

明 細 書

発明の名称：

マスクブランクスの製造方法、マスクブランクス、フォトマスクの製造方法、及びフォトマスク

技術分野

[0001] 本発明は、マスクブランクスの製造方法、マスクブランクス、フォトマスクの製造方法、及びフォトマスクに関する。特に、本発明は、シリコンを含むマスク層を備えたフォトマスクブランク스에用いて好適な技術に関する。

本願は、2020年6月30日に日本に出願された特願2020-113378号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] FPD (flat panel display, フラットパネルディスプレイ) や、半導体デバイス製造等におけるフォトリソグラフィ工程で用いられるフォトマスクを形成するため、フォトマスクブランクス(マスクブランクス)が利用されている。マスクブランクスは、ガラス基板等の透明基板の一方の主面に、マスク層が積層された構造を有する。

[0003] マスクブランクスの製造では、透明基板上に、遮光層等、所定の光学特性を有するマスク層である膜を形成する。このマスク層は、単層または複数が積層されていてもよい。マスク層上に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用い、マスク層を選択的にエッチング除去して、所定のマスクパターンを形成することでフォトマスクが製造される。

[0004] マスクブランク스에形成されるマスク層としては、シリコンを含有する膜や、シリコンおよびモリブデンを含む膜からなるマスク層などが知られている(特許文献1~3)。

また、近年、高精細なパターニングが可能なフォトリソグラフィ工程に用いられるマスクブランクスが求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開 2 0 1 5 － 1 1 1 2 4 6 号公報

特許文献2：日本国特許第 6 4 1 8 0 3 5 号公報

特許文献3：日本国特許第 6 5 7 9 2 1 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、マスク層がモリブデンを含んでいると、露光工程においてレーザーを当てたときに、表層に形成される酸化層膜厚が厚くなりパターンが太る、つまり、形成されたパターンの形状の正確性が劣化するという問題があった。

さらに、高精細なパターニングを実現するために、パターン形成工程において、マスク層のエッチング速度をより大きくしたいという要求があった。

[0007] また、マスク層を形成する際にスパッタリングを用いた場合、成膜材料であるシリコンを含むターゲットを用いることになるが、比抵抗が高いためにプラズマ生成に支障を来し、所望の膜特性のマスク層が得られない場合があるという問題があった。

さらに、マスク層を形成する際に高抵抗のターゲットを使用して R F スパッタリングを用いた場合、アノードの減少に起因してプラズマの発生状態が変動し、所望の膜特性のマスク層が得られないという問題があった。

[0008] 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、以下の目的を達成する。

1. 高精細なパターニングの可能なフォトリソグラフィ工程に用いられるマスクブランクスを提供可能とすること。

2. 正確なパターニングが可能なマスクブランクスを提供可能とすること。

3. マスク層におけるエッチング速度の増大を図ること。

4. プラズマの安定化を可能とし、所望の膜特性を有するマスク層の形成を可能とすること。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の一態様に係るマスクブランクスの製造方法は、シリコンを含有するマスク層を透明基板に積層したマスクブランクスの製造方法であって、比抵抗を減少させるドーパントを含むターゲットを用いて前記マスク層をスパッタリングにより形成する。

本発明の一態様に係るマスクブランクスの製造方法においては、前記ターゲットの比抵抗が $0.001\Omega\text{cm}\sim 0.1\Omega\text{cm}$ であってもよい。

本発明の一態様に係るマスクブランクスの製造方法においては、前記ドーパントが、ボロン、リン、及びヒ素からなる群より選ばれる1種類以上であってもよい。

本発明の一態様に係るマスクブランクスの製造方法においては、前記ターゲットは、前記ドーパントがボロンであり、ドーパント濃度が、 $1\times 10^{18}\text{atm}/\text{cm}^3\sim 1\times 10^{20}\text{atm}/\text{cm}^3$ の範囲内とされてもよい。

本発明の一態様に係るマスクブランクスの製造方法においては、前記ターゲットが、シリコン単結晶もしくはシリコン多結晶であってもよい。

本発明の一態様に係るマスクブランクスの製造方法においては、前記スパッタリングに用いられる雰囲気ガスが窒素を含んでもよい。

本発明の一態様に係るマスクブランクスの製造方法においては、前記スパッタリングに用いられる雰囲気ガスが酸素を含んでもよい。

本発明の一態様に係るマスクブランクスの製造方法においては、前記スパッタリングがDCスパッタリングとされてもよい。

本発明の一態様に係るマスクブランクスの製造方法は、上述したマスクブランクスの製造方法によって製造されたマスクブランクスの製造方法であって、前記マスク層が前記ドーパントとしてボロンを含み、前記マスク層のドーパント濃度が、 $1\times 10^{18}\text{atm}/\text{cm}^3\sim 1\times 10^{20}\text{atm}/\text{cm}^3$ の範囲内とされる。

本発明の一態様に係るマスクブランクスの製造方法においては、前記マスク層のドライエッチングにおけるエッチングレートが、ノンドープのターゲットを用いて成膜した層のエッチングレートに対して $1.05\sim 1.5$ 倍であってもよい。

い。

本発明の一態様に係るマスクブランクスにおいては、前記マスク層が窒素または酸素を含んでもよい。

本発明の一態様に係るマスクブランクスにおいては、前記マスク層における窒素または酸素の組成比が、膜厚方向において変化してもよい。

本発明の一態様に係るマスクブランクスにおいては、前記マスク層が位相シフト層を含んでもよい。

本発明の一態様に係るフォトマスクの製造方法は、上述したマスクブランクスからフォトマスクを製造する方法であって、前記マスク層の表面にレジストパターンを形成し（レジストパターン形成工程）、前記レジストパターンをマスクとして用いて前記マスク層をパターンニングすることでマスクパターンを形成し（マスクパターン形成工程）、前記マスクパターンを形成する際には（マスクパターン形成工程においては）、前記マスク層をドライエッチングする。

本発明の一態様に係るフォトマスクは、上述したフォトマスクの製造方法によって製造されている。

[0010] 本発明の一態様に係るマスクブランクスは、シリコンを含有するマスク層を透明基板に積層したマスクブランクスを製造する方法であって、比抵抗を減少させるドーパントを含むターゲットを用いて前記マスク層をスパッタリングにより形成する。

これにより、マスク層をスパッタリングにより形成する際に、ターゲットにおける比抵抗を減少することで、プラズマを形成するための電力が安定化し、成膜状態でのプラズマが安定化し、マスク層を形成することが可能となる。この結果、スパッタリング時にアーク（Arc）のような異常放電現象の発生を防止し、薄膜の特性及び欠陥を発生させる要因を削減し、成膜特性を向上することができる。さらに、マスク層内にドーパントを含有させることができ、マスク層における膜特性を向上することができる。

ここで、向上可能なマスク層の膜特性とは、具体的に、エッチングレート

の増大に伴って基板に対するマスク層の選択比が上昇し、発光モニターによるエッチングの終了を判断するためのエンドポイントの判定が容易になる。このため、透明基板が過剰にエッチングされてしまう深さを最小限に抑制できること等を意味する。このように膜特性を向上できることにより、パターン形成時におけるマスク層の形状の正確性が向上し、高精細なパターニングを実現できるマスクブランクスを提供することができる。

[0011] 本発明の一態様に係るマスクブランクの製造方法においては、前記ターゲットの比抵抗が $0.001\ \Omega\text{cm} \sim 0.1\ \Omega\text{cm}$ であってもよい。

これにより、プラズマを形成するための電力が安定化し、成膜状態でのプラズマが安定化し、マスク層を形成することが可能となる。この結果、成膜特性を向上することができる。

[0012] 本発明の一態様に係るマスクブランクの製造方法においては、前記ドーパントが、ボロン、リン、及びヒ素からなる群より選ばれる1種類以上であってもよい。

これにより、ターゲットにおいて、上述した比抵抗の範囲を実現し、プラズマを形成する電力を安定化して、成膜状態でのプラズマが安定し、マスク層を形成することが可能となる。この結果、スパッタリング時にアーク(Arc)のような異常放電現象の発生を防止し、薄膜の特性及び欠陥を発生させる要因を削減し、成膜特性を向上することができる。

ここで、ドーパントとしてボロンを用いた場合にはp型の半導体を形成することが可能となり、ドーパントとしてリンあるいはヒ素を用いた場合には、n型の半導体を形成することが可能となり、ターゲットの比抵抗を下げる事が可能である。

[0013] 本発明の一態様に係るマスクブランクの製造方法においては、前記ターゲットは、前記ドーパントがボロンであり、ドーパント濃度が、 $1 \times 10^{18}\ \text{atm}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{20}\ \text{atm}/\text{cm}^3$ の範囲内とされてもよい。

これにより、上述したターゲットの比抵抗の範囲を実現し、プラズマを形成する電力を安定化して、成膜状態でのプラズマが安定し、マスク層を形成

することが可能となる。この結果、スパッタリング時にアーク（A r c）のような異常放電現象の発生を防止し、薄膜の特性及び欠陥を発生させる要因を削減し、成膜特性を向上することができる。特に、ターゲットの比抵抗を小さくすることで、放電インピーダンスを低減することが可能であり、これにより、プラズマの安定化が可能となる。

ここで、プラズマの安定化とは、具体的に、成膜中のカソード電流値が変動した場合および同じ条件で複数回成膜を行った場合のカソード電流値の再現性が高いことを意味し、つまり、時間制御で成膜した場合の膜厚再現性が高いことを意味する。

さらに、成膜したマスク層における膜厚均一性と、成膜したマスク層の表面における異なる複数の位置での膜特性の均一化を図り、ウェーハに露光した際のCD分布を低減することができる。

また、成膜したマスク層におけるドライエッチング速度の向上を実現し、これにより断面形状を改善することができる。

[0014] 本発明の一態様に係るマスクブランクスの製造方法においては、前記ターゲットが、シリコン単結晶もしくはシリコン多結晶であってもよい。

これにより、ターゲット内におけるドーパントの含有状態の均一性を保ち、プラズマが発生した雰囲気においてもドーパント濃度の均一性を維持し、成膜されたマスク層内におけるドーパント濃度の均一性を維持することができる。

ターゲットは、FZ法、CZ法またはキャスト成長法により形成することができる。

[0015] 本発明の一態様に係るマスクブランクスの製造方法においては、前記スパッタリングに用いられる雰囲気ガスが窒素を含んでもよい。

これにより、マスク層として、SiN、SiONなどの窒化されたシリコン膜を成膜することができる。あるいは、マスク層の一部として、シリコン膜を成膜することが可能となる。

[0016] 本発明の一態様に係るマスクブランクスの製造方法においては、前記スパ

ッタリングに用いられる雰囲気ガスが酸素を含んでもよい。

これにより、マスク層として、 SiON 、 SiO などの酸化されたシリコン膜を成膜することができる。あるいは、マスク層の一部として、シリコン膜を成膜することが可能となる。

[0017] 本発明の一態様に係るマスクブランクスの製造方法においては、前記スパッタリングがDCスパッタリングとされてもよい。

これにより、RFスパッタリングによってマスク層を形成した場合に比べて、膜厚、膜特性、特性分布の再現性を高めることができる。

[0018] 本発明の一態様に係るマスクブランクスは、上述したマスクブランクス of 製造方法によって製造されたマスクブランクスであって、前記マスク層が前記ドーパントとしてボロンを含み、前記マスク層のドーパント濃度が、 $1 \times 10^{18} \text{atm/cm}^3 \sim 1 \times 10^{20} \text{atm/cm}^3$ の範囲内とされる。

これにより、マスク層に対するエッチングレートを増大させて、マスク層に対するパターン形成時におけるエッチング時間を減少させることができる。これにより、透明基板に対するマスク層の選択比が上昇し、発光モニターによるエッチングの終了を判断するためのエンドポイントの判定が容易になる。このため、透明基板が過剰にエッチングされてしまう深さを最小限に抑制できる。さらに、マスク層に対するサイドエッチングを抑制することができるため、断面形状をさらに改善することができる。

[0019] 本発明の一態様に係るマスクブランクスにおいては、前記マスク層のドライエッチングにおけるエッチングレートが、ノンドープのターゲットを用いて成膜した層のエッチングレートに対して1.05～1.5倍であってもよい。

これにより、ドーパントを含まないシリコンターゲットを用いて成膜したマスク層に比べて、速いエッチング速度により、エッチング時間を短縮して、パターニングにおける形状の正確性を向上し、より一層の高精細なパターニングを実現できる。

[0020] 本発明の一態様に係るマスクブランクスにおいては、前記マスク層が窒素

または酸素を含んでもよい。

これにより、マスク層として、SiN、SiON、SiOなどの窒化あるいは酸化されたシリコン膜を成膜することができる。あるいは、マスク層の一部として、シリコン膜を成膜することができる。この結果、透過率が制御され、反射率が低いなど、所定の光学特性を有するマスクブランクスを得ることが可能となる。

[0021] 本発明の一態様に係るマスクブランクスにおいては、前記マスク層における窒素または酸素の組成比が、膜厚方向において変化してもよい。

これにより、透過光の波長に対する透過率および反射率の変動が少なく、層界面におけるエッチング速度変動が緩やかになる。このため断面形状が良好なマスクブランクスとすることができる。

[0022] 本発明の一態様に係るマスクブランクスにおいては、前記マスク層が位相シフト層を含んでもよい。

これにより、高精細なパターニングが可能な位相シフトマスクを製造可能であるマスクブランクスとすることができる。

[0023] 本発明の一態様に係るフォトマスクの製造方法は、上述したマスクブランクスからフォトマスクを製造する方法であって、前記マスク層の表面にレジストパターンを形成し（レジストパターン形成工程）、前記レジストパターンをマスクとして用いて前記マスク層をパターニングすることでマスクパターンを形成し（マスクパターン形成工程）、前記マスクパターンを形成する際には（マスクパターン形成工程においては）、前記マスク層をドライエッチングする。

これにより、エッチングレートの増大に伴い透明基板に対するマスク層の選択比が上昇し、エッチングの終了を判断するための発光モニターによるエンドポイントの判定が容易になる。このため、透明基板が過剰にエッチングされてしまう深さを最小限に抑制できる。また、レジスト層を薄くし、レジストパターン形成工程に必要な作業時間を短縮することができる。マスク層に対するエッチングレートを増大させて、マスク層に対するパターン形成時

におけるエッチング時間を減少させることができる。レジスト層に対するダメージを抑制し、エッチングにおける形状の正確性を維持することができる。高精細なパターンニングに適用することが可能なフォトマスクを製造することができる。

[0024] 本発明の一態様に係るフォトマスクは、上述したフォトマスクの製造方法によって製造されている。これにより、高精細パターンニングを実現できる。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、高精細なパターンニングに適用が可能な位相シフトマスクを製造できるマスクブランクスを提供することができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明の実施形態に係るマスクブランクの製造方法を示すフローチャートである。

[図2]本発明の実施形態に係るマスクブランクの製造方法における工程を説明するための断面図である。

[図3]本発明の実施形態に係るマスクブランクの製造方法における工程を説明するための断面図である。

[図4]本発明の実施形態に係るマスクブランクの製造方法における工程を説明するための断面図である。

[図5]本発明の実施形態に係るマスクブランクの製造方法における工程を説明するための断面図である。

[図6]本発明の実施形態に係るマスクブランクの製造方法における成膜装置を示す模式図である。

[図7]本発明の実施形態に係るマスクブランクの製造方法における成膜装置の真空槽を示す模式図である。

[図8]本発明の実施形態に係るマスクブランクの製造方法における成膜装置の真空槽を示す模式図である。

[図9]本発明の実施形態に係るマスクブランクスを用いたフォトマスクの製造

方法を示すフローチャートである。

[図10]本発明の実施形態に係るマスクブランクスを用いたフォトマスクの製造方法における工程を説明するための断面図である。

[図11]本発明の実施形態に係るマスクブランクスを用いたフォトマスクの製造方法における工程を説明するための断面図である。

[図12]本発明の実施形態に係るマスクブランクスを用いたフォトマスクの製造方法における工程を説明するための断面図である。

[図13]本発明の実施例に係るマスクブランクスを示すグラフである。

[図14]本発明の実施例に係るマスクブランクスを示す画像である。

[図15]本発明の実施例に係るマスクブランクスを示す画像である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明の実施形態に係るマスクブランクス、位相シフトマスク（フォトマスク）、およびその製造方法の実施形態を、図面に基づいて説明する。

図1は、本実施形態におけるマスクブランクの製造方法を示すフローチャートである。図2～図5は、本実施形態におけるマスクブランクの製造方法における工程を説明するための断面図である。図1～図5において、符号10A、10Bは、マスクブランクスである。

[0028] 本実施形態に係るマスクブランクス10Bは、波長200nm以下の光、特に、位相シフトマスクを用いたフォトリソグラフィにおいて用いられるArFエキシマレーザー光（波長193nm）の露光光に用いられる。

あるいは、本実施形態に係るマスクブランクス10Bは、露光光の波長が248nm～436nm程度の範囲内で使用される位相シフトマスク（フォトマスク）に用いられる。

本実施形態に係るマスクブランクス10Bは、図5に示すように、ガラス基板（透明基板）11と、ガラス基板11上に形成されて所定の光学特性を有するマスク層（位相シフト層12，反射防止層13）と、マスク層上に形成されたレジスト層15と、で構成される。

[0029] マスク層は、ガラス基板 1 1 上に形成された位相シフト層 1 2 と、位相シフト層 1 2 上に形成された反射防止層 1 3 と、を有する。つまり、反射防止層 1 3 は、位相シフト層 1 2 よりもガラス基板 1 1 から離間する位置に設けられる。

位相シフト層 1 2 と反射防止層 1 3 とは、フォトマスクとして必要な光学特性として、屈折率、消衰係数、透過率、反射率、膜厚、等が所定の値に設定されており、位相シフト膜であるマスク層を構成している。

[0030] 本実施形態に係るマスクブランク 1 0 B の構成として、位相シフト層 1 2 と反射防止層 1 3 との積層されたマスク層に対して、図 5 に示すように、予めレジスト層（フォトレジスト層） 1 5 が成膜された構成を採用することもできる。なお、本実施形態に係るマスクブランク 1 0 B として、反射防止層 1 3 を積層しない構成を採用することができる。

[0031] なお、本実施形態に係るマスクブランク 1 0 B においては、位相シフト層 1 2 と反射防止層 1 3 とからなるマスク層以外に、密着層、耐薬層、保護層、遮光層、エッチングストッパー層、等が積層された構成が採用されてもよい。遮光層の材料としては、種々の材料が適用可能であるが、エッチング加工用の補助膜としても利用可能なクロム系材料による膜を用いることが好ましい。

さらに、上記の積層膜の上に、図 5 に示すように、レジスト層 1 5 が形成されてもよい。

[0032] ガラス基板 1 1 としては、透明性及び光学的等方性に優れた材料が用いられ、例えば、石英ガラス基板を用いることができる。ガラス基板 1 1 の大きさは、特に制限されず、当該マスクを用いて露光する基板（例えば、半導体、LCD（液晶ディスプレイ）、プラズマディスプレイ、有機EL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイなどのFPD用基板等）に応じて適宜選定される。

[0033] 本実施形態では、ガラス基板 1 1 としては、一辺の長さが 1 0 0 mm 程度である矩形基板や一辺の長さが 2 5 0 mm 以上である矩形基板を適用可能で

ある。さらに、厚み1 mm以下の基板、厚み数mmの基板や、厚み10 mm以上の基板も用いることができる。

[0034] また、ガラス基板11の表面を研磨することで、ガラス基板11のフラットネスを低減するようにしてもよい。ガラス基板11のフラットネスは、例えば、5 μ m以下とすることができる。これにより、マスクの焦点深度が深くなり、微細かつ高精度なパターンの形成に大きく貢献することが可能となる。さらにフラットネスとしては、例えば、0.5 μ m以下といった、小さい値でありことが良好である。

[0035] 位相シフト層12は、Si（シリコン）を主成分として含有する。位相シフト層12は、所定のドーパントを含有する。位相シフト層12は、さらに、O（酸素）およびN（窒素）、C（炭素）を含むこともできる。

ドーパントの種類としては、Si、N、O等の組成比（atm%）が変化しない状態において、ドーピングによって比抵抗を減少させる材料（元素）が選択される。具体的には、B（ボロン）、P（リン）、As（ヒ素）等からなる群より選択された1種類以上の材料が採用される。

[0036] さらに、位相シフト層12においては、厚み方向において位相シフト層12の組成が変化するような構造を採用することもできる。この場合、位相シフト層12の構成として、Si単体、並びにSiの酸化物、窒化物、炭化物、酸化窒化物、炭化窒化物および酸化炭化窒化物からなる群より選択される1つ、または、2種以上を積層して構成することもできる。

位相シフト層12は、後述するように、所定の光学特性、エッチングレート、抵抗率等が得られるように、位相シフト層12の厚み、および、Si、N、O等の組成比（atm%）と、ドーパントの含有率（atm%）とが設定される。

[0037] 位相シフト層12の膜厚は、位相シフト層12に要求される光学特性によって設定され、Si、N、O等の組成比によって変化する。位相シフト層12の膜厚は、40 nm～150 nmとすることができる。

[0038] さらに、位相シフト層12は、位相シフト膜として必要な位相差及び透過

率を満たすように、単層で構成してもよい。例えば、所定の表面反射率を満たすようにするために、位相シフト層12は、反射防止機能性を有する層を含んでもよい。位相シフト層12の全体において、位相シフト膜として必要な位相差及び透過率を満たすように、位相シフト層12は多層で構成することもできる。

[0039] 位相シフト層12が単層で構成されている場合においても、また、位相シフト層12が多層で構成されている場合においても、位相シフト層12を構成する各々の層の組成比が厚さ方向に連続的に変化するように、位相シフト層12を形成してもよい。また、位相シフト層12を多層で構成する場合、構成元素が異なる層および構成元素が同一で組成比が異なる層から選ばれる2層以上の組み合わせによって、位相シフト層12が構成されてもよい。3層以上の多層膜を有するように位相シフト層12を構成する場合は、同じ層が互いに隣接するように配置しなければ、同じ層を含む組み合わせによって位相シフト層12が形成されてもよい。

[0040] 位相シフト層12は、波長200nm以下の光、特に、位相シフトマスクを用いたフォトリソグラフィにおいて用いられるArFエキシマレーザー光（波長193nm）の露光光に対して、所定の位相シフト量（位相差）と、所定の透過率とを与える膜である。

[0041] 例えば、位相シフト層12は、SiN、SiONと表現されるケイ素系材料からなる部分が位相シフト層12の厚さ方向に有するように構成されていることが好ましい。これにより、所定の位相差を確保した上で、所定の透過率を有し、耐薬品性も改善される。

[0042] 位相シフト層12の位相差に関し、位相シフト膜が存在する領域と、位相シフト膜が存在しない領域との境界において、位相シフト層12の位相差が $150^{\circ} \sim 200^{\circ}$ 、あるいは、 $180 \pm 10^{\circ}$ 程度、 $175^{\circ} \sim 185^{\circ}$ であればよい。

例えば、露光光に対する位相シフト層12の透過率は、3%～40%の範囲内であることが好ましく、さらに、5%～10%の範囲内であることがで

きる。

[0043] 位相シフト層12の厚さが、40nm～70nm、50nm～65nmとする。位相シフト層12は、マスク層のパターンの厚みが大きいほど3次元効果を低減できる。また、位相シフト層12の厚さは、波長200nm以下の光に対して所定の光学特性が得られる厚さ範囲に設定される。位相シフト層12の厚さが薄いほど、微細なパターンを形成しやすい。

[0044] 位相シフト層12は、上述したようにケイ素系材料からなる。具体的には、位相シフト層12は、SiN（ケイ素窒化物）、SiON（ケイ素酸窒化物）である。位相シフト層12は、他の元素を含有してもよい。この場合、不純物としてのドーパントが位相シフト層12に含まれる。

[0045] 位相シフト層12に含まれる窒素の含有量をなるべく多くすることによって、透過率が増大する。透過率の不足分は、必要最小限の酸素を位相シフト層12に添加することによって補われる、酸素の含有量を少なく抑えることで、位相シフト層12の薄膜化を可能とする。そのため、ケイ素系材料に含まれる酸素の含有量は、窒素の含有量の1/3（組成比）以下、特に1/5（組成比）以下とすることが好ましい。

[0046] 位相シフト層12は、SiとNとからなる層を含んでもよい。さらに、位相シフト層12は、SiとNとの組成比が異なる2以上の多層で形成されてもよい。また、位相シフト層12の厚さ方向において、SiとNとの組成比が、段階的に又は連続的に変化するように位相シフト層12を形成してもよい。

[0047] 位相シフト層12は、所定のドーパント、具体的には、B（ボロン）、P（リン）、As（ヒ素）等からなる群より選択された一種を含む。

位相シフト層12に含まれるドーパントは、ボロンであり、ドーパント濃度が、 $1 \times 10^{18} \text{ atom/cm}^3 \sim 1 \times 10^{20} \text{ atom/cm}^3$ の範囲内とされる。

[0048] 反射防止層13は、Cr（クロム）、O（酸素）を主成分して含有する。さらに、位相シフト層12は、C（炭素）およびN（窒素）を含む。

この場合、反射防止層 13 として、Cr の酸化物、窒化物、炭化物、酸化窒化物、炭化窒化物および酸化炭化窒化物からなる群より選択される 1 つ、または、2 種以上を積層して構成することもできる。さらに、反射防止層 13 においては、厚み方向において反射防止層 13 の組成が変化するような構造を採用することもできる。後述するように、所定の密着性（疎水性）、所定の光学特性が得られるように、反射防止層 13 の厚み、および、Cr, N, C, O, Si 等の組成比（atm%）が設定される。

[0049] 反射防止層 13 においては、酸素含有率（酸素濃度）を 6.7 atm%～63.2 atm% の範囲内に設定し、窒素含有率（窒素濃度）を 4.6 atm%～39.3 atm% の範囲内に設定することができる。

反射防止層 13 の窒素濃度と酸素濃度を設定することで、反射防止層 13 の屈折率と消衰係数の値を低くすることが可能である。特に、反射防止層 13 の酸素濃度を増加させることで、反射防止層 13 の屈折率と消衰係数の値を大きく低下させる。

[0050] また、反射防止層 13 の膜厚を 30 nm～60 nm の範囲内に設定することで、波長 200 nm 以下の光、特に、位相シフトマスクを用いたフォトリソグラフィにおいて用いられる ArF エキシマレーザー光（波長 193 nm）の露光光における反射率を低減できる。なお、反射防止層 13 を構成する材料の組成比は、上記の値に限定されない。上述した組成比は、本発明の一例を示している。

[0051] 本実施形態におけるマスクブランクス製造方法は、図 1 に示すように、基板準備工程 S11 と、マスク層形成工程 S12 と、レジスト形成工程 S13 と、を有する。

[0052] 図 1 に示す基板準備工程 S11 においては、図 2 に示すように、例えば、所定の寸法を有する石英ガラス製のガラス基板 11 を準備する。

基板準備工程 S11 においては、透明性および光学的等方性に優れたガラス基板 11 に対して、研磨、HF 洗浄等の表面処理をおこなうことができる。

[0053] 図1に示すマスク層形成工程S12においては、ガラス基板11にマスク層を構成する位相シフト層12と反射防止層13とを順に成膜する。

[0054] 図6は、本実施形態におけるマスクブランクの製造装置を示す模式図である。

本実施形態におけるマスク層形成工程S12において、マスクブランク10Aにおける位相シフト層12と反射防止層13は、図6に示す製造装置100により製造される。

[0055] 製造装置100は、枚葉式のDCスパッタリング装置とされる。

製造装置100は、図6に示すように、ロード室101aと、アンロード室101bと、ロード室101aおよびアンロード室101bに密閉機構を介して接続された搬送室101cと、真空槽（第1真空槽、第1真空処理室）102および真空槽（第2真空槽、第2真空処理室）103と、を有している。真空槽102、103は、2つの成膜処理に対応した成膜機構を有する。真空槽102、103は、搬送室101cに接続された成膜室である。

[0056] 搬送室101cは、製造装置100の外部からロード室101aを介して搬入されたガラス基板11を真空槽102および真空槽103へと搬送する搬送機構101dと、搬送室101cの内部を減圧するロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ等の排気機構を備える。

[0057] 図7は、本実施形態におけるマスクブランクの製造装置における真空槽を示す模式図である。図8は、本実施形態におけるマスクブランクの製造装置における真空槽を示す模式図である。

真空槽102は、ロングスロースパッタリング（LTS）法を用いてマスクブランク用材料膜を形成する。

[0058] 真空槽102は、図7に示すように、成膜空間102Kを有する。成膜空間102Kには、反応ガス導入口114a、不活性ガス導入口114bが接続される。また、成膜空間102Kには、真空排気口114d、および、真空排気口114eが接続される。さらに、真空槽102は、カソード電極（バッキングプレート）105A（105）と、基板ホルダ107と、を有す

る。

[0059] 基板ホルダ107は、基板保持機構を備える。基板ホルダ107は、搬送機構101dによって真空槽102に搬送されてきたガラス基板11を成膜中にターゲット104Aに傾斜するように対向させ、ガラス基板11を保持するように構成されている。基板ホルダ107の内部にはヒータ111が設けられている。

[0060] 成膜空間102Kには、2段の成膜機構のうち一段目の成膜機構として機能しかつ成膜材料を供給するターゲット104Aが設けられている。

真空槽102の成膜機構は、ターゲット104Aと、ターゲット104Aを保持するカソード電極105Aと、カソード電極105Aに負電位のスパッタリング電圧を印加する電源112Aと、を有する。電源112Aは、高周波電圧またはDC電圧を印加できる。

[0061] カソード電極105Aの表面には材料膜の母材となる平板状のターゲット104Aを備えている。カソード電極105Aは、真空槽102を構成するドーム状の天井102aに沿って配置される。つまり、真空槽102は、単一の成膜空間102K内に、材料膜の母材となる平板状のターゲット104Aを傾斜させて配置する構成を有する。

真空槽102においては、位相シフト層（マスク層）12の形成に対応したターゲット104Aを用いる。

[0062] 真空槽102内においては、ターゲット104Aから飛翔したスパッタリング粒子が、矩形状のガラス基板11の回転する（R：回転方向）被処理面に向う。ターゲット104Aのスパッタリング面104Asに対する垂直方向T11（点線矢印）と、ターゲット104Aのスパッタリング面104Asの中心とガラス基板11の被処理面の中心とを結ぶ線分TSA（TS：実線矢印）とがなすティルト角 ΔA （ Δ ）が、垂直方向T11と異なっている。ここで、線分TSA（TS）は、いわゆる、ターゲット104Aとガラス基板11との間隔である。

[0063] 真空排気口114d、および、真空排気口114eには、不図示の真空ボ

ンプが接続されている。カソード電極105Aの裏面には、2重の同心円状に配置された磁石110A(110)を有するマグネットプレート109A(109)が設けられている。カソード電極105Aには、スパッタリング電源(電源)112A(112)が電氣的に接続されている。

[0064] 真空槽102の成膜機構は、不活性ガス導入口114bと、反応ガス導入口114aと、真空排気口114dと、真空排気口114eと、を有する。不活性ガス導入口114bは、成膜空間102K内でカソード電極105Aの付近の空間にガスを導入するガス導入機構に接続されている。反応ガス導入口114aは、ガラス基板11の付近の空間に反応ガスを導入する。真空排気口114dは、高真空が得られるように成膜空間102K内を減圧するターボ分子ポンプ等の高真空排気機構に接続されている。真空排気口114dは、成膜空間102K内のガスをカソード電極105Aの付近の位置から排気する。真空排気口114eは、成膜空間102K内のガスをガラス基板11の付近の位置から排気する。

[0065] さらに、真空槽102とは別室となる成膜室である真空槽103は、二段の成膜機構のうち二段目の成膜材料を供給する成膜機構を有する。真空槽103は、真空槽102の成膜機構と略同等の機構を備える。

真空槽103は、真空槽102とほぼ同等の構成とされている。真空槽103は、ロングスロースパッタリング(LTS)法を用いてマスクブランク用材料膜を形成する。

[0066] 真空槽103は、図8に示すように、成膜空間103Kを有する。成膜空間103Kには、反応ガス導入口114a、不活性ガス導入口114bが接続される。また、成膜空間103Kには、真空排気口114d、および、真空排気口114eが接続される。さらに、真空槽103は、カソード電極(バックングプレート)105B(105)と、基板ホルダ107と、を有する。

[0067] 基板ホルダ107は、基板保持機構を備える。基板ホルダ107は、搬送機構101dによって真空槽103に搬送されてきたガラス基板11を成膜中

にターゲット104Bに傾斜するように対向させ、ガラス基板11を保持するように構成されている。基板ホルダ107の内部にはヒータ111が設けられている。

[0068] 成膜空間103Kには、2段の成膜機構のうち二段目の成膜機構として機能しかつ成膜材料を供給するターゲット104Bが設けられている。

真空槽103の成膜機構は、ターゲット104Bと、ターゲット104Bを保持するカソード電極105Bと、カソード電極105Bに負電位のスパッタリング電圧を印加する電源112Bと、を有する。電源112Bは、高周波電圧またはDC電圧を印加することができる。

[0069] カソード電極105Bの表面には材料膜の母材となる平板状のターゲット104Bを備えている。カソード電極105Bは、真空槽103を構成するドーム状の天井103aに沿って配置される。つまり、真空槽103は、単一の成膜空間103K内に、材料膜の母材となる平板状のターゲット104Bを傾斜させて配置する構成を有する。

真空槽103においては、反射防止層（マスク層）13の形成に対応したターゲット104Bを用いる。

[0070] 真空槽103内においては、ターゲット104Bから飛翔したスパッタリング粒子が、矩形状のガラス基板11の回転する（R：回転方向）被処理面に向う。ターゲット104Bのスパッタリング面104Bsに対する垂直方向T11（点線矢印）と、ターゲット104Bのスパッタリング面104Bsの中心とガラス基板11の被処理面の中心とを結ぶ線分TSB（TS：実線矢印）とがなすティルト角 ΔB （ Δ ）が、垂直方向T11と異なっている。ここで、線分TSB（TS）は、いわゆる、ターゲット104Bとガラス基板11との間隔である。

[0071] 真空排気口114d、および、真空排気口114eには、不図示の真空ポンプが接続されている。カソード電極105Bの裏面には、2重の同心円状に配置された磁石110B（110）を有するマグネットプレート109B（109）が設けられている。カソード電極105Bには、スパッタリング

電源（電源）112B（112）が電氣的に接続されている。

[0072] 真空槽103の成膜機構は、不活性ガス導入口114bと、反応ガス導入口114aと、真空排気口114dと、真空排気口114eと、を有する。不活性ガス導入口114bは、成膜空間103K内でカソード電極105Bの付近の空間にガスを導入するガス導入機構に接続されている。反応ガス導入口114aは、ガラス基板11の付近の空間に反応ガスを導入する。真空排気口114dは、高真空が得られるように成膜空間103K内を減圧するターボ分子ポンプ等の高真空排気機構に接続されている。真空排気口114dは、成膜空間103K内のガスをカソード電極105Bの付近の位置から排気する。真空排気口114eは、成膜空間103K内のガスをガラス基板11の付近の位置から排気する。

[0073] 上述した二段の成膜機構は、ガラス基板11に順に位相シフト層12及び反射防止層13を成膜するために必要な組成や成膜条件が得られるように制御される。

本実施形態において、真空槽102における一段目の成膜機構は、位相シフト層12の成膜に対応しており、真空槽103における二段目の成膜機構は反射防止層13の成膜に対応している。

[0074] 具体的には、真空槽102における一段目の成膜機構においては、ターゲット104Aが、ガラス基板11に位相シフト層12を成膜するために必要な組成として、シリコンおよび所定のドーパントを含有する材料で形成されている。

[0075] ターゲット104Aは、シリコンに比抵抗を減少させるドーパントを含有する。ターゲット104Aにおけるドーパントは、ボロンである。ターゲット104Aにおけるドーパント濃度は、 $1 \times 10^{18} \text{ a t m} / \text{c m}^3 \sim 1 \times 10^{20} \text{ a t m} / \text{c m}^3$ の範囲内とされる。

ターゲット104Aの比抵抗は、 $0.001 \Omega \text{ c m} \sim 0.1 \Omega \text{ c m}$ である。

[0076] ターゲット104Aにおける比抵抗は、ドーパントの添加により減少して

いる。これにより、プラズマを形成するための電力が安定化し、成膜状態でのプラズマが安定化し、位相シフト層 1 2 を形成することが可能となる。この結果、スパッタリング時にアーク (Arc) のような異常放電現象の発生を防止し、薄膜の特性及び欠陥を発生させる要因を削減し、成膜特性を向上することができる。さらに、位相シフト層 1 2 内にドーパントを含有させることができ、位相シフト層 1 2 を含むマスク層における膜特性を向上することができる。

[0077] また、マスク層に対するエッチングレートを増大させて、マスク層に対するパターン形成時におけるエッチング時間を減少させることができる。これにより、レジスト膜厚を小さくすることができる。

[0078] ターゲット 1 0 4 A は、シリコン単結晶もしくは多結晶であり、F Z 法、C Z 法、キャスト成長法により形成されている。ターゲット 1 0 4 A は、ターゲット 1 0 4 A の内部におけるドーパントの含有状態の均一性を保ち、プラズマが発生した雰囲気においてもドーパント濃度の均一性を維持し、成膜されたマスク層内におけるドーパント濃度の均一性を維持することができる。

[0079] ここで、向上可能なマスク層の膜特性とは、具体的に、エッチングレートの増大等を意味する。このように膜特性を向上できることにより、マスクパターン形成時におけるマスク層の形状の正確性が向上し、高精細なパターンングを実現できるマスクブランクス 1 0 B を得ることができる。

[0080] また、一段目の真空槽 1 0 2 においては、成膜条件に合わせて、高真空排気機構に接続された真空排気口 1 1 4 d からの排気、および、真空排気口 1 1 4 e からの排気がおこなわれる。

また、真空槽 1 0 2 における一段目の成膜機構においては、電源 1 1 2 A からカソード電極 1 0 5 A に印加されるスパッタリング電圧が、位相シフト層 1 2 の成膜に対応して設定される。

[0081] また、真空槽 1 0 3 における二段目の成膜機構においては、ターゲット 1 0 4 B が、位相シフト層 1 2 上に反射防止層 1 3 を成膜するために必要な組

成として、例えば、クロムを含有する材料で形成されている。

[0082] 同時に、真空槽 103 における二段目の成膜機構においては、不活性ガス導入口 114b 及び反応ガス導入口 114a から成膜空間 103 内に供給されるガスは、反射防止層 13 の成膜に対応して設定されている。このようなガスは、プロセスガスとスパッタリングガスを含む。プロセスガスは、窒素、酸素等を含有する。スパッタリングガスは、アルゴン、窒素ガス等を含有する。プロセスガスとスパッタリングガスを含むガスは、所定のガス分圧が得られるように設定される。

ここで、反射防止層 13 の成膜における雰囲気ガスとしては、He、Ar、Ne、N₂、NO、NO₂、O₂、CO₂、CH₄が適応できる。

[0083] また、二段目の真空槽 103 においては、成膜条件に合わせて、高真空排気機構に接続された真空排気口 114d からの排気、および、真空排気口 114e からの排気がおこなわれる。

また、真空槽 103 における二段目の成膜機構においては、電源 112B からカソード電極 105B に印加されるスパッタリング電圧が、反射防止層 13 の成膜に対応して設定される。

[0084] 図 6 に示す製造装置 100 においては、ロード室 101a から搬送室 101c に搬入したガラス基板 11 は、搬送機構 101d によって真空槽 102 に搬入する。そして、このガラス基板 11 に対して、真空槽 102 において一段目のスパッタリング成膜をおこなう。その後、ガラス基板 11 を、搬送機構 101d によって真空槽 102 から搬送室 101c を介して真空槽 103 に搬入する。その後、真空槽 103 において二段目のスパッタリング成膜をおこなう。その後、成膜の終了したガラス基板 11 を搬送機構 101d によって搬送室 101c を介してアンロード室 101b に搬出し、さらに、アンロード室 101b から製造装置 100 の外部に搬出する。

[0085] 位相シフト層形成工程においては、真空槽 102 における一段目の成膜機構において、不活性ガス導入口 114b から真空槽 102 のバックングプレート 105A の付近の空間に供給ガスとしてスパッタリングガスが供給され

る。また、反応ガス導入口 114 a から真空槽 102 のバックングプレート 105 A の付近の空間に供給ガスとして反応ガスが供給される。この状態で、電源 112 A からカソード電極 105 A にスパッタリング電圧を印加する。また、マグネットプレート 109 A のマグネトロン磁気回路によりターゲット 104 A 上に所定の磁場を形成してもよい。

[0086] 真空槽 102 内のカソード電極 105 A の付近の空間に発生したプラズマにより励起されたスパッタリングガスのイオンは、カソード電極 105 A のターゲット 104 A に衝突して成膜材料の粒子を飛び出させる。そして、飛び出した粒子と反応ガスとが結合した後、ガラス基板 11 に付着する。これにより、図 3 に示すように、ガラス基板 11 の表面に所定の組成を有する位相シフト層 12 が形成される。

[0087] この際、位相シフト層 12 の成膜では、不活性ガス導入口 114 b 及び反応ガス導入口 114 a から、窒素ガス、酸素含有ガス等を含むと共に所定の分圧を有する反応性ガスが真空槽 102 内に供給される。その分圧を制御するようにガス導入機構の動作を切り替えて、位相シフト層 12 の組成を設定した範囲内にする。

[0088] ここで、反応性ガスとしては、窒素ガス (N_2 ガス)、酸素ガス (O_2 ガス)、窒素酸化物ガス (N_2O ガス、 NO ガス、 NO_2 ガス)、二酸化炭素ガス (CO_2) などを用いることができる。スパッタリングガスには、希ガスとして、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガスなどを用いることもできる。

[0089] 同様に、反射防止層形成工程においては、真空槽 103 における二段目の成膜機構において、不活性ガス導入口 114 b から真空槽 103 のカソード電極 105 B の付近の空間に供給ガスとしてスパッタリングガスが供給される。また、反応ガス導入口 114 a から真空槽 103 のバックングプレート 105 B の付近の空間に供給ガスとして反応ガスが供給される。この状態で、電源 112 B からカソード電極 105 B にスパッタリング電圧を印加する。また、マグネットプレート 109 B のマグネトロン磁気回路によりターゲット 104 B 上に所定の磁場を形成してもよい。

- [0090] 真空槽 103 内のカソード電極 105 B の付近の空間に発生したプラズマにより励起されたスパッタリングガスのイオンは、カソード電極 105 B のターゲット 104 B に衝突して成膜材料の粒子を飛び出させる。そして、飛び出した粒子と反応ガスとが結合した後、ガラス基板 11 に付着する。これにより、ガラス基板 11 の表面に所定の組成を有する反射防止層 13 が形成される。
- [0091] また、反射防止層 13 の成膜では、不活性ガス導入口 114 b 及び反応ガス導入口 114 a から、所定の分圧が得られるように窒素ガス、酸素含有ガス等が真空槽 103 内に供給される。その分圧を制御するようにガス導入機構の動作を切り替えて、反射防止層 13 の組成を設定した範囲内にする。
- [0092] ここで、酸素含有ガスとしては、 CO_2 （二酸化炭素）、 O_2 （酸素）、 N_2O （一酸化二窒素）、 NO （一酸化窒素）、 CO （一酸化炭素）等を挙げることができる。
- また、炭素含有ガスとしては、 CO_2 （二酸化炭素）、 CH_4 （メタン）、 C_2H_6 （エタン）、 CO （一酸化炭素）等を挙げることができる。
- [0093] さらに、上述した位相シフト層 12 及び反射防止層 13 の成膜に加え、他の膜をマスク層に積層してもよい。この場合には、例えば、他の膜の材料に対応するターゲットを準備し、ガス等のスパッタリング条件に基づいてスパッタリングにより成膜する方法が採用される。また、スパッタリング以外の成膜方法によって膜をマスク層に積層し、レジスト層 15 のないマスクブランクス 10 A を製造してもよい。なお、枚葉の成膜をおこなう製造装置 100 に替えて、インターバック式やインライン式の成膜装置等を用いることもできる。
- [0094] 図 1 に示すレジスト形成工程 S13 においては、マスク層の形成されたマスクブランクス 10 A の最外面上に、レジスト層 15 を形成する。レジスト層 15 は、ポジ型でもよいしネガ型でもよい。レジスト層 15 としては、いわゆるクロム系材料へのエッチングおよびシリコン系材料へのエッチングに対応可能なレジスト層が採用される。レジスト層 15 としては、液状レジス

トが用いられる。レジスト液は、化学増幅型のレジストが用いられてもよい。

[0095] 本実施形態におけるレジスト形成工程S 1 3において、マスクブランクS 1 0 Aに対するレジスト層1 5の塗布は、公知のスピンコート等の塗布装置を用いておこなわれる。塗布装置は、フォトレジスト膜付のマスクブランクの製造において使用することができ、マスクブランクS 1 0 Aにレジスト液を塗布する。

[0096] レジスト形成工程S 1 3では、マスクブランクS 1 0 Aの最表面にレジスト層1 5を塗布して形成した後、ベーク処理等を施してレジスト形成工程S 1 3を終了し、図5に示すように、マスクブランクS 1 0 Bが製造される。

[0097] なお、マスクブランクの製造方法においては、位相シフト層1 2と反射防止層1 3とレジスト層1 5以外に、マスク層として、密着層、保護層、遮光層、耐薬層、エッチングストッパー層、等をガラス基板1 1上に積層してもよい。この場合には、レジスト層1 5の形成前に、これらの層をガラス基板1 1上に積層する工程を有することができる。

[0098] 図9は、本実施形態におけるマスクブランクを用いたフォトマスクの製造方法を示すフローチャートである。図1 0～図1 2は、本実施形態におけるマスクブランクを用いたフォトマスクの製造方法における工程を説明するための断面図である。

本実施形態における位相シフトマスク（フォトマスク）1 0は、図1 2に示すように、積層された位相シフト層1 2と反射防止層1 3とレジスト層1 5とを有するマスクブランクS 1 0 Bに露光パターンを形成することによって得られている。

[0099] 以下、本実施形態のマスクブランクS 1 0 Bから位相シフトマスク1 0を製造する製造方法について説明する。

本実施形態におけるマスクブランクを用いたフォトマスクの製造方法は、図9に示すように、レジストパターン形成工程S 2 1と、マスクパターン形成工程S 2 2と、を有する。

- [0100] 図9に示すレジストパターン形成工程S21において、図10に示すように、レジスト層15を露光及び現像することで、マスク層よりも外側にレジストパターン15Pが形成される。レジストパターン15Pは、位相シフト層12と反射防止層13とのエッチングマスクとして機能する。
- [0101] レジストパターン形成工程S21においては、化学増幅型のレジスト層15に対して、選択的に露光処理を行い、潜像を形成する。この露光処理は、活性線を照射することによっておこなうことができる。
- ここで、露光処理の活性線は、レーザー、電子ビームを採用することができる。
- [0102] 次に、光照射により潜像が形成されたレジスト層15をPEB処理する。このPEB処理は、通常70～150℃程度の温度で30秒ないし150秒間おこなわれる。
- 次に、現像処理として、露光後に加熱したレジスト層15をリソグラフィ用現像液と接触させ、潜像に対応するレジストパターン15Pを顕出させる。
- [0103] レジストパターン15Pは、位相シフト層12と反射防止層13とのエッチングパターンに応じて適宜形状が定められる。一例として、位相シフト領域においては、形成する位相シフトパターンの開口幅に対応した開口幅を有する形状に設定される。
- [0104] 次に、マスクパターン形成工程S22における最初の工程として、反射防止パターン形成工程がおこなわれる。この工程では、レジストパターン15Pを介してドライエッチングをおこない、反射防止層13をエッチングして、反射防止パターン13Pを形成する。
- [0105] 反射防止パターン形成工程におけるエッチングとしては、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る。
- [0106] 次に、マスクパターン形成工程S22における2つ目の工程として、位相シフトパターン形成工程がおこなわれる。この工程では、パターンニングされた反射防止パターン13Pとレジストパターン15Pとを介して位相シフ

ト層 1 2 をドライエッチングする。これにより、図 1 2 に示すように、位相シフトパターン 1 2 P を形成する。

[0107] 位相シフトパターン形成工程におけるエッチングとしては、フッ素系ドライエッチングを用いることができる。

[0108] 本実施形態において、位相シフト層 1 2 を形成する際に用いられるターゲット 1 0 4 A は、シリコンに比抵抗を減少させるドーパントを含有する。ボロン濃度が上記の範囲内に設定されることで、ターゲット 1 0 4 A における比抵抗を上記の範囲内に設定することができる。これにより、プラズマを形成するための電力が安定化し、成膜状態でのプラズマが安定し、位相シフト層 1 2 を形成することが可能となる。この結果、成膜特性を向上することができる。さらに、位相シフト層 1 2 内にドーパントを含有させることができ、位相シフト層 1 2 を含むマスク層における膜特性を向上することができる。

[0109] また、マスク層に対するエッチングレートを増大させて、マスク層に対するパターン形成時におけるエッチング時間を減少させることができる。さらに、ガラス基板に対するマスク層のエッチング速度比が大きくなるため、エッチングの終了を判断するためのエンドポイントの判定に基づき、エッチング工程を容易に制御することができる。このため、ガラス基板 1 1 が過剰にエッチングされてしまう深さを最小限に抑制できる。

[0110] さらに、ターゲット 1 0 4 A は、シリコン単結晶もしくはシリコン多結晶であり、F Z 法、C Z 法またはキャスト法により形成される。ターゲット 1 0 4 A 内におけるドーパントの含有状態の均一性を保ち、プラズマが発生した雰囲気においてもドーパント濃度の均一性を維持し、成膜されたマスク層内におけるドーパント濃度の均一性を維持することができる。

[0111] また、本実施形態のマスクブランクス製造方法では、マスク層形成工程 S 1 2 でのスパッタリングが D C スパッタリングを用いることにより、R F スパッタリングによってマスク層を形成した場合に比べて、膜特性の再現性を向上することができる。

- [0112] これにより、本実施形態のマスクブランクス10Bにおいては、SiNあるいはSiONとされる位相シフト層12が、例えば、B（ボロン）を含む。さらに、ボロン濃度が、 $1 \times 10^{18} \text{ atm/cm}^3 \sim 1 \times 10^{20} \text{ atm/cm}^3$ の範囲内とされる。これにより、ドライエッチングにおけるエッチングレートを、ノンドープのターゲットを用いて成膜した層のエッチングレートに対して、1.05～1.5倍に向上させることができる。
- [0113] これにより、ドーパントを含まない場合に比べて、速いエッチング速度により、エッチング時間を短縮して、パターニングにおける形状の正確性を向上し、より一層の高精細なパターニングに適用することが可能となる。
- これにより、マスク層に対するパターン形成時におけるエッチング時間を減少させ、レジスト層15の表面に対するダメージを抑制し、エッチングにおける形状の正確性を維持して、高精細なパターニングに適用することが可能な位相シフトマスク10を製造することができる。
- [0114] 本実施形態において、ドーパントとしてボロンを用いた場合を説明したが、ドーパントとしてリン又はヒ素を用いた場合にも、エッチング速度を向上させることが可能である。
- [0115] さらに、上記の実施形態において説明した複数の構成を個別にあるいは組み合わせ、用いることもできる。

実施例

- [0116] 以下、本発明の実施例を説明する。
- [0117] まず、本発明におけるマスクブランクス10の具体例として、DCスパッタリング試験について説明する。
- [0118] <実験例1>
- ドーパントがドープされたシリコンからなるターゲットを用いて、反応性スパッタリングをおこない、マスク層を透明基板上に成膜した。また、電源からターゲットに供給するスパッタリング電圧として、DC電圧を印加してDCスパッタリング成膜をおこなった。
- このとき、成膜条件、膜厚を次のように最適化した。

[0119] 波長 193 nm での位相差 : 180 deg

透過率 : 5.8 %

[0120] スパッタリングにおける諸元を示す。

基板 : 石英

スパッタリング電力 : DC 1.5 kW

ターゲット : シリコン

ドーパント : ボロン (B)

ドーパント濃度 : $1 \times 10^{19} \text{ atm/cm}^3$

成膜ガス : Ar : 10 sccm, N₂ : 8 sccm

[0121] <実験例 2>

実験例 1 と同様にボロン等をドーピングしていないノンドーピングシリコンからなるターゲットを用いて、反応性スパッタリングをおこない、マスク層を透明基板上に成膜した。

このとき、成膜条件、膜厚を次のように最適化した。

[0122] 波長 193 nm での位相差 : 180 deg

透過率 : 5.8 %

[0123] スパッタリングにおける諸元を示す。

基板 : 石英

スパッタリング電力 : DC 1.5 kW

ターゲット : シリコン

ドーパント : なし

ドーパント濃度 : 0 atm/cm^3

成膜ガス : Ar : 10 sccm, N₂ : 7 sccm

[0124] <実験例 3>

実験例 2 と同様にボロン等をドーピングしていないノンドーピングシリコンからなるターゲットを用いて、反応性スパッタリングをおこない、マスク層を透明基板上に成膜した。

このとき、成膜条件、膜厚を次のように最適化した。

[0125] 波長 193 nm での位相差 : 180 deg

透過率 : 5.8 %

[0126] スパッタリングにおける諸元を示す。

基板 : 石英

スパッタリング RF 周波数 13.56 MHz

スパッタリング電力 : 1.5 kW

ターゲット : シリコン

ドーパント : なし

ドーパント濃度 : 0 atm / cm³

成膜ガス : Ar : 10 sccm, N₂ : 5 sccm

[0127] 実験例 1 ~ 3 において、所定の膜厚が得られるまで成膜するのにかかった時間（成膜時間）と、単位面積当たりで膜表面において観測された 0.5 μm 以上の欠陥数と、10 枚連続で成膜した場合の位相差再現性（deg）を測定した。

ここで、位相差再現性（deg）とは、各基板の平均位相差をモニター値とした場合において、モニター値の最大値と最小値の差を意味する。

位相差再現性（deg）は、膜厚および光学定数の安定性を示す指標である。

その結果を表 1 に示す。

[0128] [表1]

	成膜時間(sec)	0.5 μm 以上の総欠陥数	10 枚連続で成膜した場合の 位相差再現性 (deg)
実験例1	850	3	2
実験例2	980	33.9	3.9
実験例3	1750	5.5	6.1

[0129] ここで、反応性スパッタリングを行う場合、ターゲットの表面に電圧を誘起する必要があるため、DC スパッタリングするためにはターゲットの抵抗を下げる必要がある。しかし、ノンドーピングシリコンのような高抵抗のターゲットをスパッタリングするためには、高周波を印加して RF スパッタリング

する必要があった。

上記の結果から、S i にドーパントを添加することでDCスパッタリングが可能になり、成膜時間、欠陥、再現性が改善したことがわかる。

[0130] 特に、実験例3において高濃度にBドーブしたシリコンターゲットを用いてDCスパッタリングを行った場合には、実験例2のようにノンドープのシリコンターゲットを用いてDCスパッタリングした場合に比べて、位相差の再現性がよく、また、欠陥が極めて少ない状態で成膜をおこなうことが可能である。

また、実験例3において高濃度にBドーブしたシリコンターゲットを用いてDCスパッタリングした場合には、実験例1のようにノンドープのシリコンターゲットを用いてRFスパッタリングした場合に比べて、位相差の再現性が極めてよく、また、欠陥が少ないことがわかる。

[0131] <実験例4>

実験例1で得られたマスク層と、マスク層の成膜された石英基板とをドライエッチング処理して、それぞれのエッチング速度(Etching Rate)を評価した。また、その際の、選択比(selectivity)を測定した。

この結果を図13に示す。

[0132] ドライエッチングにおける諸元を示す。

プラズマ源：ICP(Inductively Coupled Plasma：誘導結合プラズマ)

アンテナ電力：1.5kW

バイアスパワー：0~200W

ドライエッチング雰囲気圧力：1.36Pa

供給ガス：CF₄：150sccm, O₂：8sccm

[0133] <実験例5>

実験例4と同様に、実験例3で得られたマスク層と、マスク層の成膜された石英基板とをドライエッチング処理して、それぞれのエッチング速度(E

t c h i n g R a t e) を評価した。また、その際の、選択比 (s e l e c t i v i t y) を測定した。

この結果を図 1 3 に示す。

- [0134] 図 1 3 に示す結果から、ボロンがドーピング (B - d o p e) されたターゲットを用いて成膜を行った実験例 4 においては、ノンドーピングの実験例 5 に比べて同じバイアス量で E t c h i n g 速度が速かったことがわかる。また、選択比に関しても、ボロンがドーピング (B - d o p e) されたターゲットにおいて改善していることがわかる。

[0135] <実験例 6>

実験例 1 で得られたマスク層に C r を主成分とする遮光層と反射防止層とを積層し、さらに、反射防止層にレジスト層を成膜した。

次いで、これらの積層体を実験例 4, 5 と同様の条件でドライエッチングした。その後、積層体の断面形状を観測した。

ここで、バイアスパワーを 1 0 0 W とした。

実験例 6 における S E M 画像を図 1 4 に示す。なお、図 1 4 において、パターンが形成されたマスク層の付近における石英基板の表面を実線で示している。

[0136] <実験例 7>

実験例 6 と同様に、実験例 3 で得られたマスク層に C r を主成分とする遮光層と反射防止層とを積層し、さらに、反射防止層にレジスト層を成膜した。

次いで、これらの積層体を実験例 4, 5 と同様の条件でドライエッチングした。その後、積層体の断面形状を観測した。

ここで、バイアスパワーを 1 0 0 W とした。

実験例 7 における S E M 画像を図 1 5 に示す。なお、図 1 5 において、パターンが形成されたマスク層の付近における石英基板の表面を実線で示している。

- [0137] 図 1 5 に示す結果から、ノンドーピングのターゲットを用いて成膜を行った実

験例 7 では、選択比が小さいため、石英基板のオーバーエッチが大きくなる
ことがわかる。これにより、実験例 7 では、位相差にズレが生じるため、フ
ォトマスクとしての光学特性が劣化することがわかる。

[0138] これに対して、図 15 に示す結果から、ボロンがドーピング (B-dope)
されたターゲットを用いて成膜を行った実験例 6 では、選択比が大きいため
、石英基板のオーバーエッチが小さくなることがわかる。これにより、実験
例 6 では、位相差のズレが低減されて、フォトマスクとしての光学特性が改
善することがわかる。

[0139] 本発明のマスクブランクス製造方法においては、DC 投入パワーを 0.
1 ~ 0.2 ~ 4.0 kW に設定し、かつ、成膜圧力を 0.05 ~ 0.6 ~ 0.
.7 Pa に設定した条件で、前記スパッタリングが実施されてもよい。
これにより、放電を安定化することができる。

[0140] 本発明のフォトマスクの製造方法においては、前記マスクパターン形成工
程におけるドライエッチングの条件として、プラズマ形成 Power を 0.
2 ~ 1.0 kW に設定し、Bias Power を 10 ~ 80 W に設定し、
CF₄ を 100 ~ 200 sccm に設定することができる。

これにより、マスク層に対するパターン形成時におけるエッチング時間を
減少させ、レジスト層表面に対するダメージを抑制し、エッチングにおける
形状の正確性を維持して、高精細なパターンニングに適用することが可能なフ
ォトマスクを製造することができる。

符号の説明

- [0141] 10…位相シフトマスク (フォトマスク)
10A、10B…マスクブランクス
11…ガラス基板 (透明基板)
12…位相シフト層 (マスク層)
12P…位相シフトパターン (マスクパターン)
13…反射防止層 (マスク層)
13P…反射防止パターン (マスクパターン)

1 5 …レジスト層（フォトリソ層）

1 5 P …レジストパターン

1 0 0 …製造装置

1 0 4 A, 1 0 4 B …ターゲット