

明 細 書

発明の名称：

フォトマスクブランク、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、半導体デバイスなどの製造において使用されるフォトマスクブランク、それを用いたフォトマスクの製造方法及びフォトマスクに関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体デバイスの微細化に伴い、特に大規模集積回路の高集積化により、投影露光に、高いパターン解像性が求められている。そこで、フォトマスクにおいては、転写パターンの解像性を向上させる手法として、位相シフトマスクが開発された。位相シフト法の原理は、フォトマスクの開口部を通過した透過光の位相が開口部に隣接する部分を通過した透過光の位相に対して約180度反転するように調整することによって、透過光が干渉しあう際に境界部での光強度を弱め、その結果として、転写パターンの解像性及び焦点深度を向上させるものであり、この原理を用いたフォトマスクを総じて位相シフトマスクと呼ぶ。

[0003] 位相シフトマスクに使用される位相シフトマスクブランクは、ガラス基板などの透明基板上に、位相シフト膜が積層され、位相シフト膜の上にクロム（Cr）を含有する膜を積層した構造のものが最も一般的である。位相シフト膜は、通常、露光光に対して、位相差が175～185度、透過率が6～30%程度であり、モリブデン（Mo）とケイ素（Si）とを含有する膜で形成されたものが主流である。また、クロムを含有する膜は、位相シフト膜と合わせて所望の光学濃度となる膜厚に調整され、クロムを含有する膜を遮光膜とすると共に、位相シフト膜をエッチングするためのハードマスク膜とするのが一般的である。

[0004] この位相シフトマスクブランクから位相シフトマスクのパターンを形成する方法として、より具体的には、位相シフトマスクブランクのクロムを含有

する膜上にレジスト膜を形成し、このレジスト膜に光又は電子線によりパターンを描画し、現像してレジストパターンを形成し、このレジストパターンをエッチングマスクとして、クロムを含有する膜をエッチングしてパターンを形成する。更に、このクロムを含有する膜のパターンをエッチングマスクとして位相シフト膜をエッチングして、位相シフト膜パターンを形成し、その後、レジストパターンとクロムを含有する膜のパターンを除去する。

[0005] ここで、位相シフト膜パターンの回路パターンが形成されている部分より外側に遮光膜を残存させて、位相シフト膜と遮光膜とを合わせた光学濃度が3以上となるように、位相シフトマスクの外周縁部の遮光部（遮光膜パターン）とすることが行われる。これは、ウエハ露光装置を用いて回路パターンを、ウエハに転写する際、不要な露光光が漏れて、回路パターンより外側に位置する隣接するチップ上のレジスト膜に照射されることを防ぐためである。このような遮光膜パターンを形成する方法としては、位相シフト膜パターンを形成し、レジストパターンを除去した後、レジスト膜を新たに形成し、パターン描画、現像によって形成したレジストパターンをエッチングマスクとして、クロムを含有する膜をエッチングして、外周縁部の遮光膜パターンを形成する方法が一般的である。

[0006] 高精度なパターン形成が要求される位相シフトマスクでは、エッチングはガスプラズマを用いるドライエッチングが主流である。クロムを含有する膜のドライエッチングには、酸素を含む塩素系ガスを用いるドライエッチング（塩素系ドライエッチング）、モリブデンとケイ素とを含有する膜のドライエッチングには、フッ素系ガスを用いるドライエッチング（フッ素系ドライエッチング）が用いられる。特に、クロムを含有する膜のドライエッチングでは、塩素系ガスに対して10～25体積%の酸素ガスを混合したエッチングガスとすることで、化学的な反応性が高くなり、エッチング速度が向上することが知られている。

[0007] 回路パターンの微細化に伴い、位相シフトマスクパターンにも、微細に形成する技術が求められている。特に、位相シフトマスクのメインパターンの

解像性を補助する、ラインパターンのアシストパターンは、ウエハ露光装置を用いて回路パターンをウエハに転写する際、ウエハに転写されないように、メインパターンよりも小さく形成する必要がある。ウエハ上での回路のラインアンドスペースパターンのピッチが10 nmの世代の位相シフトマスクにおいては、位相シフトマスク上のラインパターンのアシストパターンの線幅は、40 nm程度が求められる。

[0008] 微細パターンを形成するための化学増幅型レジストは、ベース樹脂、酸発生剤、界面活性剤などからなっており、露光により発生した酸が触媒として作用する多くの反応が適用できることから、高感度化が可能であり、化学増幅型レジストを用いて、線幅が0.2 μm 以下の微細な位相シフトマスクパターンなどのマスクパターンの形成を可能にしている。しかし、化学増幅レジストは、パターン幅を細くしていくと、現像工程における現像液の衝突によって、微細パターンが倒れるようになり、解像限界に達する。

[0009] 例えば、特開2014-197215号公報（特許文献1）記載の方法では、微細なアシストパターンを形成するため、レジスト膜の薄膜化により、現像工程における微細パターンの倒れを低減しており、この方法では、エッチングマスク膜であるクロムを含有する膜に、炭素を添加し、エッチング速度の速い膜としている。レジスト膜を用いたエッチングでは、クロムを含有する膜のエッチング中に、クロムを含有する膜と同時にレジスト膜もエッチングされ、クロムを含有する膜のエッチング中にレジスト膜が消失した場合、クロムを含有する膜の表層にピンホールが発生するため、クロムを含有する膜のエッチング後に、レジスト膜が十分に残ることが必要であるが、特開2014-197215号公報記載の方法は、クロムを含有する膜のエッチング速度が速いため、クロムを含有する膜のエッチングが相対的に早く終了するので、レジスト膜を薄くすることができるというものである。

[0010] 転写パターンの微細化に伴い、位相シフトマスクなどのフォトマスク上の微小な欠陥は、露光の際、ウエハへの回路パターンの転写に影響を及ぼす。微小な欠陥には、位相シフト膜パターンなどのフォトマスクパターンに隣接

する突起欠陥、透明基板上に孤立して発生するドット欠陥などがある。フォトマスクでは、回路パターンにおいて、所望のパターンと異なる部分が1個所でも存在すると、これが、致命的な欠陥となりかねず、そのようなフォトマスクからは、正しく作動する電子デバイスを製造することができない。

[0011] そのため、位相シフトマスクなどのフォトマスクの欠陥は、位相シフト膜パターンなどのフォトマスクパターンを形成してフォトマスクを製造した後に、外観検査装置によって検査され、検出された欠陥は、欠陥修正装置によって取り除かれる。欠陥修正の手法は、メカニカル方式、レーザー方式、イオン線方式、電子線方式などが存在するが、100nm以下の微小な欠陥に対しては、修正精度の高い電子線方式が通常使われる。電子線方式による修正は、例えば、位相シフト膜のパターンの欠陥では、1つの欠陥当たり10～20分間程度の時間が必要であり、更に、修正個所がウエハ転写に影響を及ぼさないことを確認するためのウエハ転写シミュレーションは、1つの修正個所当たり20～50分間程度の時間が必要である。そのため、位相シフトマスクなどのフォトマスクの製造に要する時間を低減するためには、フォトマスク上の欠陥総数は、少ないほど有利である。

[0012] 位相シフト膜パターンなどのフォトマスクパターンで発生する欠陥は、多くは、現像工程、ドライエッチング工程、洗浄工程などのフォトマスク製造プロセス中で発生するが、位相シフトマスクブランクなどのフォトマスクブランクの製造中でも欠陥は発生する。フォトマスクブランクの欠陥も、位相シフトマスクなどのフォトマスクの欠陥となるため、フォトマスクブランクでも、通常、レーザー検査機によって欠陥検査が行われるが、欠陥数の少ないフォトマスクブランクを使用することが、フォトマスクの欠陥総数を低減し、フォトマスクの欠陥修正及びウエハ転写シミュレーションにかかる時間を低減して、位相シフトマスクなどのフォトマスクの製造に要する時間を短縮することになる。

[0013] 更に、フォトマスクのCD (Critical Dimension) 精度を表す項目として、CDが設計値どおりであることを示すCDリニアリティが重要である。CD

リニアリティが悪いことは、所望のパターンを製造できないことを意味しており、先端フォトマスクでは、設計値 800 nm から 50 nm の範囲において、レンジで 10 nm 以下の CD リニアリティが求められている。しかし、クロムを含有する膜を、フォトレジストパターンを用いて塩素系ドライエッチングしてクロムを含有する膜のパターンを形成する場合、レジストパターンの CD リニアリティが設計どおりであっても、クロムを含有する膜に微小スペースパターンを形成する場合、プラズマがクロムを含有する膜の表層に入り込む確率が、大きなスペースパターンよりも低下するため、エッチングが不十分になる。その結果として、微小スペースパターンでは、所望のスペースのサイズに対して、形成されたスペースのサイズが小さく形成されてしまう。これは、マイクロローディング効果として知られている。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開 2014-197215 号公報

特許文献2：特許第 2983020 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] フォトマスクの欠陥としては、上述した以外にも、レジスト膜に起因する欠陥も問題となる。透明基板などの基板上に、ケイ素を含有する膜と、クロムを含有する膜とが順に形成されたフォトマスクブランクの場合、クロムを含有する膜の上に、レジストを塗布してレジスト膜を形成した際に、レジスト膜の表面上又は内部にパーティクルが発生した場合、フォトマスクの欠陥増加につながる。そのため、一般に、形成したレジスト膜を一旦、剥離、洗浄により除去し、再び、レジストを塗布してレジスト膜を形成することが行われている。

[0016] このレジスト膜の剥離、洗浄では、硫酸と過酸化水素水の混合液（硫酸過水、SPM）を用いることが一般的である。この場合、硫酸と過酸化水素水

の混合液を用いてレジスト膜を剥離した後、クロムを含有する膜の表面は、酸性であり、中和のためアルカリ性であるアンモニア添加水（アンモニア添加過酸化水素水（APM））を用いてリンスするが、通常、クロムを含有する膜の表面から硫酸を完全には除去できず、クロムを含有する膜の表面に硫酸イオンが残留する。クロムを含有する膜の表面に硫酸イオンが残留した場合、その後に形成するレジスト膜との密着性を悪化させ、ラインパターンが現像中の現像液による衝撃や、リンス工程のリンス液による衝撃によって倒れやすくなり、結果としてラインパターンの解像性が悪化することが懸念される。そのため、クロムを含有する膜が、レジスト膜との密着性が良く、上述した硫酸と過酸化水素水の混合液を用いたレジスト膜の剥離を行っても、密着性が悪化しないものであることが求められる。

[0017] 例えば、上述した特開2014-197215号公報（特許文献1）記載の方法では、クロムを含有する膜の膜厚を20nm以下に薄く形成することができ、これにより、レジスト膜の薄膜化を可能としているが、この場合、クロムを含有する膜が薄く、特に、クロムを含有する膜の表層部の酸素が不足しているため、クロムを含有する膜の上にレジストを塗布した際にレジスト膜との密着性に寄与するクロムを含有する膜中の酸素が、クロムを含有する膜とレジスト膜との界面に十分には供給されず、十分なアシストパターン解像性が得られないことがわかった。また、クロムを含有する膜が炭素を含んでいるため、上述した硫酸と過酸化水素水の混合液を用いたレジスト膜の剥離を行った場合、炭素を含む膜は、炭素を含まない膜と比べて化学反応しやすく、クロムと炭素を含有する膜の表面には、硫酸イオンが残留しやすいため、再び、レジストを塗布してレジスト膜を形成した際、クロムを含有する膜に対するレジスト膜の密着性が悪化し、十分なアシストパターン解像性が得られないことがわかった。

[0018] また、特許第2983020号公報（特許文献2）記載の方法では、位相シフト膜上に積層された金属膜として、クロムを含有する材料で構成された膜を、厚さ方向に透明基板に向かってその成分を変化させるようにし、金属

膜表面側から透明基板側に向かうにしたがい、段階的又は連続的にエッチングレートが速くなる構造として、位相シフト膜上の金属膜の金属残りを防止することを可能にしている。この場合、金属膜を多層構造とすることが可能であり、レジスト膜と接する側の薄い最表層の下に、エッチングレートが速い層を有する構造とすることも可能であり、その場合、レジスト膜を薄膜化できる。しかし、この方法では、金属膜に含まれる窒素がエッチングレートを速くする成分であり、エッチングレートを速くするために、金属膜に窒素を含有させているが、このような金属膜では、クロムを含有する膜の上にレジストを塗布した際にレジスト膜との密着性に寄与するクロムを含有する膜中の酸素が、クロムを含有する膜とレジスト膜との界面に十分には供給されず、十分なアシストパターン解像性が得られない。

[0019] 先端フォトリソグラフィにおいては、CD精度が重要であり、上述したように、設計値800nmから50nmの範囲において、レンジで10nm以下のCDリニアリティが求められている。更に、初期レジスト膜厚を150nm以下にするために、クロムを含有する膜が、塩素系ドライエッチングに対してエッチングレートが速い膜であることが求められている。上述した特許第2983020号公報記載の方法では、金属膜に窒素を含有させているが、この場合、金属膜が、エッチングレートを向上させる成分である酸素を含んでおらず、塩素系ドライエッチング中、膜からの酸素の供給がないため、微小なスペースパターン内で、プラズマが十分に作用せず、結果として、スペースパターンのCDリニアリティが十分には得られないことがわかった。

[0020] 本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、クロムを含有する膜に対するレジスト膜の密着性が高く、また、クロムを含有する膜に形成したレジスト膜を、硫酸と過酸化水素水の混合液を用いて剥離して、再び、レジスト膜を形成しても、クロムを含有する膜に対するレジスト膜の密着性が悪化せず、位相シフトマスクなどのフォトリソグラフィのメインパターンの解像性を補助する、ラインパターンのアシストパターンの形成において、良好な解像限界が達成でき、また、微小スペースパターンにおいて良好なスペースパ

ターンのC Dリニアリティが達成できるフォトマスクブランク、それを用いたフォトマスクの製造方法及びフォトマスク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

[0021] 本発明者らは、上記課題を解決するために、透明基板などの基板と、クロムを含有する材料で構成された膜と、クロムを含有する材料で構成された膜の基板側に接して形成された、クロムを含有する材料で構成された膜のパターンをエッチングマスクとして加工される被加工膜とを備えるフォトマスクブランクについて、鋭意検討を重ねた結果、クロムを含有する膜に対するレジスト膜の密着性が、酸素を多く含有する酸素と窒素を含有する膜において良好であること、また、このような酸素を多く含有する酸素と窒素を含有する膜が、硫酸と過酸化水素水の混合液を用いたレジスト膜の剥離を行った際、表面に硫酸イオンが残留し難いこと、更に、クロムを含有する材料で構成された膜の微小スペースパターンのドライエッチングにおいて、酸素をより多く含有する場合に、エッチングが促進されることを知見し、クロムを含有する材料で構成された膜を、基板と離間する側から第1層、第2層及び第3層からなる3層構成の積層膜とし、第1層の組成を、酸素及び窒素を含有し、クロム含有率が40原子%以下、酸素含有率が50原子%以上、窒素含有率が10原子%以下、第2層の組成を、酸素、窒素及び炭素を含有し、クロム含有率が40原子%以下、酸素含有率が30原子%以上、窒素含有率が17原子%以上、炭素含有率が13原子%以下、第3層の組成を、酸素及び窒素を含有し、クロム含有率が50原子%以上、酸素含有率が20原子%以下、窒素含有率が30原子%以上とし、第1層の厚さを6nm以下、第2層の厚さを46nm以上とすることが有効であることを見出した。

[0022] そして、このようなフォトマスクブランク、例えば、被加工膜として、ケイ素を含有する材料で構成された膜である位相シフト膜が形成された位相シフトマスクブランクや、タンタルを含有する材料で構成された膜である吸収膜が形成された反射型マスクブランクにおいて、クロムを含有する膜に対するレジスト膜の密着性が高く、また、クロムを含有する膜に形成したレジス

ト膜を、硫酸と過酸化水素水の混合液を用いて剥離して、再び、レジスト膜を形成しても、クロムを含有する膜に対するレジスト膜の密着性が悪化せず、フォトマスクを製造する一般的な方法により、フォトマスクを製造した場合であっても、フォトマスクのメインパターンの解像性を補助する、ラインパターンのアシストパターンの形成において、良好な解像限界が達成できること、また、微小スペースパターンにおいて良好なスペースパターンのCDリニアリティが達成できることを見出し、本発明をなすに至った。

[0023] 従って、本発明は、以下のフォトマスクブランク、フォトマスクの製造方法及びフォトマスクを提供する。

1. 基板と、クロムを含有する材料で構成された膜と、上記クロムを含有する材料で構成された膜の上記基板側に接して形成された、上記クロムを含有する材料で構成された膜のパターンをエッチングマスクとして加工される被加工膜とを備えるフォトマスクブランクであって、

上記クロムを含有する材料で構成された膜が、上記基板から離間する側から第1層、第2層及び第3層からなる3層構成の積層膜であり、

上記第1層は、酸素及び窒素を含有し、クロム含有率が40原子%以下、酸素含有率が50原子%以上、窒素含有率が10原子%以下であり、かつ厚さが6nm以下であり、

上記第2層は、酸素、窒素及び炭素を含有し、クロム含有率が40原子%以下、酸素含有率が30原子%以上、窒素含有率が17原子%以上、炭素含有率が13原子%以下であり、かつ厚さが46nm以上であり、

上記第3層は、酸素及び窒素を含有し、クロム含有率が50原子%以上、酸素含有率が20原子%以下、窒素含有率が30原子%以上である

フォトマスクブランク。

2. 上記第3層の厚さが4nm以下であるフォトマスクブランク。

3. 上記被加工膜がケイ素を含有する材料で構成された膜であるフォトマスクブランク。

4. 上記クロムを含有する材料で構成された膜が遮光膜、上記ケイ素を含有

する材料で構成された膜が位相シフト膜であり、上記遮光膜と位相シフト膜とを合わせた、露光光に対する光学濃度が3以上である位相シフトマスクブランクであるフォトマスクブランク。

5. 上記クロムを含有する材料で構成された膜の膜厚が48nm以上85nm以下であるフォトマスクブランク。

6. 上記位相シフト膜が、露光光に対する位相差が175度以上185度以下、透過率が6%以上30%以下、膜厚が60nm以上85nm以下であるフォトマスクブランク。

7. 上記被加工膜がタンタルを含有する材料で構成された膜であるフォトマスクブランク。

8. 上記タンタルを含有する材料で構成された膜が極端紫外線領域光に対する吸収膜であり、更に、該吸収膜の上記基板側に接して形成された、極端紫外線領域光に対する反射膜を備える反射型マスクブランクであるフォトマスクブランク。

9. 上記クロムを含有する材料で構成された膜の上記基板から離間する側に接して、膜厚が50nm以上200nm以下のレジスト膜を備えるフォトマスクブランク。

10. 上記フォトマスクブランクから、ケイ素を含有する材料で構成された膜の回路パターンを有するフォトマスクを製造する方法であって、

(A) 上記クロムを含有する材料で構成された膜の上記基板から離間する側に接して、レジスト膜を形成する工程、

(C) 上記レジスト膜をパターンニングして、レジストパターンを形成する工程、

(D) 上記レジストパターンをエッチングマスクとして、上記クロムを含有する材料で構成された膜を、酸素を含む塩素系ガスを用いるドライエッチングによりパターンニングして、クロムを含有する材料で構成された膜のパターンを形成する工程、

(E) 上記クロムを含有する材料で構成された膜のパターンをエッチングマ

スクとして、上記ケイ素を含有する材料で構成された膜を、フッ素系ガスを用いるドライエッチングによりパターンニングして、ケイ素を含有する材料で構成された膜のパターンを形成する工程、及び

(F) 上記(E)工程の後に、上記ケイ素を含有する材料で構成された膜の回路パターンが形成されていない領域である上記基板の外周縁部に位置する部分に、クロムを含有する材料で構成された膜を残して、上記外周縁部以外のクロムを含有する材料で構成された膜のパターンを、酸素を含む塩素系ガスを用いるドライエッチングにより除去する工程を含むフォトリソグラフィの製造方法。

11. 上記(A)工程と(C)工程の間に、

(B) 上記レジスト膜を、硫酸と過酸化水素水の混合液を用いて剥離し、上記クロムを含有する材料で構成された膜の上記基板から離間する側に接して、レジスト膜を新たに形成する工程を含む製造方法。

12. 基板上に、ケイ素を含有する材料で構成された膜の回路パターンを有するフォトリソグラフィであって、

上記ケイ素を含有する材料で構成された膜の回路パターンが形成されていない領域である上記基板の外周縁部に位置する部分に、上記ケイ素を含有する材料で構成された膜と接してクロムを含有する材料で構成された膜が形成されており、

該クロムを含有する材料で構成された膜が、上記基板から離間する側から第1層、第2層及び第3層からなる3層構成の積層膜であり、

上記第1層は、酸素及び窒素を含有し、クロム含有率が40原子%以下、酸素含有率が50原子%以上、窒素含有率が10原子%以下であり、かつ厚さが6nm以下であり、

上記第2層は、酸素、窒素及び炭素を含有し、クロム含有率が40原子%以下、酸素含有率が30原子%以上、窒素含有率が17原子%以上、炭素含有率が13原子%以下であり、かつ厚さが46nm以上であり、

上記第3層は、酸素及び窒素を含有し、クロム含有率が50原子%以上、酸素含有率が20原子%以下、窒素含有率が30原子%以上である

フォトマスク。

13. 上記第3層の厚さが4nm以下であるフォトマスク。

14. 上記クロムを含有する材料で構成された膜が遮光膜、上記ケイ素を含有する材料で構成された膜が位相シフト膜であり、上記遮光膜と位相シフト膜とを合わせた、露光光に対する光学濃度が3以上である位相シフトマスクであるフォトマスク。

15. 上記クロムを含有する材料で構成された膜の膜厚が48nm以上85nm以下であるフォトマスク。

16. 上記位相シフト膜が、露光光に対する位相差が175度以上185度以下、透過率が6%以上30%以下、膜厚が60nm以上85nm以下であるフォトマスク。

発明の効果

[0024] 本発明のフォトマスクブランクは、クロムを含有する膜に対するレジスト膜の密着性が高く、特殊な現像プロセスや特殊なドライエッチングプロセスを用いない、フォトマスクを製造する一般的な方法によりフォトマスクを製造した場合であっても、現像工程における現像液の衝突などによって微細なラインパターンが倒れることが抑制されており、フォトマスクのメインパターンの解像性を補助する、ラインパターンのアシストパターンの形成において、良好な解像限界、良好なCDリニアリティが達成できる。更に、クロムを含有する膜に形成したレジスト膜を、硫酸と過酸化水素水の混合液を用いて剥離して、再び、レジスト膜を形成しても、クロムを含有する膜に対するレジスト膜の密着性が悪化しない。そのため、レジストの塗布によりレジスト膜を形成した際にレジスト膜に付随したパーティクルによるフォトマスクにおける欠陥を避けるために、レジストの再塗布によるレジスト膜の再形成を行っても、同様に、良好な解像限界が達成できる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明のフォトマスクブランクの第1の態様（位相シフトマスクブランク）の一例を示す断面図である。

[図2]本発明のフォトマスクの第1の態様（位相シフトマスク）の一例を示す断面図である。

[図3]本発明のフォトマスクブランクの第2の態様（反射型マスクブランク）の一例を示す断面図である。

[図4]本発明のフォトマスクの第2の態様（反射型マスク）の一例を示す断面図である。

[図5]本発明のフォトマスクブランクの第1の態様（位相シフトマスクブランク）の他の例を示す断面図である。

[図6]本発明のフォトマスクブランクの第2の態様（反射型マスクブランク）の他の例を示す断面図である。

[図7] (A) ~ (I) は、本発明の第1の態様の位相シフトマスクブランクから位相シフトマスクを製造する工程を説明するための断面図である。

[図8] (A) ~ (C) は、本発明の第1の態様の位相シフトマスクブランクから位相シフトマスクを製造する工程における (B) 工程の手順を説明するための断面図である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明のフォトマスクブランクは、基板と、クロムを含有する材料で構成された膜と、クロムを含有する材料で構成された膜の基板側に接して形成された、クロムを含有する材料で構成された膜のパターンをエッチングマスクとして加工される被加工膜とを備える。即ち、本発明のフォトマスクブランクは、基板上に、基板側から、被加工膜と、クロムを含有する材料で構成された膜とを備える。クロムを含有する材料で構成された膜は、被加工膜と接して形成されている。本発明において、クロムを含有する材料で構成された膜は、基板から離間する側から第1層、第2層及び第3層からなる3層構成の積層膜である。

- [0027] 本発明のフォトマスクブランクからは、基板上に、ケイ素を含有する材料で構成された膜、タンタルを含有する材料で構成された膜などの被加工膜の回路パターンを有するフォトマスクを製造することができる。特に、このフォトマスクブランクからは、フォトマスク上のケイ素を含有する材料で構成された膜のうち、回路パターンが形成されていない領域（即ち、回路パターンが形成されている領域（有効領域）外）である基板の外周縁部に位置する部分に、ケイ素を含有する材料で構成された膜と接してクロムを含有する材料で構成された膜が形成されているフォトマスクを製造することができる。
- [0028] 基板としては、基板の種類や基板サイズに特に制限はなく、反射型のフォトマスクブランク及びフォトマスクにおいては、必ずしも露光波長として用いる波長で透明である必要はないが、特に、透過型のフォトマスクブランク及びフォトマスクにおいては、露光波長として用いる波長で透明である石英基板などの透明基板が適用され、例えば、SEM規格において規定されている、6インチ角、厚さ0.25インチの6025基板と呼ばれる基板が好適である。6025基板は、SI単位系を用いた場合、通常、152mm角、厚さ6.35mmの基板と表記される。
- [0029] 被加工膜がケイ素を含有する材料で構成された膜である場合、ケイ素を含有する材料で構成された膜としては、透過型のフォトマスクに用いられる遮光膜、反射防止膜、ハーフトーン位相シフト膜等の位相シフト膜などの光学膜が好適である。
- [0030] ケイ素を含有する材料で構成された膜が位相シフト膜（例えばハーフトーン位相シフト膜）である場合、フォトマスクブランクは、位相シフトマスクブランク（ハーフトーン位相シフトマスクブランク）であり、位相シフトマスクブランクからは、位相シフトマスク（例えば、ハーフトーン位相シフトマスク）が製造される。
- [0031] この位相シフトマスクブランクからは、透明基板上に、回路パターン（フォトマスクパターン）を含む位相シフト膜のパターンを有する位相シフトマスクを製造することができる。また、この位相シフトマスクブランクからは

、位相シフトマスク上の位相シフト膜のうち、回路パターンが形成されていない領域である透明基板の外周縁部に位置する部分に、位相シフト膜と接してクロムを含有する材料で構成された膜が形成されている位相シフトマスクを製造することができる。このクロムを含有する材料で構成された膜は、遮光膜であることが好ましく、位相シフトマスクブランクから位相シフトマスクを製造する際に、位相シフト膜のエッチングにおけるエッチングマスクとしたハードマスク膜の一部を残存させて遮光膜とすることができる。

[0032] 位相シフト膜の露光光に対する位相差は、 175° 以上 185° 以下であることが好ましい。また、位相シフト膜の露光光に対する透過率は、露光条件に応じた位相シフト効果による転写パターンの解像性及び焦点深度の効果が高い 6% 以上 30% 以下が好ましい。位相シフト膜の膜厚は、位相差と透過率を所定の範囲内にする観点から 60 nm 以上 85 nm 以下であることが好ましい。

[0033] 以下、本発明の実施形態に係るフォトマスクブランク及びフォトマスクの構造、並びに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について、図面を参照して説明するが、同一の構成要素については、同一の参照符号を付して、重複する説明は省略する場合がある。また、図面は、便宜上、拡張して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などは、実際とは必ずしも同じではない。

[0034] 図1は、本発明のフォトマスクブランクの第1の態様の一例を示す断面図である。このフォトマスクブランクは、位相シフトマスクブランクである。この位相シフトマスクブランク511は、透明基板1上に、透明基板1に接して形成されている、ケイ素を含有する材料で構成された膜である位相シフト膜（被加工膜）21と、位相シフト膜21に接して形成されている、クロムを含有する材料で構成された膜であるハードマスク膜31とを備えている。ハードマスク膜31は、透明基板1から離間する側から、第1層（上層）311、第2層（中間層）312及び第3層（下層）313からなる。

[0035] 図2は、本発明のフォトマスクの第1の態様の一例を示す断面図である。

このフォトリソマスクは、位相シフトマスクである。この位相シフトマスク513は、透明基板1上に、透明基板1に接して形成されている、ケイ素を含有する材料で構成された膜である位相シフト膜パターン21aと、回路パターンが形成されていない領域である透明基板1の外周縁部に位置する部分に、位相シフト膜パターン21aに接して形成されている、クロムを含有する材料で構成された膜である遮光膜パターン31bとを備えており、有効領域5内に回路パターンが形成されている。遮光膜パターン31bは、透明基板1から離間する側から、第1層（上層）311、第2層（中間層）312及び第3層（下層）313からなる。図1に示される位相シフトマスクブランク511から、図2に示される位相シフトマスク513を製造することができる。

[0036] ケイ素を含有する材料で構成された膜は、単層膜であっても、多層膜（例えば、2～4層で構成された膜）であってもよく、また、傾斜組成を有する膜であってもよい。ケイ素を含有する材料は、塩素系ドライエッチングに対して耐性を有し、かつフッ素系ドライエッチングで除去可能な材料であることが好ましい。本発明において、フッ素系ドライエッチングとして典型的には、 CF_4 ガスや SF_6 ガスなどのフッ素を含むエッチングガスによるドライエッチング、塩素系ドライエッチングとして典型的には、 Cl_2 ガスと O_2 ガスとの混合ガスなどの塩素と酸素を含むエッチングガスによるドライエッチングが挙げられる。ケイ素を含有する材料としては、ケイ素を含有し、遷移金属を含有しない材料、又はクロム以外の遷移金属（Me）とケイ素とを含有し、クロムを含有しない材料であることが好ましい。

[0037] ケイ素を含有し、遷移金属を含有しない膜の材料としては、ケイ素単体（Si）、又はケイ素（Si）と、酸素（O）、窒素（N）及び炭素（C）から選ばれる1種以上とを含有するケイ素化合物であればよい。このようなものとしては、ケイ素からなる材料（Si）、ケイ素と酸素とからなる材料（ SiO ）、ケイ素と窒素とからなる材料（ SiN ）、ケイ素と酸素と窒素とからなる材料（ SiON ）、ケイ素と炭素とからなる材料（ SiC ）、ケイ

素と酸素と炭素とからなる材料 (SiOC)、ケイ素と窒素と炭素とからなる材料 (SiNC)、ケイ素と酸素と窒素と炭素とからなる材料 (SiONC) などが挙げられる。

[0038] 一方、クロム以外の遷移金属 (Me) とケイ素とを含有し、クロムを含有しない膜の材料としては、遷移金属 (Me) と、ケイ素 (Si) とを含有する遷移金属 (Me) ケイ素化合物、又は遷移金属 (Me) と、ケイ素 (Si) と、酸素 (O)、窒素 (N) 及び炭素 (C) から選ばれる 1 種以上とを含有する遷移金属 (Me) ケイ素化合物であればよい。このようなものとしては、遷移金属とケイ素とからなる材料 (MeSi)、遷移金属とケイ素と酸素とからなる材料 (MeSiO)、遷移金属とケイ素と窒素とからなる材料 (MeSiN)、遷移金属とケイ素と酸素と窒素とからなる材料 (MeSiON)、遷移金属とケイ素と炭素とからなる材料 (MeSiC)、遷移金属とケイ素と酸素と炭素とからなる材料 (MeSiOC)、遷移金属とケイ素と窒素と炭素とからなる材料 (MeSiNC)、遷移金属とケイ素と酸素と窒素と炭素とからなる材料 (MeSiONC) などが挙げられる。

[0039] ここで、クロム以外の遷移金属 (Me) としては、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、タンタル (Ta)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr) 及びハフニウム (Hf) から選ばれる 1 種又は 2 種以上が好適であるが、特に、ドライエッチング加工性の点からモリブデン (Mo) が好ましい。なお、ケイ素を含有する材料で構成された膜の材料は、水素などを含んでもよい。

[0040] 一方、被加工膜がタンタルを含有する材料で構成された膜である場合、タンタルを含有する材料で構成された膜としては、反射型のフォトマスクに用いられる吸収膜などの光学膜が好適である。この場合、反射型のフォトマスクブランク及びフォトマスクは、吸収膜の基板側に接して形成された反射膜を備える。この場合、吸収膜と反射膜は、各々、極端紫外線領域光に対する吸収膜と、極端紫外線領域光に対する反射膜とすることができる。極端紫外線領域の光の波長は、通常、13～14 nm である。また、反射膜は、多層

で構成した多層反射膜であることが好ましい。

[0041] タンタルを含有する材料で構成された膜が吸収膜である場合、フォトマスクブランクは、反射型のフォトマスクブランク（反射型マスクブランク）であり、反射型のフォトマスクブランクからは、反射型のフォトマスク（反射型マスク）が製造される。

[0042] 反射型マスクブランクからは、基板上に、回路パターン（フォトマスクパターン）を含む吸収膜のパターンを有する反射型マスクを製造することができる。吸収膜の膜厚は、50 nm以上、特に60 nm以上であることが好ましく、110 nm以下、特に100 nm以下であることが好ましい。一方、反射膜の膜厚は、200 nm以上、特に220 nm以上であることが好ましく、340 nm以下、特に、280 nm以下であることが好ましい。

[0043] 図3は、本発明のフォトマスクブランクの第2の態様の一例を示す断面図である。このフォトマスクブランクは、反射型マスクブランクである。この反射型マスクブランク521は、基板1上に、基板1に接して形成されている反射膜22と、反射膜22に接して形成されている、タンタルを含有する材料で構成された膜である吸収膜（被加工膜）23と、吸収膜23に接して形成されている、クロムを含有する材料で構成された膜であるハードマスク膜31とを備えている。また、ハードマスク膜31は、基板1から離間する側から、第1層（上層）311、第2層（中間層）312及び第3層（下層）313からなる。

[0044] 図4は、本発明のフォトマスクの第2の態様の一例を示す断面図である。このフォトマスクは、反射型マスクである。この反射型マスク523は、基板1上に、基板1に接して形成されている反射膜22と、反射膜22に接して形成されている、タンタルを含有する材料で構成された膜である吸収膜パターン23aとが形成されている。図3に示される反射型マスクブランク521から、図4に示される反射型マスク523を製造することができる。

[0045] タンタルを含有する材料で構成された膜は、単層膜であっても、多層膜（例えば、2～4層で構成された膜）であってもよく、また、傾斜組成を有す

る膜であってもよい。タンタルを含有する材料は、塩素系ガス（例えば、 Cl_2 ガスなど）のみ又は塩素系ガス（例えば、 Cl_2 ガスなど）とフッ素系ガス（例えば CF_4 ガスや SF_6 ガスなど）との混合ガスをエッチングガスとして用いたドライエッチングで除去可能な材料であることが好ましい。タンタルを含有する材料としては、例えば、タンタル単体（Ta）、又はタンタル（Ta）と、酸素（O）、窒素（N）、ホウ素（B）などから選ばれる1種以上とを含有するタンタル化合物などが挙げられる。このようなものとしては、タンタルからなる材料（Ta）、タンタルと酸素とからなる材料（TaO）、タンタルと窒素とからなる材料（Ta₂N）、タンタルとホウ素とからなる材料（TaB）、タンタルとホウ素と酸素とからなる（TaBO）、タンタルとホウ素と窒素とからなる（TaBN）などが挙げられる。

[0046] 一方、反射膜を構成する材料は、塩素系ドライエッチングに対して耐性を有し、かつフッ素系ドライエッチングで除去可能な材料であることが好ましい。反射膜を構成する材料としては、モリブデン（Mo）、シリコン（Si）などが挙げられ、一般に、モリブデン層とシリコン層とが交互に20～60層程度積層された多層膜が用いられる。また、反射膜と吸収膜の間に、反射膜を保護するための保護膜を形成してもよい。保護膜の膜厚は2nm以上20nm以下が好ましい。保護膜を構成する材料としてはルテニウム（Ru）などが挙げられる。

[0047] 本発明において、クロムを含有する材料で構成された膜は、基板から離間する側から第1層、第2層及び第3層からなる3層構成の積層膜であるが、これら第1層、第2層及び第3層は、第1層及び第3層は、各々、クロム、酸素及び窒素を含有する材料、第2層は、クロム、酸素、窒素及び炭素を含有する材料で構成される。クロムを含有する材料は、フッ素系ドライエッチングに対して耐性を有し、かつ塩素系ドライエッチングで除去可能な材料であることが好ましい。第1層及び第3層のクロム、酸素及び窒素を含有する材料は、ケイ素を含有していないことが好ましい。第1層及び第3層のクロム、酸素及び窒素を含有する材料としては、クロム（Cr）と酸素（O）と

窒素（N）とからなる材料（CrON）が好適である。一方、第2層のクロム、酸素、窒素及び炭素を含有する材料も、ケイ素を含有していないことが好ましい。第2層のクロム、酸素、窒素及び炭素を含有する材料としては、クロム（Cr）と酸素（O）と窒素（N）と炭素（C）とからなる材料（CrONC）が好適である。

[0048] クロムを含有する材料で構成された膜としては、透過型のフォトマスクの遮光膜、反射防止膜などの光学膜や、クロムを含有する材料で構成された膜と接するケイ素を含有する材料で構成された膜をエッチングする際のエッチングマスクとして機能させるハードマスク膜が好適である。クロムを含有する材料で構成された膜が遮光膜である場合、各々の層を遮光層及び反射防止層から選択することができ、例えば、第1層を反射防止層、第2層を遮光層、第3層を反射防止層として構成することができる。クロムを含有する材料で構成された膜としては、特に、ケイ素を含有する材料で構成された膜をエッチングする際にはハードマスク膜として機能させ、その後、ケイ素を含有する材料で構成された膜上の一部分に残存させるもの、具体的には、フォトマスクとしたとき、ケイ素を含有する材料で構成された膜の回路パターンが形成されていない領域である基板の外周縁部に位置する部分に、クロムを含有する材料で構成された膜を残存させて、遮光膜とするものが好適である。

[0049] また、クロムを含有する材料で構成された膜としては、反射型のフォトマスクの吸収膜などの光学膜や、クロムを含有する材料で構成された膜と接するタンタルを含有する材料で構成された膜をエッチングする際にエッチングマスクとして機能させるハードマスク膜が好適である。

[0050] 本発明のクロムを含有する材料で構成された膜において、基板から離間する側の層である第1層（上層）の組成は、クロム含有率が40原子%以下、酸素含有率が50原子%以上、窒素含有率が10原子%以下である。第1層のクロム含有率は38原子%以下であることが好ましく、また、30原子%以上、特に35原子%以上であることが好ましい。第1層の酸素含有率は53原子%以上であることが好ましく、また、60原子%以下、特に58原子

%以下であることが好ましい。第1層の窒素含有率は8原子%以下であることが好ましく、また、3原子%以上、特に5原子%以上であることが好ましい。第1層の厚さは6 nm以下とする。第1層の厚さは2 nm以上であることが好ましい。

[0051] 第1層は、フォトマスクブランクからフォトマスクを製造するときには、洗浄液と直接接触する層であり、かつレジスト膜と接する層であり、フォトマスクを用いた露光においては、クロムを含有する材料で構成された膜の中で、露光光が入射する、基板から離間する側に位置する層である。そのため、第1層には、洗浄液に対する化学的耐性が高いこと、レジスト膜との密着性が高いことと、また、露光光を反射し難いことが求められる。

[0052] 酸窒化クロム (CrON) は、酸化クロム (CrO) と比べて、硫酸と過酸化水素水の混合液やアンモニア添加水 (アンモニア添加過酸化水素水、APM) など溶解せず、光学特性を安定して保つことが可能である。また、酸窒化クロム (CrON) は、窒化クロム (CrN) と比べて、露光光に対する反射率が低く、フォトマスクを用いた露光時 (フォトマスクパターンの転写時) に、露光光を被転写物に反射することを抑制できる。そのため、クロムを含有する材料で構成された膜を遮光膜とする場合に有利である。更に、酸窒化クロム (CrON) は、レジスト膜との密着性が良好であり、また、酸化クロム (CrO) は、窒化クロム (CrN) と比べて、クロムを含有する材料で構成された膜から、レジスト膜を、硫酸と過酸化水素水の混合液を用いて剥離しても、表面に硫酸イオンが残留し難いので、再びレジスト膜を形成しても、レジスト膜との密着性が悪化し難い。このような観点から、第1層を、クロム、酸素及び窒素を含有する材料で構成し、酸素含有率が比較的高い酸素リッチな組成である上述した所定の組成とする。

[0053] また、第1層は第2層と接しているため、第1層が薄い方が、第1層の形成時に、酸素含有率が比較的高い組成である第2層中の酸素の影響を受けるので、第1層を上述した酸素含有率が高く、窒素含有率が低い組成としやすい。そのため、この観点から第1層の厚を6 nm以下とする。

- [0054] 本発明のクロムを含有する材料で構成された膜において、第1層と第3層に挟まれた層である第2層（中間層）の組成は、クロム含有率が40原子%以下、酸素含有率が30原子%以上、窒素含有率が17原子%以上、炭素含有率が13原子%以下である。第2層のクロム含有率は39原子%以下であることが好ましく、また、30原子%以上、特に32原子%以上であることが好ましい。第2層の酸素含有率は33原子%以上であることが好ましく、また、40原子%以下、特に38原子%以下であることが好ましい。第2層の窒素含有率は18原子%以上であることが好ましく、また、24原子%以下、特に20原子%以下であることが好ましい。第2層の炭素含有率は12原子%以下であることが好ましく、また、8原子%以上、特に9原子%以上であることが好ましい。第2層の厚さは46nm以上とする。第2層の厚さは47nm以上であることが好ましく、また、56nm以下、特に54nm以下であることが好ましい。
- [0055] クロムを含有する材料で構成された膜の塩素系ドライエッチング中、微小なスペースパターンのプラズマによる加工を補助するためには、膜から酸素が十分供給される必要があり、そのため、第2層を酸素含有率が比較的高い膜とする。また、エッチングレートを向上させるためには、第2層が炭素を含有し、膜密度が低下する炭化クロム（CrC）のような性質を有していることが有効である。これらの観点から、第2層を、酸素と共に炭素を含有する材料で構成し、酸素含有率が比較的高い上述した所定の組成とする。
- [0056] また、第1層には、上述したような制約、第3層には後述するような制約があるため、クロムを含有する材料で構成された膜全体としてより高い光学濃度を確保する必要がある場合は、第2層によって光学濃度を補うことになる。この観点から、第2層の厚さを46nm以上とする。
- [0057] 本発明のクロムを含有する材料で構成された膜において、基板側の層である第3層（下層）の組成は、クロム含有率が50原子%以上、酸素含有率が20原子%以下、窒素含有率が30原子%以上である。第3層のクロム含有率は52原子%以上であることが好ましく、また、60原子%以下、特に5

8原子%以下であることが好ましい。第3層の酸素含有率は15原子%以下であることが好ましく、また、5原子%以上、特に10原子%以上であることが好ましい。第3層の窒素含有率は34原子%以上であることが好ましく、また、50原子%以下、特に40原子%以下であることが好ましい。第3層の厚さは4nm以下であることが好ましく、また、2nm以上であることが好ましい。

[0058] クロムを含有する材料で構成された膜は、その表面にレジスト膜が形成されるが、レジスト膜に電子線を用いてパターンを描画すると、クロムを含有する材料で構成された膜のシート抵抗が高くと、電子線によってクロムを含有する材料で構成された膜の表層部が帯電して電子線の照射位置がずれてしまい、電子線が所定の位置に照射されない。その場合、所定の位置にパターンが形成されず、その結果、製造するデバイスの回路が正しく形成されないため、デバイスの誤作動の原因となる。そのため、クロムを含有する材料で構成された膜のシート抵抗は、低いことが好ましい。第1層は、上述した理由から、クロム、酸素及び窒素を含有する材料で構成し、酸素含有率が比較的高い酸素リッチな組成とするが、酸化クロム(CrO)は、窒化クロム(CrN)と比べてシート抵抗が高く、酸素リッチな組成の酸窒化クロム(CrON)である第1層は、シート抵抗が比較的高くなっている。また、第2層は、上述した理由から、クロム、酸素、窒素及び炭素を含有する材料で構成し、酸素含有率が比較的高い組成とするが、酸窒炭化クロム(CrONC)である第2層も、シート抵抗が比較的高くなっている。従って、クロムを含有する材料で構成された膜全体のシート抵抗の観点から、第2層に接する第3層を設け、第3層を、クロム、酸素及び窒素を含有する材料で構成し、窒素含有率が比較的高い組成である上述した所定の組成とする。

[0059] また、第3層は、第1層及び第2層と比べて、窒素含有率が相応に高い組成であるが、窒化クロム(CrN)は、酸化クロム(CrO)と比べて、塩素系ドライエッチングにおけるエッチング速度が低く、窒素含有率が比較的高い組成の酸窒化クロム(CrON)である第3層は、エッチング速度が比

較的低い。クロムを含有する材料で構成された膜のエッチングにかかる時間が長いほど、レジスト膜を厚くする必要があり、レジスト膜が厚いほど、ラインパターン、特に、ラインパターンのアシストパターンの解像性が悪化する。このように第2層のエッチング時間を短くする観点から、第3層の厚さは4 nm以下であることが好ましく、このようにすることで、相対的に、クロムを含有する材料で構成された膜の上に形成するレジスト膜の膜厚を薄くすることができる。

[0060] クロムを含有する材料で構成された膜のシート抵抗は、第1層と第2層を合わせたシート抵抗、好ましくは第1層と第2層と第3層を合わせたシート抵抗が、 $300\text{ k}\Omega/\square$ 以下、特に $200\text{ k}\Omega/\square$ 以下であることが好ましく、第1層、第2層及び第3層の上述した特徴により、このようなシート抵抗を有するクロムを含有する材料で構成された膜とすることが可能である。

[0061] クロムを含有する材料で構成された膜が、遮光膜である場合、特に、フォトマスクとしたとき、ケイ素を含有する材料で構成された膜の回路パターンが形成されていない領域である基板の外周縁部に位置する部分に、遮光膜として残存させるものである場合、位相シフト膜であるケイ素を含有する材料で構成された膜と、遮光膜とを合わせた光学濃度(OD)が、露光光、例えば、波長 250 nm 以下の光、特にArFエキシマレーザ(193 nm)、 F_2 レーザ(波長 157 nm)などの波長 200 nm 以下の光に対して、2.0超、特に2.5以上に設定されるが、通常、3以上であることが好ましい。例えば、ケイ素を含有する材料で構成された膜が、露光光に対する透過率が6%以上30%以下(光学濃度が0.53以上1.22以下)の位相シフト膜である場合、位相シフト膜と遮光膜とを合わせた光学濃度を3以上とするには、クロムを含有する材料で構成された膜(第1層、第2層及び第3層の合計)の露光光に対する光学濃度が1.78以上であることが必要であるが、第1層、第2層及び第3層の上述した特徴により、このような光学濃度を有するクロムを含有する材料で構成された膜とすることが可能である。なお、クロムを含有する材料で構成された膜(第1層、第2層及び第3層の合

計)の露光光に対する光学濃度の上限は、通常、3.2以下である。

[0062] クロムを含有する材料で構成された膜の膜厚(第1層、第2層及び第3層の合計の厚さ)は、44nm以上、特に48nm以上であることが好ましく、88nm以下、特に85nm以下であることが好ましい。特に、クロムを含有する材料で構成された膜が、フォトマスクとしたとき、ケイ素を含有する材料で構成された膜の回路パターンが形成されていない領域である基板の外周縁部に位置する部分に、遮光膜として残存させるものである場合は、クロムを含有する材料で構成された膜の膜厚は48nm以上であることが好ましく、85nm以下であることが好ましい。

[0063] 第1層及び第3層のいずれにおいても、少量であれば、炭素を含有していてもよいが、炭素の含有率は、5原子%未満、特に3原子%以下、とりわけ2原子%以下であることが好ましく、炭素を含有していないことがより好ましい。第1層及び第3層のクロム、酸素、窒素及び炭素を含有する材料としては、クロム(Cr)と酸素(O)と窒素(N)と炭素(C)からなる材料(CrONC)が挙げられる。

[0064] 本発明のフォトマスクブランクは、更に、クロムを含有する材料で構成された膜の基板から離間する側に接して、レジスト膜を備えるものであってもよい。レジスト膜は、電子線で描画する電子線レジストでも、光で描画するフォトレジストでもよく、特に、化学増幅型レジストが好ましい。化学増幅型レジストは、ポジ型でもネガ型でもよく、例えば、ヒドロキシスチレン系の樹脂、(メタ)アクリル酸系樹脂などのベース樹脂と、酸発生剤とを含有し、必要に応じて、架橋剤、クエンチャー、界面活性剤などを添加したものが挙げられる。レジスト膜の膜厚は、微細パターン形成時に、現像工程や、現像後のリンス工程においてレジストパターンが倒れないようにする観点から、50nm以上、特に70nm以上で、200nm以下、特に150nm以下が好ましい。

[0065] 図5は、本発明のフォトマスクブランクの第1の態様の他の例を示す断面図である。このフォトマスクブランクは、位相シフトマスクブランクである

。この位相シフトマスクブランク 5 1 2 は、図 1 に示されるフォトマスクブランクのハードマスク膜 3 1 に接して、レジスト膜 4 が形成されている。図 5 に示される位相シフトマスクブランク 5 1 2 から、図 2 に示される位相シフトマスク 5 1 3 を製造することができる。

[0066] 一方、図 6 は、本発明のフォトマスクブランクの第 2 の態様の他の例を示す断面図である。このフォトマスクブランクは、反射型マスクブランクである。この反射型マスクブランク 5 2 2 は、図 3 に示されるフォトマスクブランクのハードマスク膜 3 1 に接してレジスト膜 4 が形成されている。図 6 に示される反射型マスクブランク 5 2 2 から、図 4 に示される反射型マスク 5 2 3 を製造することができる。

[0067] 本発明のクロムを含有する材料で構成された膜、ケイ素を含有する材料で構成された膜、タンタルを含有する材料で構成された膜、及び反射膜の形成は、特に限定されるものではないが、スパッタリング法による形成が、制御性がよく、所定の特性を有する膜を形成しやすいので好ましい。スパッタリング方式は、DC スパッタリング、RF スパッタリングなどが適用でき、特に制限はない。

[0068] クロムを含有する材料で構成された膜として、クロムを含有し、ケイ素を含有しない膜を形成する場合、スパッタターゲットとしては、クロムターゲットを用いることができる。一方、ケイ素を含有する材料で構成された膜として、ケイ素を含有し、遷移金属を含有しない膜を形成する場合は、スパッタターゲットとして、ケイ素 (S i) ターゲットを用いることができる。また、ケイ素を含有する材料で構成された膜として、クロム以外の遷移金属 (M e) とケイ素とを含有し、クロムを含有しない膜を形成する場合は、スパッタターゲットとして、クロム以外の遷移金属 (M e) とケイ素とを含有するターゲットを用いることができる。この場合、ケイ素 (S i) ターゲットと、クロム以外の遷移金属 (M e) ターゲットとを用いて、クロム以外の遷移金属 (M e) とケイ素とを含有し、組成が異なっている（構成元素の一部若しくは全部が異なっている、又は構成元素は同一であるがそれらの濃度が

異なっている) ターゲットを複数用いて、又はケイ素 (S i) ターゲット又はクロム以外の遷移金属 (M e) ターゲットと、クロム以外の遷移金属 (M e) とケイ素とを含有するターゲットとを用いて、コスパッタリングすることもできる。また、タンタルを含有する材料で構成された膜を形成する場合、スパッタターゲットとしては、タンタル (T a) ターゲット、タンタルとホウ素とからなる (T a B) ターゲットなどを用いることができる。更に、反射膜を形成する場合、通常、モリブデン (M o) ターゲット、ケイ素 (S i) ターゲット、保護膜を形成する場合は、通常、ルテニウム (R u) ターゲットが用いられる。

[0069] スパッタターゲットに投入する電力はスパッタターゲットの大きさ、冷却効率、膜形成のコントロールのし易さなどによって適宜設定すればよく、通常、スパッタターゲットのスパッタ面の面積当たりの電力として、 $0.1 \sim 10 \text{ W/cm}^2$ とすればよい。

[0070] ケイ素のみ又はケイ素及び遷移金属のみからなる材料の膜を形成する場合、スパッタガスとしては、ヘリウムガス (H e)、ネオンガス (N e)、アルゴンガス (A r) などの希ガスのみが用いられる。一方、酸素、窒素又は炭素を含む材料の膜を形成する場合、スパッタリングは、反応性スパッタリングが好ましい。スパッタガスとしては、ヘリウムガス (H e)、ネオンガス (N e)、アルゴンガス (A r) などの希ガスと、反応性ガスとが用いられる。例えば、酸素を含む材料の膜を形成するときは、反応性ガスとして酸素ガス (O_2 ガス)、窒素を含む材料の膜を形成するときは、反応性ガスとして窒素ガス (N_2 ガス) を用いればよい。また、窒素と酸素の双方を含む材料の膜を形成するときは、反応性ガスとして、酸素ガス (O_2 ガス) と窒素ガス (N_2 ガス) を同時に用いてもよいし、一酸化窒素ガス (N Oガス)、二酸化窒素ガス (N O_2 ガス)、亜酸化窒素ガス (N_2O ガス) などの酸化窒素ガスを用いてもよい。炭素を含む材料の膜を形成するときは、反応性ガスとして、メタンガス (C H_4)、一酸化炭素ガス (C Oガス)、二酸化炭素ガス (C O_2 ガス) などの炭素を含むガスを用いればよい。

- [0071] 膜形成時の圧力は、膜応力、耐薬品性、洗浄耐性などを考慮して適宜設定すればよく、通常、 0.01 Pa 以上、特に 0.03 Pa 以上で、 1 Pa 以下、特に 0.3 Pa 以下とすることで、耐薬品性が向上する。また、各ガス流量は、所望の組成となるように適宜設定すればよく、通常 $0.1\sim100\text{ sccm}$ とすればよい。
- [0072] フォトマスクブランクの製造過程において、基板又は基板及び基板上に形成した膜に、熱処理を施してもよい。熱処理の方法は、赤外線加熱、抵抗加熱などが適用でき、処理の条件も、特に制限はない。熱処理は、例えば、酸素を含むガス雰囲気で行うことができる。酸素を含むガスの濃度は、特に制限はなく、例えば、酸素ガス(O_2 ガス)の場合、 $1\sim100$ 体積%とすることができる。熱処理の温度は、 200°C 以上、特に 400°C 以上とすることが好ましい。また、フォトマスクブランクの製造過程において、基板上に形成した膜、特に、クロムを含有する材料で構成された膜に、オゾン処理やプラズマ処理などを施してもよく、処理の条件も、特に制限はない。いずれの処理も、膜の表面部の酸素濃度を増加させる目的で実施することができる。その場合、所定の酸素濃度となるように、処理条件を適宜調整すればよい。なお、膜をスパッタリングで形成する場合は、スパッタガス中の希ガスと、酸素ガス(O_2 ガス)、一酸化炭素ガス(CO ガス)、二酸化炭素ガス(CO_2 ガス)などの酸素を含むガス(酸化性ガス)との比率を調整することにより、膜の表面部の酸素濃度を増加させることも可能である。
- [0073] フォトマスクブランクの製造過程においては、基板又は基板上に形成した膜の表面上に存在するパーティクルを除去するために、洗浄処理を実施してもよい。洗浄は、超純水、及びオゾンガス、水素ガスなどを含む超純水である機能水的一方又は双方を用いて実施することができる。また、界面活性剤を含む超純水で洗浄した後、超純水及び機能水的一方又は双方を用いて更に洗浄してもよい。洗浄は、必要に応じて超音波を照射しながら実施ことができ、更に、UV光照射を組み合わせることもできる。
- [0074] 本発明のフォトマスクブランクに、レジスト膜を形成する場合、レジスト

膜の塗布方法は、特に限定されず、公知の手法が適用できる。

[0075] 本発明のフォトマスクブランクからフォトマスクを製造することができる。図7は、本発明の第1の態様の位相シフトマスクブランクから、位相シフトマスクを製造する工程を説明するための断面図である。この場合、まず、図7(A)に示されるように、クロムを含有する材料で構成された膜（ハードマスク膜31）の透明基板1から離間する側に接して、レジスト膜（膜厚が50nm以上200nm以下であることが好ましい）4を形成する（（A）工程）。次に、図7(B)に示されるように、レジスト膜4をパターンニングして、レジストパターン41を形成する（（C）工程）。次に、図7(C)に示されるように、レジストパターン41をエッチングマスクとして、第1層311、第2層312及び第3層313からなるクロムを含有する材料で構成された膜（ハードマスク膜31）を、塩素系ドライエッチングによりパターンニングして、クロムを含有する材料で構成された膜のパターン（ハードマスク膜パターン31a）を形成する（（D）工程）。次に、図7(D)に示されるように、クロムを含有する材料で構成された膜のパターン（ハードマスク膜パターン31a）をエッチングマスクとして、ケイ素を含有する材料で構成された膜（位相シフト膜21）を、フッ素系ドライエッチングによりパターンニングして、ケイ素を含有する材料で構成された膜のパターン（位相シフト膜パターン21a）を形成する（（E）工程）。次に、必要に応じて、適宜、残存しているレジストパターン41及びクロムを含有する材料で構成された膜のパターン（ハードマスク膜パターン31a）を除去することにより、フォトマスク（位相シフトマスク）を得ることができる。

[0076] ケイ素を含有する材料で構成された膜の回路パターンが形成されていない領域である透明基板の外周縁部のクロムを含有する材料で構成された膜を残す場合、（E）工程の後に、ケイ素を含有する材料で構成された膜の回路パターンが形成されていない領域である透明基板の外周縁部に位置する部分に、クロムを含有する材料で構成された膜を残して、外周縁部以外のクロムを含有する材料で構成された膜のパターンを、酸素を含む塩素系ガスを用いる

ドライエッチングにより除去する（（F）工程）。この場合、（F）工程では、（E）工程の後に、まず、図7（E）に示されるように、残存しているレジストパターン41を除去する。次に、図7（F）に示されるように、透明基板1及びクロムを含有する材料で構成された膜のパターン（ハードマスク膜パターン31a）の上に、新たなレジスト膜4を形成する。次に、図7（G）に示されるように、ケイ素を含有する材料で構成された膜の回路パターン（位相シフト膜パターン21a）が形成されていない領域である透明基板1の外周縁部に位置する部分に、レジスト膜4が残存するようにレジスト膜4をパターンニングして、レジストパターン41を形成する。次に、図7（H）に示されるように、レジストパターン41をエッチングマスクとして、塩素系ドライエッチングで、回路パターン（マスクパターン）形成領域内のクロムを含む材料で構成された膜のパターン（ハードマスク膜パターン31a）を除去する。最後に、図7（I）に示されるように、残存しているレジストパターン41を除去することにより、有効領域5内に、ケイ素を含有する材料で構成された膜の回路パターン（位相シフト膜パターン21a）が形成され、ケイ素を含有する材料で構成された膜の回路パターンが形成されていない領域である透明基板の外周縁部に位置する部分に、遮光膜パターン31bが残存したフォトマスク（位相シフトマスク）を得ることができる。

[0077] 本発明のフォトマスクブランクでは、（A）工程と（C）工程の前に、（A）工程で形成したレジスト膜を、硫酸と過酸化水素水の混合液（硫酸過水、SPM）を用いて剥離し、露出したクロムを含有する材料で構成された膜の透明基板から離間する側に接して、レジスト膜（膜厚が50nm以上200nm以下であることが好ましい）を新たに形成する工程（（B）工程）を実施してもよい。図8は、本発明の第1の態様の位相シフトマスクブランクに対して（B）工程を実施した場合の手順を説明するための断面図である。この場合、まず、図8（A）に示されるように、（A）工程で実施された、クロムを含有する材料で構成された膜（ハードマスク膜31）の透明基板1から離間する側に接して、レジスト膜4が形成されている状態から、図8（

B) に示されるように、レジスト膜 4 を、硫酸と過酸化水素水の混合液を用いて剥離する。次に、図 8 (C) に示されるように、クロムを含有する材料で構成された膜（ハードマスク膜 3 1）の透明基板 1 から離間する側に接して、レジスト膜 4 を新たに形成する。（B）工程は、必要に応じて 2 回以上繰り返して実施することができる。

[0078] 本発明の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として、図 7 及び図 8 では、位相シフトマスクブランクから、位相シフトマスクを製造する方法を例として説明したが、反射型マスクブランクから、反射型マスクを製造する場合は、各々の膜のエッチング特性に応じてエッチング条件を選択し、従来公知の方法により吸収膜パターンを形成して、反射膜と吸収膜とを備える反射型マスクブランクから、反射膜と、吸収膜パターンとを備える反射型マスクを製造することができる。

[0079] 本発明のフォトマスクは、被加工基板にハーフピッチ 50 nm 以下、好ましくは 30 nm 以下、より好ましくは 20 nm 以下、更に好ましくは 10 nm 以下のパターンを形成するためのフォトリソグラフィにおいて、被加工基板上に形成したフォトレジスト膜に、ArF エキシマレーザ（波長 193 nm）、F₂レーザ（波長 157 nm）などの波長 250 nm 以下、特に波長 200 nm 以下の露光光で、又は波長 13～14 nm の極端紫外線領域光を露光光としてパターンを転写する露光において特に有効である。

[0080] 本発明のフォトマスクを用いたパターン露光方法では、フォトマスクブランクから製造されたフォトマスクを用い、フォトマスクパターンに、露光光を照射して、被加工基板上に形成したフォトマスクパターンの露光対象であるフォトレジスト膜に、フォトマスクパターンを転写する。露光光の照射は、ドライ条件による露光でも、液浸露光でもよく、特に、300 mm 以上のウエハを被加工基板として液浸露光により、フォトマスクパターンを露光する場合に好適に用いることができる。

実施例

[0081] 以下、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、下記の実施例に制限されるものではない。

[0082] [実施例 1]

152mm角、厚さ約6mmの石英製の透明基板上に、ケイ素を含有する材料で構成された膜として位相シフト膜（ハーフトーン位相シフト膜）と、クロムを含有する材料で構成された膜としてハードマスク膜とを積層した、フォトマスクブランク（ハーフトーン位相シフトマスクブランク）を製造した。

[0083] まず、透明基板上に、ターゲットとして、モリブデンターゲットとシリコンターゲットを用い、ターゲットへの印加電力を調整すると共に、スパッタガスとして、アルゴンガスと窒素ガスとを用いて、これらのガス雰囲気中でスパッタリングを行って、MoSiNで構成され、波長193nmの光に対する位相差が177度、透過率が6%（光学濃度が1.2）であるMoSi系位相シフト膜（膜厚70nm）を単層膜として形成した。

[0084] 次に、位相シフト膜上に、ターゲットとして、クロムターゲットを用いて、ターゲットへの印加電力を調整すると共に、スパッタガスとして、アルゴンガスと酸素ガスと窒素ガスとを用い、スパッタガスの比率を調整して、これらのガス雰囲気中で第3層（下層）、第2層（中間層）、第1層（上層）の順にスパッタリングを行って、透明基板から離間する側から、第1層、第2層及び第3層からなり、第1層が酸窒化クロム（CrON）、第2層が酸窒炭化クロム（CrONC）、第3層が酸窒化クロム（CrON）で構成されたハードマスク膜を形成し、図1に示されるような、レジスト膜がないフォトマスクブランクを得た。ハードマスク膜の各層の組成及び厚さ並びにハードマスク膜全体の波長193nmの光に対する光学濃度を表1に示す。なお、組成は、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製、X線光電子分光分析装置K-Alpha、膜（層）の厚さは、ケーエルエー・テンコール株式会社製、接針式段差計P-16+、光学濃度は、株式会社島津製作所製、紫外可視近赤外分光光度計SolidSpec-3700を用いて測定した（以下同じ）。

[0085] 次に、ハードマスク膜上に、ネガ型化学増幅型電子線レジストSEBN3015（信越化学工業株式会社製）を、スピコートして膜厚150nmのレジスト膜を形成して、図5に示されるような、レジスト膜を備えるフォトマスクブランクを得た。

[0086] [比較例1]

ハードマスク膜の第2層を、酸窒炭化クロム（CrONC）の代わりに酸窒化クロム（CrON）とし、ハードマスク膜全体の光学濃度が実施例1と同じとなるように、ハードマスク膜の第1層、第2層及び第3層の各層の組成及び厚さを変更した以外は、実施例1と同様にして、透明基板上に、位相シフト膜とハードマスク膜を形成して、レジスト膜がないフォトマスクブランクを得、更に、ハードマスク膜上に、レジスト膜を形成して、レジスト膜を備えるフォトマスクブランクを得た。ハードマスク膜の各層の組成及び厚さ、並びにハードマスク膜全体の波長193nmの光に対する光学濃度を表1に示す。

[0087] [実施例2]

ラインパターンのアシストパターンに相当する微細パターンの解像限界を評価するため、実施例1で得られたレジスト膜を備えるフォトマスクブランクを用いて、図2に示されるようなフォトマスク（ハーフトーン位相シフトマスク）を、図7に示される工程に沿って製造した。

[0088] まず、レジスト膜を備えるフォトマスクブランクを準備した（図7（A））。次に、電子線描画装置を用いて、ドーズ量 $35\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、ラインパターンのアシストパターンに相当するテストパターンとして、長辺寸法が140nmで、短辺寸法を20nmから100nmまで2nmずつ変更した、短辺寸法が異なる孤立パターンを、合計20万本描画した。その後、熱処理装置を用いて、110℃で14分間熱処理（PEB：Post Exposure Bake）を行った。次に、パドル現像で、100秒間現像処理を行い、レジストパターンを形成した（図7（B））。次に、ハードマスク膜に対して、酸素ガスを含む塩素系ガスを用いて下記の条件で塩素系ドライエッチングを行い、ハ

ードマスク膜パターンを形成した（図7（C））。次に、位相シフト膜に対して、フッ素系ガスを用いて下記の条件でフッ素系ドライエッチングを行って、位相シフト膜パターンを形成した（図7（D））。

[0089] <塩素系ドライエッチング条件>

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

ガス： Cl_2 ガス+ O_2 ガス

ガス圧力：3.0 mTorr（0.40 Pa）

ICP電力：350 W

<フッ素系ドライエッチング条件>

装置：ICP

ガス： SF_6 ガス+Heガス

ガス圧力：4.0 mTorr（0.53 Pa）

ICP電力：400 W

[0090] 次に、レジストパターンを、硫酸過水（硫酸と過酸化水素水（硫酸：過酸化水素水＝3：1）の混合液、以下同じ。）による洗浄によって剥離した（図7（E））。次に、透明基板及びハードマスク膜パターンの上に、レーザー描画用レジストIP3000（東京応化工業株式会社製）を、スピコートしてレジスト膜を形成した（図7（F））。次に、レーザー描画装置を用いて、透明基板の外周縁部に位置する部分に、レジスト膜を残存させるよう、位相シフト膜の回路パターンを含む有効領域を描画した。その後、熱処理装置を用いて、110℃で20分間熱処理（PEB）を行った。次に、スプレー現像で、200秒間現像処理を行い、レジストパターンを形成した（図7（G））。次に、ハードマスク膜パターンに対して、酸素ガスを含む塩素系ガスを用いて上記の条件で塩素系ドライエッチングを行い、ハードマスク膜パターンを剥離した（図7（H））。次に、レジストパターンを、硫酸過水による洗浄によって剥離して（図7（I））、フォトマスクを得た。

[0091] 次に、外観検査装置を用いて、得られたフォトマスクのテストパターンの

解像限界を評価した。長辺寸法が140nmで、短辺寸法を20nmから100nmまで2nmずつ変更したサイズに設定した、短辺寸法が異なる孤立パターンの全てについて、パターン消失、パターン倒れ及びパターン形状不良を評価し、外観検査装置が、パターン消失、パターン倒れ及びパターン形状不良のいずれかを検出した孤立パターンを欠陥とし、欠陥が検出された孤立パターンがない最小の短辺寸法を解像限界とした。表2に結果を示す。

[0092] [比較例2]

ラインパターンのアシストパターンに相当する微細パターンの解像限界を評価するため、比較例1で得られたレジスト膜を備えるフォトマスクブランクを用いて、フォトマスク（ハーフトーン位相シフトマスク）を、図7に示される工程に沿って実施例2と同様にして製造し、微細パターンの解像限界を評価した。評価結果を表2に示す。

[0093] 表2に示されるように、本発明のフォトマスクブランクである実施例1の位相シフトマスクブランクは、比較例1の位相シフトマスクブランクと比べて、ラインパターンの解像限界は、より微細な線幅まで達しており、解像性において優位であることが確認された。これは、本発明のフォトマスクブランクのハードマスク膜の第1層が、レジスト膜に対して良好な密着性を与えるためと考えられる。

[0094] [実施例3]

クロムを含有する材料で構成された膜上に形成したレジスト膜の剥離に伴う影響を、ラインパターンのアシストパターンに相当する微細パターンの解像限界により評価するため、実施例1で得られたレジスト膜を備えるフォトマスクブランクを用いて、図2に示されるようなフォトマスク（ハーフトーン位相シフトマスク）を、図8及び図7に示される工程に沿って製造した。

[0095] まず、レジスト膜を備えるフォトマスクブランクを準備した（図8（A））。次に、硫酸過水により、12分間洗浄することにより、レジスト膜を剥離した。その後、ハードマスク膜（第1層）の表面に残留した硫酸イオンを中和するため、アンモニア添加水（アンモニア添加過酸化水素水、APM）

を用いて15分間リンスし、更に、ハードマスク膜（第1層）の表面からアンモニア添加水を低減させるため、15分間ドライスピンのリンスした（図8（B））。次に、ハードマスク膜上に、ネガ型化学増幅型電子線レジストSEBN3015（信越化学工業株式会社製）を、スピコートして膜厚150nmのレジスト膜を形成した（図8（C）又は図7（A））。

[0096] 次に、電子線描画装置を用いて、ドーズ量 $35\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、ラインパターンのアシストパターンに相当するテストパターンとして、長辺寸法が140nmで、短辺寸法を20nmから100nmまで2nmずつ変更した、短辺寸法が異なる孤立パターンを、合計20万本描画した。その後、熱処理装置を用いて、110℃で14分間熱処理（PEB）を行った。次に、パドル現像で、100秒間現像処理を行い、レジストパターンを形成した（図7（B））。次に、ハードマスク膜に対して、酸素ガスを含む塩素系ガスを用いて実施例1と同様の条件で塩素系ドライエッチングを行い、ハードマスク膜パターンを形成した（図7（C））。次に、位相シフト膜に対して、フッ素系ガスを用いて実施例1と同様の条件でフッ素系ドライエッチングを行って、位相シフト膜パターンを形成した（図7（D））。

[0097] 次に、レジストパターンを、硫酸過水による洗浄によって剥離した（図7（E））。次に、透明基板及びハードマスク膜パターンの上に、レーザー描画用レジストIP3000（東京応化工業株式会社製）を、スピコートしてレジスト膜を形成した（図7（F））。次に、レーザー描画装置を用いて、透明基板の外周縁部に位置する部分に、レジスト膜を残存させるよう、位相シフト膜の回路パターンを含む有効領域を描画した。その後、熱処理装置を用いて、110℃で20分間熱処理（PEB）を行った。次に、スプレー現像で、200秒間現像処理を行い、レジストパターンを形成した（図7（G））。次に、ハードマスク膜パターンに対して、酸素ガスを含む塩素系ガスを用いて実施例1と同様の条件で塩素系ドライエッチングを行い、ハードマスク膜パターンを剥離した（図7（H））。次に、レジストパターンを、硫酸過水による洗浄によって剥離して（図7（I））、フォトマスクを得た。

。

[0098] 次に、外観検査装置を用いて、得られたフォトマスクのテストパターンの解像限界を評価した。長辺寸法が140nmで、短辺寸法を20nmから100nmまで2nmずつ変更したサイズに設定した、短辺寸法が異なる孤立パターンの全てについて、パターン消失、パターン倒れ及びパターン形状不良を評価し、外観検査装置が、パターン消失、パターン倒れ及びパターン形状不良のいずれかを検出した孤立パターンを欠陥とし、欠陥が検出された孤立パターンがない最小の短辺寸法を解像限界とした。表2に結果を示す。

[0099] [比較例3]

クロムを含有する材料で構成された膜上に形成したレジスト膜の剥離に伴う影響を、ラインパターンのアシストパターンに相当する微細パターンの解像限界により評価するため、比較例1で得られたレジスト膜を備えるフォトマスクブランクを用いて、フォトマスク（ハーフトーン位相シフトマスク）を、図8及び図7に示される工程に沿って実施例3と同様にして製造し、微細パターンの解像限界を評価した。評価結果を表2に示す。

[0100] 表2に示されるように、比較例1の位相シフトマスクブランクは、硫酸洗浄の影響を受けて、ラインパターンの解像限界が悪化するのに対して、本発明のフォトマスクブランクである実施例1の位相シフトマスクブランクは、硫酸洗浄の影響がなく、比較例1の位相シフトマスクブランクと比べて優れた解像限界が、硫酸洗浄後にも維持されることが確認された。これは、本発明のフォトマスクブランクのハードマスク膜の第1層が、硫酸と反応し難い組成を有しており、第1層の表面に硫酸イオンが残留し難く、硫酸洗浄後にも、レジスト膜に対して良好な密着性を維持できるためと考えられる。

[0101] [実施例4]

CDリニアリティを評価するため、実施例1で得られたレジスト膜を備えるフォトマスクブランクを用いて、図2に示されるようなフォトマスク（ハーフトーン位相シフトマスク）を、図8及び図7に示される工程に沿って、実施例3と同様にして製造した。

[0102] 次に、得られたフォトマスクのテストパターンのCDリニアリティを評価した。長辺寸法が $10\mu\text{m}$ で、短辺寸法を 800nm から 50nm まで 5nm ずつ変更したサイズに設定した、短辺寸法が異なるスペースパターンの全てについて、サイズを測定して評価した。評価結果を表3に示す。スペースパターンのサイズ測定には、パターン測長用の走査型電子顕微鏡（（株）アドバンテスト製 LWM9000）を用いた（以下同じ）。

[0103] [比較例4]

CDリニアリティを評価するため、比較例1で得られたレジスト膜を備えるフォトマスクブランクを用いて、フォトマスク（ハーフトーン位相シフトマスク）を、図8及び図7に示される工程に沿って実施例4と同様にして製造し、CDリニアリティを評価した。評価結果を表3に示す。

[0104] 表3に示されるように、比較例1の位相シフトマスクブランクのCDリニアリティに対して、本発明のフォトマスクブランクである実施例1の位相シフトマスクブランクのCDリニアリティが優位であることが確認された。これは、本発明のフォトマスクブランクのハードマスク膜の第2層のクロムを含有する材料が、酸素及び炭素を含有しており、クロムを含有する材料が炭素を含むことで、膜密度が小さくなってエッチングが進行しやすくなっているためであり、また、クロムを含有する材料が、比較的高い含有率で酸素を含むことで、膜からプラズマに酸素が供給されやすくなっており、エッチングが促進されているため、微小なスペースパターンにおいても、良好なCDリニアリティが得られていると考えられる。

[0105] [表1]

		クロム	酸素	窒素	炭素	厚さ (nm)	光学濃度
		含有率（原子%）					
実施例1	第1層	37	56	7	0	5	1.8
	第2層	38	34	18	10	48	
	第3層	52	12	36	0	3	
比較例1	第1層	42	46	12	0	10	1.8
	第2層	52	12	36	0	4	
	第3層	37	55	8	0	20	

[0106] [表2]

フォトマスク ブランク	孤立ラインパターンの解像限界		解像限界 の差
	硫酸過水洗浄なし	硫酸過水洗浄あり	
実施例 1	36nm(実施例 2)	36nm(実施例 3)	0nm
比較例 1	46nm(比較例 2)	56nm(比較例 3)	10nm

[0107] [表3]

フォトマスク ブランク	CDリニアリティのレンジ (設計CD800nmから50nm までのデルタCDの差)	CDリニアリ ティの差
実施例 1	8.9nm	10.8nm
比較例 1	19.7nm	

符号の説明

- [0108] 1 基板（透明基板）
- 2 1 ケイ素を含有する材料で構成された膜（位相シフト膜）
- 2 1 a ケイ素を含有する材料で構成された膜のパターン（位相シフト膜パターン）
- 2 2 反射膜
- 2 3 タンタルを含有する材料で構成された膜（吸収膜）
- 2 3 a 吸収膜パターン
- 3 1 クロムを含有する材料で構成された膜（ハードマスク膜）
- 3 1 a クロムを含有する材料で構成された膜のパターン（ハードマスク膜パターン）
- 3 1 b クロムを含有する材料で構成された膜のパターン（遮光膜パターン）
- 3 1 1 第 1 層（上層）
- 3 1 2 第 2 層（中間層）
- 3 1 3 第 3 層（下層）
- 4 レジスト膜
- 4 1 レジストパターン

5 有効領域

5 1 1、5 1 2 位相シフトマスクブランク

5 1 3 位相シフトマスク

5 2 1、5 2 2 反射型マスクブランク

5 2 3 反射型マスク

請求の範囲

- [請求項1] 基板と、クロムを含有する材料で構成された膜と、上記クロムを含有する材料で構成された膜の上記基板側に接して形成された、上記クロムを含有する材料で構成された膜のパターンをエッチングマスクとして加工される被加工膜とを備えるフォトマスクブランクであって、上記クロムを含有する材料で構成された膜が、上記基板から離間する側から第1層、第2層及び第3層からなる3層構成の積層膜であり、上記第1層は、酸素及び窒素を含有し、クロム含有率が40原子%以下、酸素含有率が50原子%以上、窒素含有率が10原子%以下であり、かつ厚さが6nm以下であり、
- 上記第2層は、酸素、窒素及び炭素を含有し、クロム含有率が40原子%以下、酸素含有率が30原子%以上、窒素含有率が17原子%以上、炭素含有率が13原子%以下であり、かつ厚さが46nm以上であり、
- 上記第3層は、酸素及び窒素を含有し、クロム含有率が50原子%以上、酸素含有率が20原子%以下、窒素含有率が30原子%以上である
- ことを特徴とするフォトマスクブランク。
- [請求項2] 上記第3層の厚さが4nm以下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] 上記被加工膜がケイ素を含有する材料で構成された膜であることを特徴とする請求項1又は2記載のフォトマスクブランク。
- [請求項4] 上記クロムを含有する材料で構成された膜が遮光膜、上記ケイ素を含有する材料で構成された膜が位相シフト膜であり、上記遮光膜と位相シフト膜とを合わせた、露光光に対する光学濃度が3以上である位相シフトマスクブランクであることを特徴とする請求項3記載のフォトマスクブランク。
- [請求項5] 上記クロムを含有する材料で構成された膜の膜厚が48nm以上8

5 nm以下であることを特徴とする請求項4記載のフォトマスクブラン
ク。

[請求項6] 上記位相シフト膜が、露光光に対する位相差が175度以上185
度以下、透過率が6%以上30%以下、膜厚が60nm以上85nm
以下であることを特徴とする請求項4又は5記載のフォトマスクブラ
ンク。

[請求項7] 上記被加工膜がタンタルを含有する材料で構成された膜であること
を特徴とする請求項1又は2記載のフォトマスクブランク。

[請求項8] 上記タンタルを含有する材料で構成された膜が極端紫外線領域光に
対する吸収膜であり、更に、該吸収膜の上記基板側に接して形成され
た、極端紫外線領域光に対する反射膜を備える反射型マスクブランク
であることを特徴とする請求項7記載のフォトマスクブランク。

[請求項9] 上記クロムを含有する材料で構成された膜の上記基板から離間する
側に接して、膜厚が50nm以上200nm以下のレジスト膜を備え
ることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項記載のフォトマス
クブランク。

[請求項10] 請求項3記載のフォトマスクブランクから、ケイ素を含有する材料
で構成された膜の回路パターンを有するフォトマスクを製造する方法
であって、

(A) 上記クロムを含有する材料で構成された膜の上記基板から離間
する側に接して、レジスト膜を形成する工程、

(C) 上記レジスト膜をパターニングして、レジストパターンを形成
する工程、

(D) 上記レジストパターンをエッチングマスクとして、上記クロム
を含有する材料で構成された膜を、酸素を含む塩素系ガスを用いるド
ライエッチングによりパターニングして、クロムを含有する材料で構
成された膜のパターンを形成する工程、

(E) 上記クロムを含有する材料で構成された膜のパターンをエッチ

ングマスクとして、上記ケイ素を含有する材料で構成された膜を、フッ素系ガスを用いるドライエッチングによりパターニングして、ケイ素を含有する材料で構成された膜のパターンを形成する工程、及び
(F) 上記 (E) 工程の後に、上記ケイ素を含有する材料で構成された膜の回路パターンが形成されていない領域である上記基板の外周縁部に位置する部分に、クロムを含有する材料で構成された膜を残して、上記外周縁部以外のクロムを含有する材料で構成された膜のパターンを、酸素を含む塩素系ガスを用いるドライエッチングにより除去する工程
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11]

上記 (A) 工程と (C) 工程の間に、
(B) 上記レジスト膜を、硫酸と過酸化水素水の混合液を用いて剥離し、上記クロムを含有する材料で構成された膜の上記基板から離間する側に接して、レジスト膜を新たに形成する工程
を含むことを特徴とする請求項 10 記載の製造方法。

[請求項12]

基板上に、ケイ素を含有する材料で構成された膜の回路パターンを有するフォトマスクであって、
上記ケイ素を含有する材料で構成された膜の回路パターンが形成されていない領域である上記基板の外周縁部に位置する部分に、上記ケイ素を含有する材料で構成された膜と接してクロムを含有する材料で構成された膜が形成されており、
該クロムを含有する材料で構成された膜が、上記基板から離間する側から第 1 層、第 2 層及び第 3 層からなる 3 層構成の積層膜であり、
上記第 1 層は、酸素及び窒素を含有し、クロム含有率が 40 原子%以下、酸素含有率が 50 原子%以上、窒素含有率が 10 原子%以下であり、かつ厚さが 6 nm 以下であり、
上記第 2 層は、酸素、窒素及び炭素を含有し、クロム含有率が 40 原子%以下、酸素含有率が 30 原子%以上、窒素含有率が 17 原子%以

上、炭素含有率が13原子%以下であり、かつ厚さが46nm以上であり、

上記第3層は、酸素及び窒素を含有し、クロム含有率が50原子%以上、酸素含有率が20原子%以下、窒素含有率が30原子%以上である

ことを特徴とするフォトマスク。

[請求項13] 上記第3層の厚さが4nm以下であることを特徴とする請求項12記載のフォトマスク。

[請求項14] 上記クロムを含有する材料で構成された膜が遮光膜、上記ケイ素を含有する材料で構成された膜が位相シフト膜であり、上記遮光膜と位相シフト膜とを合わせた、露光光に対する光学濃度が3以上である位相シフトマスクであることを特徴とする請求項12又は13記載のフォトマスク。

[請求項15] 上記クロムを含有する材料で構成された膜の膜厚が48nm以上85nm以下であることを特徴とする請求項14記載のフォトマスク。

[請求項16] 上記位相シフト膜が、露光光に対する位相差が175度以上185度以下、透過率が6%以上30%以下、膜厚が60nm以上85nm以下であることを特徴とする請求項14又は15記載のフォトマスク。