



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I811189 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：106106202

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 23 日

(51)Int. Cl. : C23C14/06 (2006.01)

C23C14/34 (2006.01)

G03F1/46 (2012.01)

G03F1/50 (2012.01)

G03F1/54 (2012.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2016/03/02 日本

2016-040199

2016/12/20 日本

2016-246173

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：高坂卓郎 KOSAKA, TAKURO (JP)；稻月判臣 INAZUKI, YUKIO (JP)；金子英
雄 KANEKO, HIDEO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200414305A

TW 201608329A

CN 104635415A

JP 2014-191176A

審查人員：許沐安

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：4 共 29 頁

(54)名稱

光罩空白基板及光罩之製造方法

(57)摘要

本發明係一種光罩空白基板，其含有透明基板、與形成於透明基板上之含有矽及氮、不含過渡金屬的遮光膜，該遮光膜含有遮光層，該遮光層係以單層或多層所構成，該單層或構成多層之層，含有矽及氮、不含過渡金屬，相對於矽及氮之合計之氮的比率為 3 原子%以上 50 原子%以下。

本發明可提供一種光罩空白基板，其具有含矽之遮光膜，該遮光膜之膜厚薄、且加工性佳。

A photomask blank comprising a transparent substrate and a light-shielding film disposed thereon is provided. The light-shielding film is constructed by a single layer or multiple layers including a light-shielding layer containing Si and N, having a N content of 3-50 at% based on the sum of Si and N, being free of a transition metal.

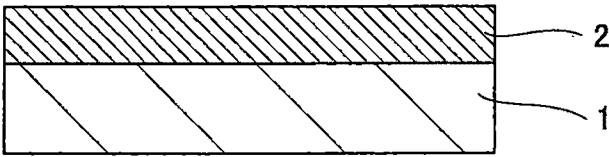
指定代表圖：

圖 1

符號簡單說明：

1:透明基板

2:遮光膜





I811189

發明摘要

※申請案號：106106202

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

※申請日：106 年 02 月 23 日

※IPC 分類：

G03F 1/46 (2012.01)

G03F 1/50 (2012.01)

G03F 1/54 (2012.01)

H01L 21/027 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

光罩空白基板及光罩之製造方法

PHOTOMASK BLANK AND METHOD FOR PREPARING

PHOTOMASK

【中文】

本發明係一種光罩空白基板，其含有透明基板、與形成於透明基板上之含有矽及氮、不含過渡金屬的遮光膜，該遮光膜含有遮光層，該遮光層係以單層或多層所構成，該單層或構成多層之層，含有矽及氮、不含過渡金屬，相對於矽及氮之合計之氮的比率為 3 原子%以上 50 原子%以下。

本發明可提供一種光罩空白基板，其具有含矽之遮光膜，該遮光膜之膜厚薄、且加工性佳。

【英文】

A photomask blank comprising a transparent substrate and a light-shielding film disposed thereon is provided. The light-shielding film is constructed by a single layer or multiple layers including a light-shielding layer containing Si and N, having a N content of 3-50 at% based on the sum of Si and N, being free of a transition metal.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：透明基板

2：遮光膜

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

光罩空白基板及光罩之製造方法

PHOTOMASK BLANK AND METHOD FOR PREPARING

PHOTOMASK

【技術領域】

本發明係關於一種光罩空白基板及光罩之製造方法，該光罩空白基板適於作為半導體積體電路等之製造時所使用的光罩原料。

【先前技術】

使用於各種用途的半導體積體電路，為了提升集成度及減低耗電量，而進行了更微細的電路設計。又，伴隨於此，用以形成電路之使用光罩的微影技術，亦由 45nm 節點（node）、往 32nm 節點、再往 20nm 節點以下持續進行微細化技術的開發。為了得到更微細的影像，於曝光光源使用更短波長者，於現今最先進的實用加工步驟，曝光光源已由 KrF 準分子雷射光（248nm）變成使用 ArF 準分子雷射光（193nm）。又，為了得到更細微的影像，而使用高解析度技術持續進展之浸液曝光、變形照明、輔助圖型等。光微影所使用之光罩，除由透光部與遮光部所構成之二元式光罩之外，作為利用光的干涉之相移光罩，開發

了半透（halftone）型相移光罩、雷文生（Levenson）型相移光罩、無鉻膜（Chromeless）型相移光罩等。

作為如此之光罩原料所使用之光罩空白基板，係於曝光光可穿透的透明基板上，設置將曝光光遮光之遮光膜、使曝光光之相位改變的相移膜等之無機膜，光罩，係藉由將形成於光罩空白基板上之遮光膜或相移膜等無機膜圖型化而製造。該無機膜，例如遮光膜，一般係使用含有鉻之鉻系的膜、或含有鉬與矽之鉬矽系的膜等，作為可減低起因於 EMF（Electro Magnetics Field，電磁場）效應之 EMF 偏壓的膜，亦揭示了使用矽單體之膜者。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻 1：日本特開 2014-191176 號公報

專利文獻 2：日本特開昭 59-139033 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

遮光膜為了作成能成為既定遮光度的膜厚，需要某種程度的膜厚，而於含有矽的膜，為了進行更微細的加工，重要的在於薄化遮光膜的膜厚、並確保高加工性、特別是提高蝕刻速度。藉由加速蝕刻速度，例如可減低圖案形成所使用之光阻膜的膜厚，又，即使於遮光膜上形成硬遮罩膜時，亦可減低硬遮罩膜的膜厚，而能減低用以加工硬遮罩膜之光阻膜的膜厚。因此，於含有矽的膜，於該圖案形

成時，亦期盼加工性更佳的膜。

本發明係用以解決上述課題所完成者，其目的在於提供一種光罩空白基板、及使用該光罩空白基板之光罩之製造方法，該光罩空白基板，係具有含矽之遮光膜，該遮光膜之膜厚薄、且加工性佳。

[解決課題之手段]

本發明人等，為了解決上述課題而努力探討的結果發現，藉由下述光罩空白基板，可使遮光膜為薄、並可提升有助於其加工性之蝕刻速度，而完成本發明。該光罩空白基板，其含有透明基板，與形成於透明基板上之遮光膜，其中，遮光膜為含有矽及氮，不含過渡金屬之膜，且遮光膜含有遮光層，該遮光層係以單層或多層所構成，該單層或構成多層之層，含有矽及氮，不含過渡金屬，相對於矽及氮之合計之氮的比率為 3 原子%以上 50 原子%以下。

因此，本發明係提供以下之光罩空白基板、及光罩之製造方法。

請求項 1：

一種光罩空白基板，其含有透明基板，及形成於透明基板上，含有矽及氮、不含過渡金屬之遮光膜的光罩空白基板，

其特徵係，該遮光膜含有遮光層，該遮光層係以單層或多層所構成，該單層或構成多層之層，含有矽及氮、不含過渡金屬，相對於矽及氮之合計之氮的比率為 3 原子%

以上 50 原子%以下。

請求項 2：

如請求項 1 之光罩空白基板，其特徵係，上述遮光層係由矽及氮所構成。

請求項 3：

如請求項 1 或 2 所記載之光罩空白基板，其特徵係，上述遮光膜係由單層之上述遮光層所構成。

請求項 4：

如請求項 1 或 2 所記載之光罩空白基板，其特徵係，上述遮光膜係由多層所構成，由上述遮光層，與含有矽及氮、不含過渡金屬的反射率降低層所構成。

請求項 5：

如請求項 4 所記載之光罩空白基板，其特徵係，上述反射率降低層之矽含有率較上述遮光層之矽含有率為低，上述反射率降低層之矽含有率為 43 原子%以上 60 原子%以下，氮含有率為 40 原子%以上 57 原子%以下。

請求項 6：

如請求項 4 或 5 所記載之光罩空白基板，其特徵係，上述反射率降低層之厚度為 30nm 以下。

請求項 7：

如請求項 1 或 2 所記載之光罩空白基板，其特徵係，上述遮光膜係由多層所構成，由上述遮光層，與含有矽及氮、不含過渡金屬之於厚度方向，組成呈連續性變化的傾斜組成層所構成。

請求項 8：

如請求項 7 所記載之光罩空白基板，其特徵係，上述傾斜組成層之厚度為 30nm 以下。

請求項 9：

如請求項 7 或 8 所記載之光罩空白基板，其特徵係，上述傾斜組成層為反射率降低層，其係設置於上述遮光層之遠離上述透明基板之側，而矽含有率於遠離上述透明基板的方向連續地減少。

請求項 10：

如請求項 9 所記載之光罩空白基板，其特徵係，上述傾斜組成層之遠離上述透明基板之側的表面，矽含有率為 43 原子%以上 60 原子%以下，氮含有率為 40 原子%以上 57 原子%以下。

請求項 11：

如請求項 1 至 10 中任一項所記載之光罩空白基板，其特徵係，上述遮光膜之膜厚為 70nm 以下。

請求項 12：

如請求項 1 至 11 中任一項所記載之光罩空白基板，其特徵係進一步具有與上述遮光膜之遠離上述透明基板之側接觸，蝕刻特性與上述遮光膜不同的硬遮罩（hard mask）膜。

請求項 13：

如請求項 1 至 12 中任一項所記載之光罩空白基板，其特徵係進一步具有與上述遮光膜之上述透明基板側接

觸，蝕刻特性與上述遮光膜不同的蝕刻阻擋（etching stopper）膜。

請求項 14：

如請求項 1 至 13 中任一項所記載之光罩空白基板，其特徵係進一步具有相移（Phase Shift）膜。

請求項 15：

如請求項 1 至 14 中任一項所記載之光罩空白基板，其特徵係以 ArF 準分子雷射作為曝光光。

請求項 16：

一種光罩之製造方法，其特徵係使用有如請求項 1 至 15 中任一項之光罩空白基板。

[發明的效果]

藉由本發明，作為具有含矽之遮光膜的光罩空白基板，可提供具有膜厚薄，且加工性佳之遮光膜的光罩空白基板。

【圖式簡單說明】

圖 1，係顯示本發明之光罩空白基板之一例之截面圖。

圖 2，係顯示本發明之光罩空白基板之另一例之截面圖。

圖 3，（A）係顯示實驗例中成膜之各膜之組成、與膜厚之關係的圖表，（B）係顯示實驗例中各膜之組成、

與蝕刻速度之關係的圖表。

圖 4，係顯示實驗例所使用之乾式蝕刻裝置之概略圖。

【實施方式】

以下，更詳細地說明本發明。

本發明之光罩空白基板，具有透明基板，與形成於透明基板上之遮光膜。遮光膜係由含有矽及氮，不含過渡金屬之材料所形成。而遮光膜含有遮光層，該遮光層係以單層或多層所構成，該單層或構成多層之層，含有矽及氮、不含過渡金屬，相對於矽及氮之合計之氮的比率為 3 原子%以上 50 原子%以下。藉由如此，可薄化可達既定光學濃度（OD）的膜厚，且可加速蝕刻速度。又，藉由使其不含過渡金屬，可成為雷射照射耐性良好的膜，例如，即使以累積照射量為 $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ 以上、特別是 $40\text{kJ}/\text{cm}^2$ 以上照射曝光光，亦能製作線寬變動小的光罩。

本發明之光罩空白基板中之透明基板，基板的種類及基板尺寸並無特別限制，可使用於作為曝光波長所使用的波長下為透明的石英基板等，例如，較佳為 SEMI 標準中所規定之邊長 6 英吋、厚度 0.25 英吋之稱為 6025 基板的透明基板。6025 基板，當使用 SI 單位系時，通常標記為邊長 152mm、厚度 6.35mm 之透明基板。

本發明之光罩空白基板，遮光膜所含之遮光層中，相對於矽及氮之合計之氮的比率，較佳為 5 原子%以上、更

佳為 10 原子%以上，特佳為 13 原子%以上，及較佳為 45 原子%以下。更佳為 40 原子%以下，特佳為 35 原子%以下。遮光膜，以由矽及氮所構成（亦即，SiN 膜）為佳，構成遮光膜之單層或多層的遮光層，矽及氮之合計較佳為 70 原子%以上，更佳為 80 原子%以上、特佳為 90 原子%以上，特別是以僅由矽及氮所構成（亦即，SiN 層）為佳。

遮光膜可作為單層。遮光膜為單層之光罩空白基板，具體而言，可舉例如圖 1 所示之於透明基板 1 上形成有單層之遮光膜 2 者。當遮光膜為單層時，遮光膜係由單層之遮光層所構成。藉由使遮光膜為單層，可使圖型形狀良好。若以矽單體形成遮光膜，則反射率會變高，故於該場合，為了減低反射率，必須設置遮光性低的反射率降低層，但於本發明的空白光罩基板，例如，藉由增多遮光膜的氮量，即使遮光膜為單層，亦可使遮光膜之對於曝光光的反射率更為降低。特別是，若將遮光層（亦即，遮光膜）作成不含氧的材料、特別是由矽及氮所構成之材料（亦即，SiN），則可使遮光膜更為薄膜化，故較佳。

又，亦可將遮光膜作為多層（亦即，以 2 或 3 層以上構成）。當以多層構成遮光膜時，例如，可作成除遮光層之外，亦含有含矽及氮、不含過渡金屬之反射率降低層的構成，特別是，遮光膜以僅由遮光層及反射率降低層構成為佳。遮光膜為遮光層與反射率降低層之 2 層的光罩空白基板，具體而言，可舉例如圖 2 所示般，於透明基板 1 上

形成有依序由遮光層 21 及反射率降低層 22 所構成的遮光膜 2。又，亦可於遮光層之透明基板側設置反射率降低層。又，遮光膜，於遮光層之透明基板側，亦可含有密合性改善層。

於該場合，較佳為，反射率降低層之矽含有率較遮光層之矽含有率為低。又，反射率降低層之矽含有率較佳為 43 原子%以上，60 原子%以下，氮含有率較佳為 40 原子%以上，57 原子%以下。於該場合，反射率降低層亦可含有氧，但若使遮光層及反射率降低層兩者皆為不含氧的材料、特別是由矽及氮所構成的材料（亦即，SiN），可使遮光膜更薄膜化，故較佳。反射率降低層之厚度，較佳為遮光膜整體的 40%以下，特佳為 30%以下。具體而言，藉由使其較佳為 30nm 以下，更佳為 20nm 以下、特佳為 10nm 以下，可使遮光膜整體之厚度更薄膜化，故較佳。反射率降低層之厚度通常為 2nm 以上。

再者，構成遮光膜之多層之遮光層與遮光層以外之層的組成差，愈小於蝕刻中愈不易形成段差，故較佳。因此，較佳為，使構成遮光膜之多層之遮光層與遮光層以外之層，為遮光層、與含有矽及氮、不含過渡金屬之於厚度方向之組成呈連續性變化之傾斜組成層的組合。其之組成的變化，於厚度方向組成為連續地增加、或連續地減少皆可，又，亦可為增加與減少的組合。傾斜組成層的厚度，較佳為遮光膜整體的 40%以下，特別是 30%以下。具體而言，藉由使其較佳為 30nm 以下，更佳為 20nm 以下、特

佳為 10nm 以下，可使遮光膜整體之厚度更薄膜化，故較佳。傾斜組成層的厚度通常為 2nm 以上。

本發明之光罩空白基板，可抑制遮光膜對於曝光光的反射率為低的例如 50%以下，特別是 40%以下。特別是，為了減低遮光膜的反射率，較佳為，將反射率降低層作為傾斜組成層，並將反射率降低層設置於遮光層之遠離透明基板之側，可使矽含有率朝遠離透明基板的方向連續地減少。於該場合，特別是，使反射率降低層之遠離透明基板之側之表面中之矽含有率為 43 原子%以上，60 原子%以下，氮含有率為 40 原子%以上，57 原子%以下，於減低反射率、與控制蝕刻中之段差兩者的觀點上皆較佳。

遮光膜之膜厚，愈薄愈佳，較佳為 70nm 以下、更佳為 60nm 以下，特佳為 55nm 以下。遮光膜之膜厚，通常為 35nm 以上，特佳為 40nm 以上。

構成本發明之遮光膜之含有矽及氮、不含過渡金屬之層的各層，較佳為，以容易得到均質性優異之膜的濺鍍法進行成膜，而可使用 DC 濺鍍、RF 濺鍍之任一方法。靶與濺鍍氣體，可依層構成及組成加以適當地選擇。靶，可使用矽靶（Si 靶）、氮化矽靶、含矽與氮化矽兩者之靶等含有矽的靶、特別是主要含有矽的靶（例如，矽含有率為 90 原子%以上），特佳為使用矽靶。氮之含有率，可藉由於濺鍍氣體，作為反應性氣體，使用含氮之氣體，並適當調整導入量作成反應性濺鍍，藉此來調整。反應性氣體，具體而言，可使用氮氣體（N₂ 氣體）等。再者，濺鍍氣

體，作為稀有氣體，可使用氮氣、氬氣、氙氣等惰性氣體，惰性氣體以氬氣為佳。又，濺鍍壓力通常為 0.01~10Pa，較佳為 0.03~0.1Pa。

本發明之光罩空白基板，於形成遮光膜之後，亦可以較由光罩空白基板製造光罩時之圖型形成步驟所使用之溫度更高之溫度、例如 150℃ 以上進行熱處理。熱處理之環境氣氛，可為氮氣、氬氣等之惰性氣體環境氣氛，可為氧氣環境氣氛等之存在氧的環境氣氛，亦可為真空下。

又，為了抑制遮光膜之膜質變化，作為其之表面側（遠離透明基板之側）之最表面部的層，亦可設置表面氧化層。該表面氧化層之氧含有率可為 20 原子%以上、亦可為 50 原子%以上。形成表面氧化層的方法，具體而言，除了以大氣氧化（自然氧化）之外，強制進行氧化處理之方法，可舉例如下述方法：以臭氧氣體或臭氧水對矽系材料之膜進行處理之方法；於氧氣環境氣氛等存在有氧的環境氣氛中，藉由烘箱加熱、退火燈、雷射加熱等加熱至 300℃ 以上之方法；藉由濺鍍等以形成氧化膜之方法等。該表面氧化層之厚度較佳為 10nm 以下、更佳為 5nm 以下、特佳為 3nm 以下，通常，1nm 以上即可得作為氧化層的效果。表面氧化層，亦可於濺鍍步驟增加氧量來形成，但為了作成缺陷更少的層，較佳為，以前述之大氣氧化、或藉氧化處理來形成。

本發明之光罩空白基板，只要於透明基板上形成有遮光膜者即可，可為於透明基板上僅形成遮光膜者，亦可於

遮光膜之遠離透明基板之側（較佳為與遮光膜相接），具有用以加工遮光膜之硬遮罩膜（蝕刻遮罩膜）。藉由形成硬遮罩膜，可使光阻膜薄膜化，而能正確地形形成更微細的圖型，故較佳。

硬遮罩膜，只要蝕刻特性與遮光膜不同者即可，特別是，較佳為，對於使用適於含矽材料之蝕刻之氟系氣體的氟系乾性蝕刻具有耐性，而能以含有氧之氯系氣體（氯氧氣體）進行氯系乾性蝕刻的膜，特佳為含鉻材料的膜。硬遮罩膜，可以單層構成、亦可以多層構成。含鉻之材料，具體而言，可舉例如鉻單體、氧化鉻（ CrO ）、氮化鉻（ CrN ）、碳化鉻（ CrC ）、氮氧化鉻（ CrON ）、碳氧化鉻（ CrOC ）、碳氮化鉻（ CrNC ）、鉻氧化氮化碳化合物（ CrONC ）等鉻化合物等。

當硬遮罩膜為含鉻材料時，鉻之含有率，較佳為 30 原子%以上，特佳為 35 原子%以上，較佳為 100 原子%以下，更佳為 99 原子%以下，特佳為 90 原子%以下。氧之含有率為 0 原子%以上，較佳為 60 原子%以下、特佳為 40 原子%以下。氮之含有率為 0 原子%以上，較佳為 50 原子%以下，特佳為 40 原子%以下。碳之含有率為 0 原子%以上，較佳為 30 原子%以下、特佳為 20 原子%以下。於該場合，鉻、氧、氮及碳之合計含有率為 95 原子%以上，更佳為 99 原子%以上，特佳為 100 原子%。硬遮罩膜之厚度，通常為 1~30nm，較佳為 2~20nm。硬遮罩膜，可於遮光膜之圖型形成後完全除去，又，亦可於圖型形成後

殘留一部分或全部，作為輔助遮光性之膜或導電膜的功能使用。

又，於遮光膜之透明基板側（於透明基板與遮光膜之間），較佳為，具有與遮光膜相接之蝕刻阻擋膜。藉由形成蝕刻阻擋膜，可以更加精度控制蝕刻，故較佳。可併用蝕刻阻擋膜與硬遮罩膜。又，蝕刻阻擋膜，亦可作為對於其下之透明基板之蝕刻遮罩膜的功能，又，當具有相移膜時，亦可作為對於相移膜之蝕刻遮罩膜的功能。

蝕刻阻擋膜，只要蝕刻特性與遮光膜不同者即可，特別是，較佳為，對於使用適於含矽材料之蝕刻之氟系氣體的氟系乾性蝕刻具有耐性，而能以含有氧之氯系氣體（氯氧氣體）進行氯系乾性蝕刻的膜，特佳為含鉻材料的膜。蝕刻阻擋膜，可以單層構成、亦可以多層構成。含鉻之材料，具體而言，可舉例如鉻單體、氧化鉻（ CrO ）、氮化鉻（ CrN ）、碳化鉻（ CrC ）、氮氧化鉻（ CrON ）、碳氧化鉻（ CrOC ）、碳氮化鉻（ CrNC ）、鉻氧化氮化碳化物（ CrONC ）等鉻化合物等。

當蝕刻阻擋膜為含鉻材料時，鉻之含有率，較佳為 30 原子%以上，特佳為 35 原子%以上，較佳為 100 原子%以下，更佳為 99 原子%以下，特佳為 90 原子%以下。氧之含有率為 0 原子%以上，較佳為 60 原子%以下、特佳為 55 原子%以下。氮之含有率為 0 原子%以上，較佳為 50 原子%以下，特佳為 40 原子%以下。碳之含有率為 0 原子%以上，較佳為 30 原子%以下，特佳為 20 原子%以下。

於該場合，鉻、氧、氮及碳之合計含有率為 95 原子%以上，更佳為 99 原子%以上，特佳為 100 原子%。蝕刻阻擋膜之厚度，通常為 1~20nm，較佳為 2~10nm。

以含鉻材料所構成的膜，可使用鉻靶、於鉻添加選自氧、氮及碳之任 1 種或 2 種以上之靶等，於氮氣、氬氣、氬氣等稀有氣體（惰性氣體），視成膜之膜的組成，使用適當添加選自含氧氣體、含氮氣體、含碳氣體等反應性氣體的濺鍍氣體，藉由反應性濺鍍來成膜。

本發明之光罩空白基板，亦可具有相移膜。相移膜，例如可設於透明基板與遮光膜之間。含有相移膜之構成的光罩空白基板，可舉例如，於透明基板上，依序形成相移膜、遮光膜者；於透明基板上，依序形成相移膜、遮光膜、硬遮罩膜者；於透明基板上，依序形成相移膜、蝕刻阻擋膜、遮光膜者；於透明基板上，依序形成相移膜、蝕刻阻擋膜、遮光膜、硬遮罩膜者等。

相移膜，可為完全透過型相移膜、亦可為半透型相移膜（例如透過率為 5~30%）。相移膜，較佳為，能以氟系乾性蝕刻進行蝕刻之膜，特佳為，含矽材料的膜。相移膜，可以單層構成、亦可以多層構成。作為含矽之材料，含矽之化合物，例如含有矽、與選自氧及氮之 1 種以上之含矽之化合物，具體而言，可舉例如氧化矽（ SiO_2 ）、氮化矽（ Si_3N_4 ）、氮氧化矽（ SiON ）等，及過渡金屬矽化合物，例如含有過渡金屬（ Me ）、矽、與選自氧、氮及碳之 1 種以上之含過渡金屬矽之化合物，具體而言，可舉例

如過渡金屬氧化矽（ MeSiO ）、過渡金屬氮化矽（ MeSiN ）、過渡金屬碳化矽（ MeSiC ）、過渡金屬氮氧化矽（ MeSiON ）、過渡金屬碳氧化矽（ MeSiOC ）、過渡金屬碳氮化矽（ MeSiNC ）、過渡金屬矽氧化氮化碳化物（ MeSiONC ）等。過渡金屬（ Me ），較佳為選自鈦（ Ti ）、釩（ V ）、鈷（ Co ）、鎳（ Ni ）、鋯（ Zr ）、鈮（ Nb ）、鉬（ Mo ）、鈪（ Hf ）、鉭（ Ta ）及鎢（ W ）之 1 種以上，特別是，由乾式蝕刻加工性的觀點，以鉬（ Mo ）為佳。相移膜之膜厚，係設定成對於光罩使用時的曝光光，使相位轉移既定量（通常為 $150\sim 200^\circ$ 、較佳為 $170\sim 190^\circ$ 、更佳為 $175\sim 185^\circ$ 、特佳為 180° ）的厚度。

以含矽材料所構成之膜，可視成膜之膜的組成，使用選自矽靶、過渡金屬靶、過渡金屬矽靶等之靶，於氮氣、氬氣、氫氣等稀有氣體（惰性氣體），視成膜之膜的組成，使用適當添加選自含氧氣體、含氮氣體、含碳氣體等反應性氣體的濺鍍氣體，藉由反應性濺鍍來成膜。

以本發明之光罩空白基板及光罩為對象之曝光光（使用光罩之曝光中所使用的光），較佳為， ArF 準分子雷射光（波長 193nm ）、 F_2 雷射光（波長 157nm ）等波長 250nm 以下、特別是波長 200nm 以下的曝光光，特佳為 ArF 準分子雷射光（波長 193nm ）。

本發明之光罩空白基板，於曝光光中的光學密度，較佳為，使光罩空白基板作成光罩時殘存於透明基板上之包含遮光膜之膜整體的光學密度 OD 為 2.3 以上，更佳為

2.5 以上，特佳為 2.8 以上、再特佳為 3.0 以上。例如，當殘存於透明基板上之膜僅有遮光膜時，僅為其，當殘存於透明基板上之膜，除遮光膜亦包含例如蝕刻阻擋膜或相移膜時，或再包含硬遮罩膜時，較佳為，使該等膜整體為上述光學密度的範圍。

光罩，可使用本發明之光罩空白基板，依一般方法製造。二元型之光罩，例如，可藉下述之步驟製造光罩。首先，於透明基板上形成有遮光膜之光罩空白基板的遮光膜上，塗布化學增感型光阻等光阻以形成光阻膜，以電子線等描繪光阻膜後，進行顯像，形成既定之光阻圖型。而將光阻圖型作為蝕刻光罩，以氟系乾性蝕刻對遮光膜進行圖型化，而以一般方法除去光阻圖型，藉此可製得光罩。

當於遮光膜上具有含鉻材料之硬遮罩膜時，於硬遮罩膜上，塗布化學增感型光阻等光阻以形成光阻膜，以電子線等描繪光阻膜後，進行顯像，形成既定之光阻圖型。接著，將光阻圖型作為蝕刻光罩，以氯系乾性蝕刻，形成硬遮罩膜圖型。而將硬遮罩膜圖型作為蝕刻光罩，以氟系乾性蝕刻對遮光膜進行圖型化，以一般方法除去光阻圖型，藉此可製得光罩。又，硬遮罩膜圖型可視需要除去，當除去時，視需要可於形成新的光阻圖型之後，以氯系乾性蝕刻除去。

另一方面，當於遮光膜之下（透明基板與遮光膜之間）具有含鉻材料之蝕刻阻擋膜時，使遮光膜圖型化之後，藉由氯系乾性蝕刻，可形成蝕刻阻擋膜圖型。於該場

合，可使遮光膜圖型作為蝕刻光罩的功能。

具有相移膜之光罩空白基板，例如，當為於透明基板上依序形成有含矽材料之相移膜，與遮光膜之光罩空白基板時，例如，可藉下述步驟製造光罩。首先，於遮光膜上，塗布化學增感型光阻等光阻以形成光阻膜，以電子線等描繪光阻膜後，進行顯像，形成既定之光阻圖型。接著，將光阻圖型作為蝕刻光罩，以氟系乾式蝕刻，將遮光膜圖型化，再者，將相移膜圖型化。此處，當僅殘存遮光膜的一部分時，於遮光膜圖型上形成保護該部分之新的光阻圖型後，以氟系乾式蝕刻，將未被光阻圖型保護部分的遮光膜除去。以一般方法除去光阻圖型，藉此可得相移型光罩。

當於遮光膜與相移膜之間具有含鉻材料的蝕刻阻擋膜時，首先，於遮光膜上，塗布化學增感型光阻等光阻以形成光阻膜，以電子線等描繪光阻膜後，進行顯像，形成既定之光阻圖型。接著，將光阻圖型作為蝕刻光罩，以氟系乾式蝕刻，形成遮光膜圖型。接著，將遮光膜圖型作為蝕刻光罩，以氯系乾式蝕刻，使蝕刻阻擋膜圖型化，藉此得相移膜除去部分之蝕刻阻擋膜被除去的蝕刻阻擋膜圖型。接著，除去光阻圖型，當僅殘存遮光膜的一部分時，於遮光膜圖型上形成保護該部分之新的光阻圖型後，將蝕刻阻擋膜圖型作為蝕刻光罩，以氟系乾式蝕刻，使相移膜圖型化的同時，將未被光阻圖型保護部分的遮光膜除去。接著，以一般方法除去光阻圖型。而以氯系乾式蝕刻，將遮

光膜除去部分的蝕刻阻擋膜除去，當形成新的光阻圖型時，以一般方法除去光阻圖型，藉此可得相移型光罩。

當於遮光膜與相移膜之間具有含鉻材料之蝕刻阻擋膜、且於遮光膜上具有含鉻材料之硬遮罩膜時，首先，於硬遮罩膜上，塗布化學增感型光阻等光阻以形成光阻膜，以電子線等描繪光阻膜後，進行顯像，形成既定之光阻圖型。接著，將光阻圖型作為蝕刻光罩，以氯系乾式蝕刻，形成硬遮罩膜圖型。接著，將硬遮罩膜圖型作為蝕刻光罩，以氟系乾式蝕刻，形成遮光膜圖型。接著，除去光阻圖型，當僅殘存遮光膜的一部分時，於遮光膜圖型上形成保護該部分之新的光阻圖型後，將遮光膜圖型作為蝕刻光罩，以氯系乾式蝕刻，使蝕刻阻擋膜圖型化的同時，將未被光阻圖型保護部分的硬遮罩膜除去。接著，將蝕刻阻擋膜圖型作為蝕刻光罩，以氟系乾式蝕刻，使相移膜圖型化的同時，將未被光阻圖型保護部分的遮光膜除去。接著，以一般方法除去光阻圖型。而以氯系乾式蝕刻，將遮光膜除去部分的蝕刻阻擋膜、與光阻圖型除去部分的硬遮罩膜除去，藉此可得相移型光罩。

[實施例]

以下，揭示實驗例及實施例，以具體說明本發明，但本發明並不限於以下之實施例。

[實驗例 1]

於濺鍍裝置之腔體內，設置邊長 152mm、厚度 6.35mm 的石英基板，濺鍍靶使用矽靶，濺鍍氣體使用氬氣及氮氣，對靶所施加之電力為 1.9kW，氬流量為 15sccm，氮氣流量於 0~40sccm 之範圍內變化，而成膜為 Si 所構成之膜（Si：N=100：0（原子比））、SiN 所構成之膜（Si：N=86：14（原子比）、Si：N=73：27（原子比）、Si：N=65：35（原子比）、Si：N=48：52（原子比）、Si：N=47：53（原子比）、Si：N=46：54（原子比））之計 7 種的膜。以 XPS（X 射線光電子分光裝置，Thermo Fisher Scientific（股）製，K-Alpha）測定組成（以下的組成亦同）。於任一場合，對於波長 193nm 的光（ArF 準分子雷射），皆將膜厚設定為光學密度為 3.0。將各膜之組成與厚度的關係示於圖 3（A）。

接著，對於除 Si：N=46：54（原子比）之膜及 Si：N=65：35（原子比）之膜以外的 5 種膜，使用蝕刻裝置，測定以下蝕刻條件之蝕刻速度（蝕刻速率）。將各膜之組成與蝕刻速度的關係，作成相對於不含氮之僅有 Si 之膜之蝕刻速度的比率（相對值），示於圖 3（B）。又，於圖 4，顯示所使用之蝕刻裝置之概略。圖 4 中，101 為腔體，102 為接地，103 為下部電極，104 為天線線圈，105 為被處理基板，RF1、RF2 為高頻電源。

< 蝕刻條件 >

RF1（RIE：反應式離子蝕刻）：CW（連續放電）

54W

RF2 (ICP : 感應耦合電漿) : CW (連續放電) 325W

壓力 : 5mTorr

SF₆ : 18sccm

O₂ : 45sccm

[實施例 1]

於濺鍍裝置之腔體內，設置邊長 152mm、厚度 6.35mm 的石英基板，濺鍍靶使用矽靶，濺鍍氣體使用氬氣及氮氣，對靶所施加之電力為 1.9kW，氬流量為 15sccm，氮氣流量為 10sccm，成膜為厚度 52nm 的遮光層，將其作為遮光膜。遮光膜之組成為 Si : N=7 : 3 (原子比)，遮光膜之光學濃度為 3.0。又，該遮光膜之反射率 (膜面側)，於 193nm 之波長下為 43%。

接著，於遮光膜上，使用鉻靶作為濺鍍靶，使用氮氣與氬氣作為濺鍍氣體，成膜為膜厚 10nm 之 CrN 的硬遮罩膜，而得光罩空白基板。

接著，使用所得之光罩空白基板，於硬遮罩膜上，形成電子線光阻膜，使光阻膜圖型化，形成光阻圖型。接著，將光阻圖型作為蝕刻光罩，以氟系乾式蝕刻使 CrN 之硬遮罩膜圖型化，形成硬遮罩膜圖型。接著，將硬遮罩膜圖型作為蝕刻光罩，以氟系乾式蝕刻，蝕刻遮光膜，形成線寬 200nm 之線寬與線距圖型，除去光阻圖型與硬遮罩膜圖型，而得光罩。對所得之光罩，以溫度 25℃、濕度

45%之淨化空氣環境氣氛中，使用曝光裝置（ArFES-3500PM（Litho Tech Japan 公司製））及 ArF 準分子雷射光源（IndyStar（COHERENT 公司製）），以脈衝頻率 1.6kHz，照射 1 脈衝之能量為 $2.5\sim 4.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之波長 193nm 的光，脈衝照射至累積為 $40\text{kJ}/\text{cm}^2$ 。以掃描型電子顯微鏡（LWM9045（Vistec 公司製）），觀察遮光膜圖型之波長 193nm 之光照射前後的線寬，計測的結果，波長 193nm 之光照射前後之圖型尺寸變動為良好的 1nm 以下。

[實施例 2]

於濺鍍裝置之腔體內，設置邊長 152mm、厚度 6.35mm 的石英基板，濺鍍靶使用矽靶，濺鍍氣體使用氬氣及氮氣，對靶所施加之電力為 1.9kW，氬流量為 30sccm，氮氣流量為 10sccm，成膜為厚度 44nm 的遮光層，再將氮氣改變成 20sccm，成膜為厚度 5nm 之反射率降低層，製得將該等作為遮光膜（厚度 49nm）的光罩空白基板。遮光膜之組成，遮光層為 Si：N=7：3（原子比）、反射率降低層為 Si：N=1.1：0.9（原子比），遮光膜之光學濃度為 3.0。又，該遮光膜之反射率（膜面側），於 193nm 之波長下為 35%。

[實施例 3]

於濺鍍裝置之腔體內，設置邊長 152mm、厚度 6.35mm 的石英基板，濺鍍靶使用矽靶，濺鍍氣體使用氬

氣及氮氣，對靶所施加之電力為 1.9kW，氬流量為 30sccm，氮氣流量為 10sccm，成膜為厚度 44nm 的遮光層，再將氮氣由 10sccm 慢慢地增加至 30sccm，成膜為厚度 5nm 之反射率降低層，製得將該等作為遮光膜（厚度 49nm）的光罩空白基板。遮光膜之組成，遮光層為 Si：N=7：3（原子比），反射率降低層，矽含有率朝遠離透明基板的方向連續地減少，透明基板側為 Si：N=7：3（原子比），遠離透明基板之側為 Si：N=1：1（原子比），整體的平均為 Si：N=6：4（原子比），遮光膜之光學密度為 3.0。又，該遮光膜之反射率（膜面側），於 193nm 之波長下為 36%。

【符號說明】

1：透明基板

2：遮光膜

21：遮光層

22：反射率降低層

101：腔體

102：接地

103：下部電極

104：天線線圈

105：被處理基板

RF1、RF2：高頻電源

申請專利範圍

1. 一種光罩空白基板，其係含有透明基板，及形成於該透明基板上，含有矽及氮，不含過渡金屬之遮光膜的光罩空白基板，其特徵為

上述遮光膜為多層所構成，該多層含有矽及氮，不含過渡金屬，相對於矽及氮之合計之氮的比率為 3 原子%以上，50 原子%以下的遮光層；含有矽及氮，不含過渡金屬的反射率降低層所構成，上述反射率降低層之矽含有率較上述遮光層之矽含有率為低，上述反射率降低層之矽含有率為 43 原子%以上，60 原子%以下，氮含有率為 40 原子%以上，57 原子%以下。

2. 如請求項 1 之光罩空白基板，其中，上述反射率降低層之厚度為 30nm 以下。

3. 如請求項 1 之光罩空白基板，其中，上述遮光膜係由多層所構成，由上述遮光層與上述反射率降低層所構成上述反射率降低層含有矽及氮，不含過渡金屬，於厚度方向，組成呈連續性變化的傾斜組成層所構成者。

4. 如請求項 3 之光罩空白基板，其中，上述傾斜組成層之厚度為 30nm 以下。

5. 如請求項 3 之光罩空白基板，其中，上述傾斜組成層為反射率降低層，設置於上述遮光層之遠離上述透明基板之側，於遠離上述透明基板的方向，矽含有率連續地減少。

6. 如請求項 5 之光罩空白基板，其中，上述反射率

降低層之遠離上述透明基板之側之表面的矽含有率為 43 原子%以上，60 原子%以下，氮含有率為 40 原子%以上，57 原子%以下。

7. 如請求項 1~5 中任一項之光罩空白基板，其中，上述遮光膜之膜厚為 70nm 以下。

8. 如請求項 1~5 中任一項之光罩空白基板，其係進一步具有與上述遮光膜之遠離上述透明基板之側接觸，蝕刻特性與上述遮光膜不同的硬遮罩(hard mask)膜。

9. 如請求項 1~5 中任一項之光罩空白基板，其係進一步具有與上述遮光膜之上述透明基板側接觸、蝕刻特性與上述遮光膜不同的蝕刻阻擋(etching stopper)膜。

10. 如請求項 1~5 中任一項之光罩空白基板，其係進一步具有相移(Phase Shift)膜。

11. 如請求項 1~5 中任一項之光罩空白基板，其係以 ArF 準分子雷射作為曝光光。

12. 一種光罩之製造方法，其特徵係使用如請求項 1~11 中任一項之光罩空白基板。

圖 式

圖 1

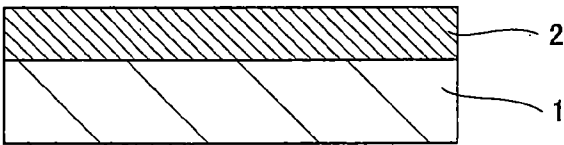


圖 2

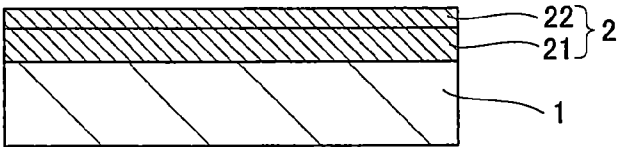


圖 3

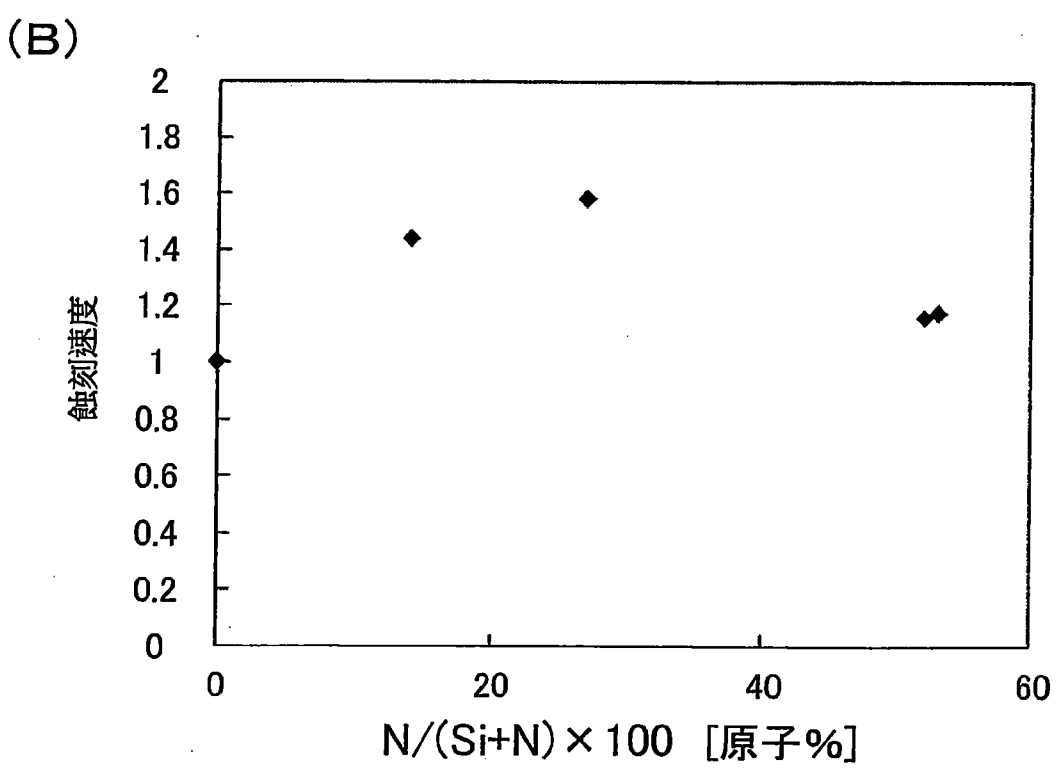
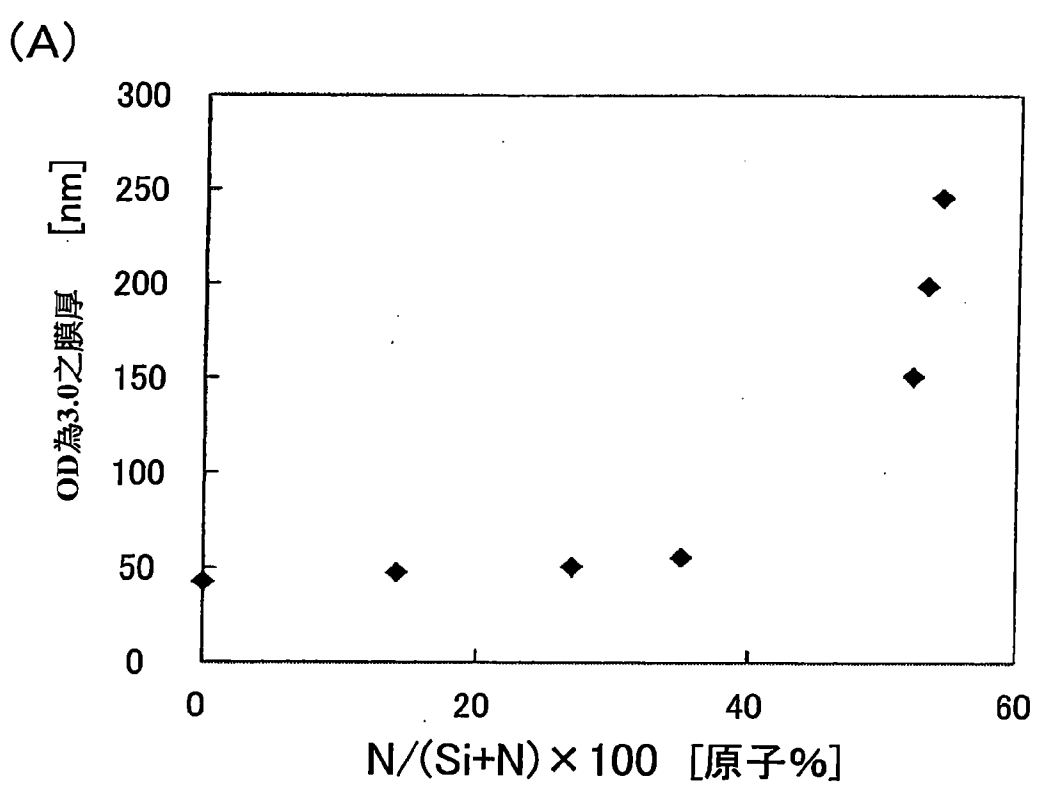


圖 4

