお、実施例 1 と窒化クロム膜 2 の膜厚が異なるが、本実施例では実施例 1 と同様の窒化クロムドライエッチング条件において、オーバーエッチング時間込み (ジャストエッチング時間:  $100 \text{ 秒}$ ) で  $120 \text{ 秒}$  のエッチングにて窒化クロム膜 2 の加工を行った。この場合も、実施例 1 と同様に、通常のクロムを含む遮光膜のエッチング時間に比べて十分に短い時間での加工が可能であった。

10

20

30

40

50

## 【0052】

(a) ~ (d) までは実施例 1 と同様に加工を行い、(d) の工程 (窒化クロム膜パターン 2 P の形成工程) の終了後、所定のレジスト除去方法および洗浄方法により、(e 1) レジストパターン 3 P (一次パターン) を除去した。この際、レジストの除去はパターン転写の忠実性を考慮し、極薄窒化クロム膜パターン 2 P (二次パターン) および石英基板 1 材料にダメージを与えない方法を採用することが好ましい。

## 【0053】

本実施例では、レジスト指定のレジスト剥離材を使用し、所定の洗浄を行うことで、実質的にレジストパターン 3 P を除去した。レジストパターン除去後、(e 2) 露出した極薄窒化クロム膜パターン 2 P (二次パターン) をマスクとして、実施例 1 と同様に、下地の石英基板 1 をドライエッチングにより加工した。以降の (f) ~ (j) の工程は実施例 1 と同様である。(f) の工程では、この段階で既にレジストパターン 3 P は除去済みなので、残った極薄窒化クロム膜パターン 2 P を、実施例 1 と同様に湿式除去した。

10

## 【0054】

このように、レジストパターン 3 P を除去してから、下地基材 (石英基板 1) のドライエッチングを行う場合の利点としては、ドライエッチングの時点で有機物からなるレジストが除去されているため、ドライエッチング装置内での有機汚染 (有機物の再付着)、レジスト起因の欠陥防止、ドライエッチング表面における化学的活性種不均衡の回避などによる加工品質の向上が挙げられる。本ドライエッチングは、実施例 1 と同様の条件を用いた。

20

## 【0055】

$\text{CHF}_3$  と酸素の混合ガスによる石英基板 1 のエッチング中、石英を構成する  $\text{SiO}_2$  と窒化クロム膜のドライエッチング選択比は約 20 対 1 であり、イオンダメージ等による窒化クロム膜の消失は膜厚にして約 8.5 nm であった。したがって、本実施例において窒化クロム膜によるパターン 2 P は、石英のパターニングにおいてエッチングマスクとして十分に機能した。

## 【0056】

なお、本実施例のように、レジストパターン 3 P を除去した後に極薄窒化クロム膜パターン 2 P を用いてフッ素系のガスで下地を加工する場合、エッチング出力が高いなどエッチング条件が厳しくなると、窒化クロム膜の最表面がフッ化される場合がある。最表面が著しくフッ化されると、その後の湿式工程にて極薄クロム系膜の除去が均一に行われなくなる可能性があるため、フッ素系ガスによるエッチング条件は留意する必要がある。このような場合の対処方法については、実施例 3 に記載した。

30

## 【実施例 3】

## 【0057】

図 3 を参照して実施例 3 について説明する。

極薄膜には、実施例 1 と同様に窒化クロム膜 2 を用いた。窒化クロム膜 2 の厚さは、実施例 1 と同様に 5 nm とした。(a) ~ (e) の工程は実施例 1 と同様とした。(e) の工程において石英基板 1 のドライエッチング加工が終了した後、レジストパターン 3 P (一次パターン) のみを除去し、(f) のように極薄窒化クロムパターン 2 (二次パターン) が残った状態で、これを除去せずに、(g) のように、通常の遮光膜 4 の成膜を実施した。これにより、極薄窒化クロム膜 2 の除去工程が省けるため、工程上では、大きなメリットとなる。

40

## 【0058】

以後、本実施例においても、実施例 1、2 と同様に、(h) ~ (j) の工程に示すように、レジスト 5 を用いた選択エッチングを行うことにより、遮光帯 4 B のパターンを備えたフォトマスク 20 B を得た。

## 【0059】

このような製造方法を採用することによるその他の利点としては、二次パターンを形成するための極薄膜 2 の材料を適宜選択することにより、従来のクロムを含む遮光膜材料とは異

50

なる材料を用いることが可能であり、これにより、最終的なフォトマスク 20B において、基板 1 と従来の遮光膜 4 の材料との間に、任意の薄膜を挟み込むことが可能となることが挙げられる。

#### 【0060】

一例としては、所望の光波長において窒化クロムよりも消衰係数が小さく、屈折率が小さい酸化クロム膜を極薄膜 2 に適用して、従来の遮光膜 4 と基板 1 の間に挟み込むことで、遮光膜 4 と基板 1 の界面における光反射の影響を好適に制御することが可能となる。

#### 【実施例 4】

#### 【0061】

図 4 を用いて実施例 4 について説明する。

本実施例では、(a) に示すように、石英基板 1 の上に MoSiN (酸化窒化モリブデンシリサイド) からなる ArF 用ハーフトーン位相シフト膜 (半透光性の膜よりなるシフト層) 11 を形成し、その上に極薄窒化クロム膜 2 を形成してある。MoSiN 膜 11 は、ArF 用ハーフトーン型位相シフト膜としての膜設計が施されており、ArF 波長において、露光光の位相が 180° 反転する膜厚 (約 69 nm) にて透過率 6% のものである。

10

#### 【0062】

本実施例では、実施例 1 と同様に、MoSiN 膜 11 上に 5 nm 厚の極薄窒化クロム膜 2 を成膜し、その上にレジスト膜 3 を形成して、(b) に示すマスクブランク 110 とした。

20

#### 【0063】

(c) ~ (f) の工程において、このマスクブランク 110 に対し、実施例 1 と同様のレジストプロセスおよびパターニングプロセスを施し、レジストパターン 3P を用いた極薄窒化クロム膜 2 のエッチング後、レジストパターン 3P を残したまま極薄窒化クロム膜パターン 2P を用いて、MoSiN 膜 11 をエッチングして、パターン (三次パターン) を転写した。エッチングは CF<sub>4</sub> と酸素の混合ガスを用い (CF<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> = 95 sccm : 5 sccm)、ガス圧力 : 5 mTorr、RF 出力 : 200 W において実施し、これにより、MoSiN 膜 11 に所望のハーフトーンマスクパターン (三次パターン) 11P を形成した。

#### 【0064】

その後、(f) ~ (j) の工程では、実施例 1 と同様に、レジストパターン 3P、窒化クロム膜パターン 2P の除去後、MoSiN からなるハーフトーンマスクパターン 11P が露出した表面に、通常のクロムを含む遮光膜 4 を形成し、さらにフォトレジストを塗布、露光、現像を施して、遮光膜 4 による遮光帯 4A および所望のパターン形成を実施した後、メインパターン部分が露出してなるハーフトーン型位相シフトマスク (位相シフトマスク) 120 を得た。

30

#### 【0065】

この製造方法においても、実施例 1 と同様に、フォトマスクのメインパターン (ハーフトーンマスクパターン 11P = 三次パターン) を形成する際の転写元となる極薄窒化クロム膜パターン 2P (二次パターン) が、レジストパターン 3P (一次パターン) の転写加工に要点を絞って薄膜化されているため、従来行われてきたパターン形成方法に比べて充分に短いエッチング時間もしくは十分にダメージの少ないエッチング条件にて二次パターン形成が可能となり、結果的に一次パターンにより近い転写パターンを得ることが可能となった。

40

#### 【実施例 5】

#### 【0066】

図 5 は実施例 5 の工程を示している。この実施例 5 は、実施例 4 のように石英基板 1 上にハーフトーン型位相シフト膜 11 が形成されたマスクブランク 110 に対して、実施例 2 と同様の工程を実施することにより、ハーフトーン型の位相シフトマスク 120 を製造する場合の例である。

50

## 【実施例 6】

## 【0067】

図6は実施例6の工程を示している。この実施例6は、実施例4のように石英基板1上にハーフトーン型位相シフト膜11が形成されたマスクブランク110に対して、実施例3と同様の工程を実施することにより、ハーフトーン型の位相シフトマスク120Bを製造する場合の例である。

## 【実施例 7】

## 【0068】

この実施例7は、以上述べた位相シフトマスクとは違って、アライメントマーク付きのナノインプリント法用のテンプレートを作製する場合の例である。この場合は、まず、実施例1の(a)~(g)と同様の工程を実施することにより、所望の三次元パターンが石英基板1に加工されてなる加工済みマスクの上に、所望のクロムを含む遮光膜4が付与されたものを得た。ここで、石英基板1に形成した三次元パターンのパターン深さは、目的とするナノインプリント法に要求される深さとした。

10

## 【0069】

この上にフォトレジストを塗布した後、石英基板1上の三次元パターンが形成された部分以外の外周部のいずれかに、所望のアライメントマークが形成されるようフォトレジストを光露光し、レジストの現像、不要な遮光膜4の除去を経て、アライメントマーク付きのナノインプリント法用テンプレートマスクを作製した。

20

## 【0070】

このテンプレート製造方法においても、メインパターン(三次パターン)を形成する際の転写元となる極薄窒化クロム膜パターン2P(二次パターン)が、レジストパターン3P(一次パターン)の転写加工に要点を絞って薄膜化されているため、従来行われてきたパターン形成方法に比べて十分に短いエッチング時間もしくは十分にダメージの少ないエッチング条件にて二次パターン形成が可能となり、結果的に一次パターンにより近い転写パターンを得ることが可能となった。

## 【0071】

なお、これら実施例に用いた極薄膜2については、マスクの加工プロセスを考慮すると、他の層や基板材料と化学的に差別化できることが望ましい。実施例において用いた窒化クロムに代表されるクロムを含む材料は、湿式プロセスにおいても乾式(ドライエッチング)プロセスにおいても、他の、特に珪素を含む材料との差別化が容易であり、本目的には好適である。

30

## 【0072】

クロムを含む材料以外としては、特に乾式(ドライエッチング)プロセスにおいて、珪素を含む材料と差別化が可能な、タンタル(Ta)、ジルコニウム、ハフニウム、タンゲステンなどを含む材料(合金、単金属の酸化物、窒化物、炭化物、酸窒化物、炭窒化物、酸化窒化炭化物、同様に合金の酸化物、窒化物、炭化物、酸窒化物、炭窒化物、酸化窒化炭化物)が挙げられる。

## 【0073】

また、最終的に加工する基材が石英や珪素を含む材料であっても、後述する乾式加工プロセスなどでは、エッチング用のガス種を選択することで、極薄膜2と最終加工材との間の加工速度差を生じさせることができ、これを利用することで、珪素を含む材料も好適に用いることが可能である。

40

## 【0074】

その一例としては、エッチングガスにSF<sub>6</sub>を含むガスを用いたドライエッチングにおいて、SiとSiO<sub>2</sub>の間には20倍近いエッチングレート差が生じることなどが挙げられる。

## 【0075】

また、上記材料を用いて作製する極薄膜2の膜厚方向における膜組成としては、膜自体に光学的、化学的および物理的機能を付与する目的で、多層膜としても良いし、あるいは

50

、膜厚方向に傾斜組成を有しても良い。その一例としては、光学的機能の場合、極薄膜を作製した後に行う薄膜の品質検査などにおいて、所望の波長に対して反射率を制御する目的で、酸化膜や窒素化膜などが膜の表層に位置するような設計にすることが可能である。

【0076】

同様にして、加工用極薄膜としての主たる機能を阻害しないならば、化学的耐久性を向上させるために、膜の表層近傍の組成を任意にデザインすることが可能である。

【0077】

また、物理的特性においても、例えば極薄膜全体の膜応力を緩和させることを目的に、膜中に酸素や窒素や炭素あるいは水素などを導入したり、膜応力の異なる複数の膜を積層させ、バイメタル効果を用いて、応力制御することも可能である。

10

【0078】

一方、実施例において用いた各種ドライエッチングガスに関しても、表記に限定されるわけではなく、例えば塩素系ガスの場合、 $Cl_2$ 、 $SiCl_4$ 、 $CHCl_3$ 、 $CCl_4$ などが挙げられる。

同様にフッ素系ガスに関しても、 $CF_4$ や $CHF_3$ 以外にも、 $SF_6$ 、 $C_4F_8$ などプロセスに応じて使うことが可能である。これらエッチングガスとしては、臭素やヨウ素を含む他のハロゲン系ガスも使用可能である。

【0079】

また、本発明の態様としては、一次パターンを形成するレジスト直下の極薄膜2の厚さを必要最小限にとどめることが可能であり、結果的に、一次パターンを形成するレジスト膜3の膜厚をさらに薄くすることが可能である。

20

【0080】

例えば、位相シフト膜や石英基板のドライエッチングの際に問題となる、マイクロローディング現象を抑制するためにレジストパターンのアスペクト比（パターン深さ/パターン幅）を低減させるためにはレジストの薄膜化が有効である。同様に、レジストパターンの微細化にともなうパターンの倒壊に対してもアスペクト比を低減させることが有効であり、本発明を実施することにより、実質的にレジスト機能への負荷が低減されることから、上記のような問題に好適に対処が可能となる。

【0081】

また、フォトマスクには、一般的にフォトマスク(レティクル)を露光機にセットするためのレティクルアライメントマークや、ウェハ上に版を重ねて露光するための位置合わせ用マーク(ウェハアライメントマーク)が、メインパターンエリア外に設けられているが、これらのアライメントマークを、通常行われている遮光パターンによって形成するのではなく、透光性材料である石英基板を掘り込んだパターンによって形成することもできる。あるいは、光半透過膜を用いている場合は、同光半透過膜にメインパターンと同様にパターンを形成し、これを各種アライメントマークとして用いることも可能である。つまり、透過率の高いパターンや光半透過性パターンであっても、パターンエッジでの位相反転を利用することで、パターン認識が可能となるからである。

30

【0082】

あるいは、所望のアライメントマークを前述の極薄膜パターン2Pと同様に形成し、アライメントマーク部分だけをレジスト等にて選択的に保護し、同様に後工程の遮光膜形成を部分的に行わないことで、極薄膜のアライメントマークを形成することも可能である。いずれのアライメントマークが好適かは、使用するフォトマスクおよびフォトマスクプロセスの態様により選択することができる。

40

【0083】

また、上記においては説明しなかったが、マスクブランクのメーカー側が、基層上に転写用の三次元パターンとして位相シフトパターンを形成した上で、その位相シフトパターンが露出した基層の上に遮光膜を形成したものをマスクブランクとして、ユーザー側に提供することもできる。

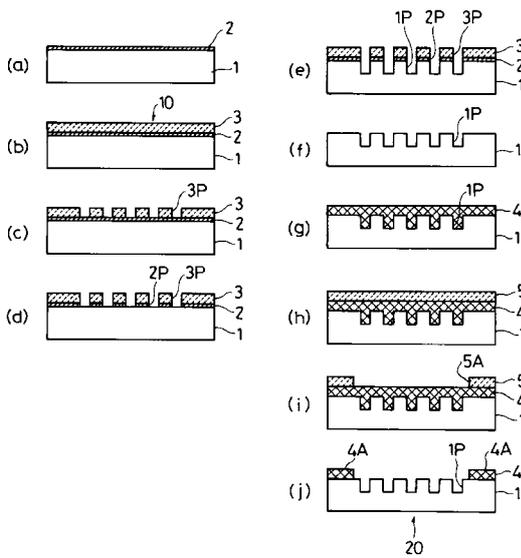
【符号の説明】

50

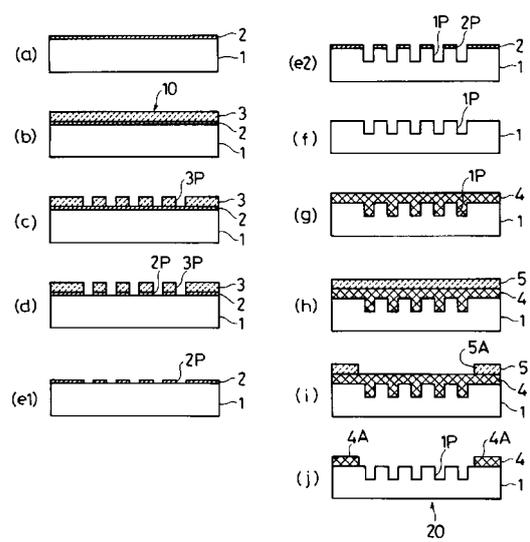
【 0 0 8 4 】

- 1 透光性基板（基層）
- 1 P 位相シフトパターン
- 2 窒化クロム膜（極薄膜）
- 2 P 窒化クロム膜パターン（極薄膜パターン）
- 3 レジスト膜
- 3 P レジストパターン
- 4 遮光膜
- 4 A , 4 B 遮光帯（遮光部）
- 5 レジスト
- 1 0 , 1 1 0 マスクブランク
- 2 0 , 2 0 B , 1 2 0 , 1 2 0 B 位相シフトマスク

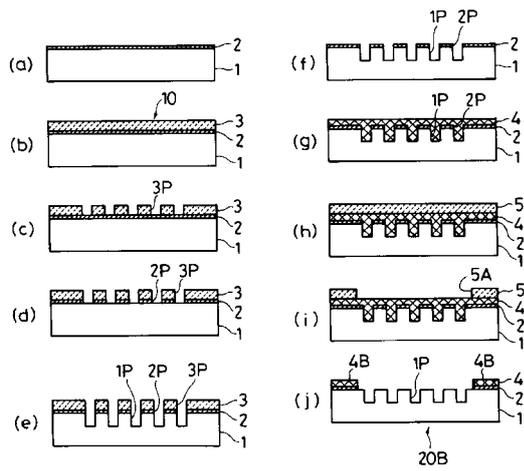
【 図 1 】



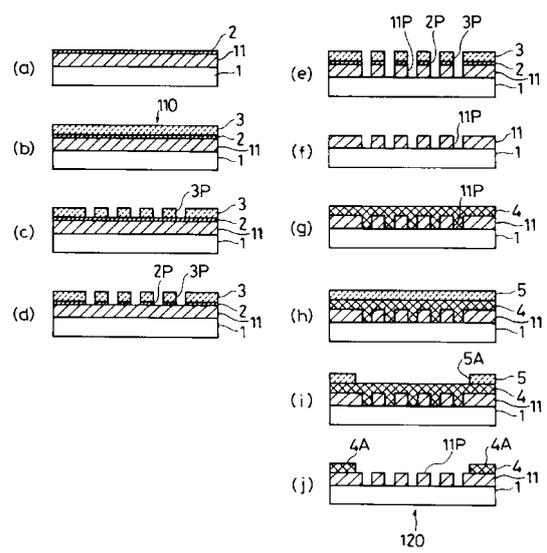
【 図 2 】



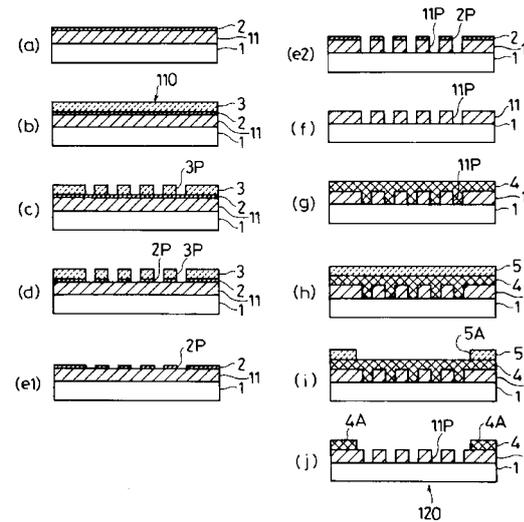
【 図 3 】



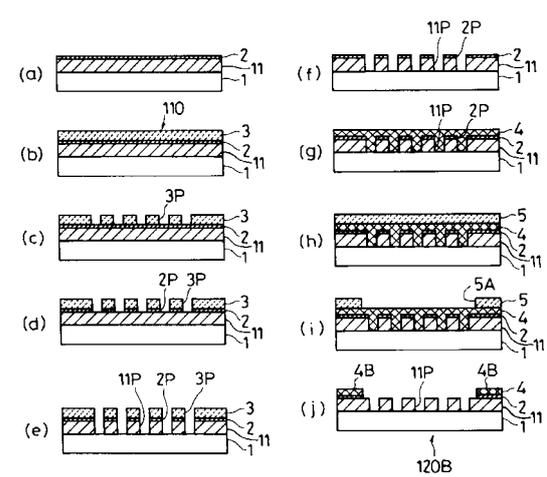
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 三ッ井 英明

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内

Fターム(参考) 2H095 BB03