



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년09월13일
 (11) 등록번호 10-1165240
 (24) 등록일자 2012년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 1/26 (2012.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0119139(분할)
 (22) 출원일자 2011년11월15일
 심사청구일자 2011년11월15일
 (65) 공개번호 10-2011-0139175
 (43) 공개일자 2011년12월28일
 (62) 원출원 특허 10-2005-0027099
 원출원일자 2005년03월31일
 심사청구일자 2010년02월22일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2004-102219 2004년03월31일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2004085760 A*
 JP2765016 B2*
 KR100305450 B1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도판 인사츠 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반 1고
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 지요다꾸 오메마치 2쵸메 6방 1고
 (72) 발명자
요시카와 히로키
 일본 니이가타켄 조에쓰시 구비키구 니시 후쿠시
 마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신키
 노우자이료기쥬츠겐큐쇼 내
이시하라 도시노부
 일본 니이가타켄 조에쓰시 구비키구 니시 후쿠시
 마 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신키
 노우자이료기쥬츠겐큐쇼 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
송봉식, 정삼영

전체 청구항 수 : 총 9 항

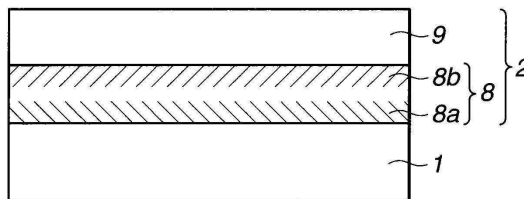
심사관 : 김지은

(54) 발명의 명칭 **하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크, 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 및 패턴 전사 방법**

(57) 요약

기판, 흡광 필름 및 위상 쉬프트 필름을 포함하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크에서, 흡광 필름은 하부 영역보다 상부 영역에서 금속 원소 함량이 더 높은 분포로 4A족 금속 원소를 함유한다. 또한, 투명 기판과, 예비 선택된 위상차 및 투과율을 가진 단층 또는 다층의 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 포함하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크도 제공되며, 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 1 이상의 층은 90 원자% 이상의 규소 및 다수의 금속 원소, 통상적으로 Mo 및 Zr 또는 Hf를 함유한다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

오카자키 사토시

일본 니이가타켄 조에쓰시 구비키구 니시 후쿠시마
28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신키노우
자이료기쥬츠켄큐쇼 내

이나주키 유키오

일본 니이가타켄 조에쓰시 구비키구 니시 후쿠시마
28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신키노우
자이료기쥬츠켄큐쇼 내

사가 다다시

일본 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반 1고 도판
인사츠 가부시끼가이샤 내

오카다 기미히로

일본 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반 1고 도판
인사츠 가부시끼가이샤 내

이와카타 마사히데

일본 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반 1고 도판
인사츠 가부시끼가이샤 내

하라구치 다카시

일본 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반 1고 도판
인사츠 가부시끼가이샤 내

다카기 미키오

일본 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반 1고 도판
인사츠 가부시끼가이샤 내

후쿠시마 유키치

일본 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반 1고 도판
인사츠 가부시끼가이샤 내

(30) 우선권주장

JP-P-2004-102388 2004년03월31일 일본(JP)

JP-P-2004-102427 2004년03월31일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

노광 광에 투명한 기판, 및 상기 기판 상에 소정의 위상차 및 투과율을 가지는 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 포함하는, 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크로서,

상기 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 투과율을 조절하기 위한 1 이상의 차광층 및 위상차를 조절하기 위한 1 이상의 투명층을 교호 형태로 포함하는 다층 구조를 가지며, 이때 최외부 표면층이 투명층이고,

상기 차광층이 구성 원소로서 규소, 몰리브덴의 제1 금속 성분 및 지르코늄의 제2 금속 성분 및 경질 원소를 포함하고,

규소 함량이 규소와 제1 및 제2 금속 성분의 총합을 기준으로 90 원자% 이상 99 원자% 이하이고, 제2 금속 성분 에 대한 제1 금속 성분의 원자비가 0 초과 5 이하이고,

상기 경질 원소는 산소 또는 질소 또는 둘 다를 포함하는 것을 특징으로 하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 투명층이 구성 원소로서 규소, 제1 금속 성분 및 제2 금속 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 다층은 규소에 대한 제1 및 제2 금속 성분의 합 의 원자비가 기판에 인접한 측으로부터 기판에서 먼 측으로 감소되도록 적층되는 것을 특징으로 하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 상기 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 다층은 각각 규소, 제1 및 제2 금속 성분 및 경질 원소 성분의 합에 대한 경질 원소 성분의 원자비가 기판에 인접한 측으로부터 기판에서 먼 측으로 증가되도록 적층되는 것을 특징으로 하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 다층은 층의 감쇠계수가 기판에 인접한 측으로부터 기판에서 먼 측으로 감소되도록 적층되는 것을 특징으로 하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 다층은 층의 전기 전도성이 기판에 인접한 측으로부터 기판에서 먼 측으로 감소되도록 적층되는 것을 특징으로 하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 다층은 층의 플루오르계 가스를 이용한 에칭 속도가 기판에 인접한 측으로부터 기판에서 먼 측으로 증가되고, 층의 염소계 가스를 이용한 에칭 속도가 기판에 인접한 측으로부터 기판에서 먼 측으로 감소되도록 적층되는 것을 특징으로 하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.

청구항 8

KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저 또는 F₂ 레이저 노광용 하프톤형 위상 쉬프트 마스크로서, 제 1 항의 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 패턴 성형함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크.

청구항 9

제 8 항의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크를 통과하는 광의 패턴에 포토레지스트를 노광시키는 단계를 포함하는 패턴 전사 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 반도체 집적 회로 등의 포토리소그래피 제조용이고, 노광의 위상 및 감쇠에 효과적인 하프톤형 위상 쉬프트 마스크에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크, 이로부터 얻어지는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 및 상기 마스크를 사용하는 패턴 전사 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 포토마스크는 반도체 집적 회로, 예컨대 IC, LSI 및 VLSI의 제조를 비롯한 매우 다양한 분야에 사용된다. 기본적으로, 포토마스크는 UV 또는 전자 빔을 사용하여 포토리소그래피에 의해 차광 필름 내에 소정 패턴을 형성함으로써, 투명 기판 상에 크롬계 차광 필름을 가진 포토마스크 블랭크로부터 제조된다. 반도체 집적 회로 시장에서 더 높은 집적도에 대한 현재 요구는 더 소형화에 대한 필요성을 가져왔다. 통상의 해결책은 노광의 파장을 감소시키고, 렌즈의 개구수를 증가시키는 것이다.

[0003] 그러나, 노광의 파장을 감소시키는 것은 장치 및 재료의 비용을 증가시키기 때문에, 그러한 선택을 피할 것을 권장한다. 개구수를 증가시키면, 해상도가 개선되지만 초점 심도가 감소되어, 공정 안정성을 저하시키고, 생성물의 제조 수율에 악영향을 미친다. 이러한 문제점을 해결하는 데 효과적인 한 가지 패턴 전사 방법은 위상 쉬프트 방법이다. 위상 쉬프트 마스크는 마이크로패턴 전사용 마스크로서 사용된다.

[0004] 도 1a 및 1b를 참조하면, 위상 쉬프트 마스크, 특히 하프톤형 위상 쉬프트 마스크는 기판(1) 및 그 위에 침착된 위상 쉬프트 필름(2)을 포함하는 것으로 예시되어 있다. 마스크는 기판 상에 패턴을 형성하는 위상 쉬프트(2a) 및 위상 쉬프트(2a)가 부재한 경우 노출되는 기판(1)의 미피복 영역(1a)으로 구성된다. 약 180°의 위상차를, 미피복 기판 영역(1a)에 의해 투과되는 광과 위상 쉬프트(2a)에 의해 투과되는 광 사이에 설정하였다. 패턴 경계에서의 광 간섭으로 인하여, 간섭하는 경계에서의 광 강도는 영이 되어 전사된 이미지의 콘트라스트를 개선한다. 위상 쉬프트 방법은 소정의 해상도를 얻기 위해 초점 심도를 증가시킬 수 있게 한다. 이는 크롬 필름의 형태로 통상의 차광 패턴을 가진 통상의 마스크와 비교하였을 때 해상도 개선 및 노출 공정 여유를 가진다.

[0005] 위상 쉬프트의 투광에 따라서, 일반적으로 위상 쉬프트 마스크는 실제 사용시 완전 투과형 위상 쉬프트 마스크와 하프톤형 위상 쉬프트 마스크로 나뉜다. 완전 투과형 위상 쉬프트 마스크는 노광 파장에 투명한데, 그 이유는 위상 쉬프트 섹션의 광 투과율이 미피복 기판 영역의 광 투과율과 동일하기 때문이다. 하프톤형 위상 쉬프트 마스크에서, 위상 쉬프트 섹션의 광 투과율은 미피복 기판 영역의 광 투과율 퍼센트의 수 퍼센트 내지 수십 퍼센트이다.

[0006] 초기에 공표된 하프톤형 위상 쉬프트 마스크의 일례는 일본 공개 특허 공보 평4-136854호에 개시된 바와 같은 다층 하프톤형 위상 쉬프트 마스크이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 투과율을 제어하기 위한 금속 박필름(3) 및 투과되는 광에 180° 위상 쉬프트를 유발하기에 충분한 두께를 가진 투명 필름(4)을 포함하는 위상 쉬프트 필름(2)이 투명 기판(1)에 형성된다.

[0007] 상업용 주류는 보다 단순한 구조이고, 포토마스크 블랭크의 제조 및 포토마스크로의 가공에 정밀도를 보장하는 다층 하프톤형 위상 쉬프트 마스크이다. 도 3에 도시된 바와 같이, 한 가지 공지된 다층 하프톤형 위상 쉬프트 마스크는 MoSi계 재료, 예컨대 MoSiO 또는 MoSiON(일본 특허 공개 공보 평7-140635호 참조)의 위상 쉬프트 필름(2)(또는 반투과 필름(5))을 가진다. 다층 하프톤형 위상 쉬프트 마스크는 간단한 방식으로 고 해상도를 달성하는 데 효과적인 수단이다. 그러나, 노광에 사용되는 광의 파장이 더 짧아지기 때문에, 마스크 결함 검사 등에서 문제가 생긴다.

[0008] 산소 또는 질소 함량이 비교적 높은 금속 및 규소의 옥시질화물 필름이 다층 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 반투과 필름(5)으로서 통용된다. 이들은 조사광의 파장이 더 길어짐에 따라 그 투과율은 높아진다는 성질을 가진다. 반면에, 반도체 회로 패턴이 블랭크에 기록된 후, 생성된 마스크는 결함에 대해 조사되어야 한다. 결함 조사 시스템은 마스크를 통하여 리소그래피에 사용되는 노출용 광원보다 더 긴 파장을 가진 광을

사용한다. 예를 들면, 노출 파장이 193 nm인 ArF 엑시머 레이저에 채택되는 마스크에 대하여, 일반적으로 결합 검사 시스템은 노출 파장 193 nm보다 더 긴 260 nm 근처, 통상적으로 266 nm의 파장을 사용한다. 효과적인 결합 검사를 위하여, 콘트라스트는 미피복 기관 영역과 위상 쉬프터 사이에 존재해야 한다. 그럼에도 불구하고, 단층 필름이 200 nm 이하의 노출 파장에 대한 투과율로 조정될 경우, 하프톤형 위상 쉬프터는 검사 파장에 대해 상당히 높은 투과율을 가져서 충분한 정밀도로 결합 검사를 방지한다. 검사 파장과 노출 파장 간의 차로부터 생기는 문제점은 투과율뿐만 아니라, 반사율에 관해서도 유념해야 한다.

[0009] 그 다음, 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 투과율 및 반사율의 최소 파장 의존성을 갖도록 하는 것이 요망된다. 이 문제에 대한 한 가지 해결책은 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 다층 구조로, 특히 도 4에 도시된 바와 같이 위상 쉬프트 기능을 가진 필름(7)(통상적으로, 금속을 함유하는 산화규소 및/또는 질화물 필름)이 흡광 기능을 가진 금속 필름(6)과 조합된 구조(일본 특허 공개 공보 평7-168343호)로 구성하는 것이다.

[0010] 그러한 하프톤형 위상 쉬프트 마스크는 포토레지스트 필름을 블랭크 상에 형성하고, 포토레지스트 필름을 패터닝하며, 패터를 차광 필름에 전사하기 위하여 레지스트 패터를 통해 차광 필름을 건조 에칭함으로써 투명 기관 상에 금속 필름, 위상 쉬프트 필름 및 차광 필름을 포함하는 블랭크로부터 제조된다. 염소계 가스를 사용하는 건조 에칭 기술이 종종 이 에칭 단계에서 선택되는데, 그 이유는 통상적으로 차광 필름이 크롬계 물질로 형성되기 때문이다. 그 다음, 레지스트 및 에칭 마스크로서 차광 필름에 전사되는 마스크 패터를 사용하는 경우, 패터를 위상 쉬프트 필름에 전사하기 위해 건조 에칭을 수행한다. 플루오르계 가스를 사용하는 건조 에칭 기술은 제 2 에칭 단계에서 선택되는데, 그 이유는 통상적으로 위상 쉬프트 필름이 금속 함유 산화규소 및/또는 질화물로 형성되기 때문이다. 후속 에칭은 금속 필름에 수행하여 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 모든 층으로의 패터 전사가 종결된다. 투과율에 크게 영향을 주는 금속 필름의 에칭이 불충분한 경우, 설계에 따라 마스크를 제조하는 것이 불가능하다. 반면에, 금속 필름을 완전히 제거하려는 시도는 종종 투명 기관으로 에칭되게 하여, 설계에 따라 위상차를 제공할 수 없고, 따라서 위상 쉬프트 효과를 제공할 수 없다.

[0011] 하도 기관에 손상을 유발하지 않으면서 금속 필름의 정확한 에칭을 수행하기 위하여, 에칭 민감성 재료를 금속 필름으로서 선택하는 것이 바람직하다. 그러나, 금속 필름은 상당히 얇기 때문에, 매우 에칭 민감성인 재료의 선택은 위상 쉬프트 필름의 에칭으로 하여금 금속 필름을 지나 기관에 손상을 줄 수 있게 한다. 일반적으로 사용되는 투명 기관이 위상 쉬프트 필름의 에칭에 사용되는 플루오르계 가스에 관하여 비교적 높은 에칭 속도를 갖기 때문에, 금속 필름이 위상 쉬프트 필름의 에칭 중에 완전히 제거되는 경우 쉽게 손상받을 수 있다.

[0012] 그 다음, 위상 쉬프트 필름의 에칭이 금속 필름에서 종결되도록 금속 필름에 대해 플루오르계 가스를 사용하는 에칭에 내성인 재료를 선택하고, 금속 필름의 에칭을 위한 조건으로서 염소계 가스를 선택함으로써 기관에 대한 오버에칭을 방지하는 통상의 실시를 한다. 그러나, 이러한 에칭 단계의 관리는 실제로 매우 어렵다.

[0013] 고 집적도를 달성하기 위하여, 반도체 집적 회로의 패터 크기는 더욱 더 미세해진다. 마스크 패터를 웨이퍼에 전사하기 위한 스텝퍼(축소 투영 노광 장치) 또는 스캐너의 리소그래피 광원이 KrF 엑시머 레이저(248 nm) 및 ArF 엑시머 레이저(193 nm)보다 더 짧은 파장 영역으로 전이되며, F₂ 레이저(157 nm)의 사용은 조사 중에 있다. 반도체 집적 회로의 제조에 사용되는 포토마스크 중에서, 위상 쉬프트 마스크는 패터 크기를 감소시킬 수 있는 포토마스크로서 현재 주로 사용되고 있다. 패터 크기를 더 감소시키기 위하여, 더 짧은 파장의 노광을 수용할 수 있는 위상 쉬프트 마스크를 개발하려는 연구가 진행되고 있다.

[0014] 그러한 위상 쉬프트 마스크, 특히 투과되는 노광의 위상을 이동시키고, 투과되는 노광을 완화시키는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크에 대하여, 위상 쉬프트 필름의 구성 원소, 조성, 필름 두께, 층 배열 등은 사용되는 노광의 단파장, 예컨대 F₂ 레이저의 파장에서 소정의 위상차 및 투과율을 제공하도록 선택되어야 한다.

[0015] 그러나, F₂ 레이저(157 nm)보다 더 긴 통상의 파장에서 사용되는 통상의 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 구성 원소를 사용하여 그러한 단파장의 노광에 필적하는 위상차 및 투과율을 얻으려고 시도하는 경우, 생성되는 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 많은 특성, 예컨대 에칭 거동, 에칭 속도, 전기전도성(시트 저항), 내화학성 및 검사 파장에서의 투과율은 통상의 파장에서의 특성과 달라진다.

[0016] 예를 들면, F₂ 레이저(157 nm) 노광용 하프톤형 위상 쉬프트 필름은 고 산화도를 제공하는 기술에 의하여, 예컨대 ArF 엑시머 레이저 노출을 위한 종래의 하프톤형 위상 쉬프트 필름 내 산소 레벨 이상으로 필름 내 산소 함량을 증가시킴으로써 노출 파장에서의 투과율을 얻는다. 이들 중에서, MoSi 시스템의 하프톤형 위상 쉬프트 필름은 화학액, 특히 알칼리액에 대한 산화물 필름의 내성이 불충분하다는 문제점을 가진다.

[0017] 단파장 광에 노출시 위상차 및 투과율을 만족시키고, 마스크를 사용하는 패턴 전사로 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크로부터 하프톤형 위상 쉬프트 마스크를 제조하는 전체 공정에 요구되는 특성을 실제 레벨로 완전히 충족시키는 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 개발하는 것이 요망되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명의 제1 목적은 소정의 투과율, 반사율 및 위상을 가진 다층 구조 하프톤형 위상 쉬프트 마스크로 고 정밀도로 용이하게 가공할 수 있는 위상 쉬프트 마스크 블랭크; 그로부터 제조되는 위상 쉬프트 마스크; 및 패턴 전사 방법을 제공하는 것이다.

[0019] 본 발명의 제2 목적은 단파장 광, 통상적으로 F₂ 레이저(157 nm)에 노출시 위상차 및 투과율을 충족시키고, 하프톤형 위상 쉬프트 마스크의 제조로부터 마스크를 사용하는 패턴 전사에 이르기까지 전체 공정에 요구되는 특성, 예컨대 에칭 거동, 에칭 속도, 전도성(시트 저항), 내화학적 및 검사 과정에서 투과율을 실제 레벨로 완전히 충족시키는 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 포함하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크; 그로부터 제조되는 위상 쉬프트 마스크; 및 패턴 전사 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0020] [1] 투명 기관, 상기 기관 상에서 흡광의 주 기능을 가진 필름 및 상기 흡광 기능 필름 상에서 위상 쉬프트의 주 기능을 가진 필름을 포함하는 다층 구조의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크에 관하여, 본 발명자들은 제1 목적이, 제조에 사용되는 포토마스크 블랭크 상의 다층 필름의 흡광 기능 필름이 기관에 인접한 면에서보다 위상 쉬프트 기능 필름에 인접한 면에서 더 높을 때 달성된다는 것을 발견하였다. 그래서, 흡광 기능 필름에 요구되는 광학 특성이 충족되고, 흡광 기능 필름은 필름의 가공에서 에칭 단계 중에 용이하게 검출되며, 흡광 기능 필름의 가공 말미 부근에 에칭 선택도의 결함으로 과에칭이 일어나서 기관이 심각하게 손상될 가능성이 감소된다.

[0021] 제1 목적을 달성하는 본 발명의 제1 양태는 하기 정의되는 바와 같이 위상 쉬프트 마스크 블랭크, 위상 쉬프트 마스크 및 패턴 전사 방법을 제공한다.

[0022] (1) 기관, 상기 기관 상에 흡광의 주 기능을 가진 필름 및 상기 흡광 기능 필름 상에 위상 쉬프트의 주 기능을 가진 1 이상의 층의 필름을 포함하는 다층 구조의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크로서,

[0023] 상기 흡광 기능 필름은 위상 쉬프트 기능 필름에 인접한 상부 영역 및 기관에 인접한 하부 영역을 포함하고, 흡광 기능 필름이 하부 영역에서보다 상부 영역에서 더 높은 금속 원소 함량을 갖는 분포로 4A족의 금속 원소를 함유하는 것인 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.

[0024] (2) 상기 4A족의 금속 원소는 지르코늄 및/또는 하프늄인 것인 (1)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.

[0025] (3) 흡광 기능 필름은 4A족의 금속 원소 이외의 1 이상의 금속 원소를 더 포함하는 것인 (1)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.

[0026] (4) 상기 4A족 금속 원소 이외의 금속 원소는 몰리브덴 및/또는 탄탈륨인 것인 (3)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.

[0027] (5) 상기 흡광 기능 필름은 규소를 더 포함하는 것인 (1)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.

[0028] (6) 상기 흡광 기능 필름은 산소, 질소, 또는 산소 및 질소를 더 포함하는 것인 (5)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.

[0029] (7) 상기 위상 쉬프트 기능 필름에 개재되는 제2 흡광 필름을 더 포함하며, 상기 제2 필름은 상기 흡광 기능 필름과 동일하거나 상이한 재료로 이루어지는 것인 (1)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.

[0030] (8) (1)의 위상 쉬프트 마스크 블랭크를 패터닝함으로써 얻어지는 위상 쉬프트 마스크.

[0031] (9) (8)의 위상 쉬프트 마스크를 사용하는 패턴 전사 방법.

[0032] 제1 양태의 위상 쉬프트 마스크 블랭크가 위상 쉬프트 마스크로 가공되는 경우, 건조 에칭 단계가 수반된다. 흡광 기능 필름이 용이하게 검출되고, 기관에 관한 구별되는 선택성이 에칭 단계 중에 확보되기 때문에, 고 정밀도의 가공이 가능하다. 따라서, 투과율과 위상 쉬프트 양이 정밀하게 조절된 마스크가 얻어진다. 이 마스크를

사용하는 포토리소그래피에서, 더 큰 초점 심도가 확보된다.

- [0033] [2] 노광에 투명한 기관 및 소정의 위상차 및 투과율을 가지며, 단층 또는 다층으로 구성된 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 포함하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크에 관하여, 본 발명자들은 제2 목적이, 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 1 이상의 층이 구성 원소로서 규소 및 다수의 금속 원소를 포함하고, 규소 함량이 규소와 금속 원소의 총합을 기준으로 90 원자% 이상인 경우, 바람직하게는 다수의 금속 원소가 몰리브덴의 제1 금속 성분 및 지르코늄, 하프늄 또는 둘 다의 제2 금속 성분이며, 보다 바람직하게는 제2 금속 성분에 대한 제1 금속 성분의 원자비가 5 이상인 경우에 달성된다는 것을 발견하였으며;
- [0034] 또한, 본 발명자들은 제2 목적이, 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 1 이상의 층이 구성 원소로서 규소 및 다수의 금속 원소를 포함하고, 규소 함량이 규소와 금속 원소의 총합을 기준으로 95 원자% 이상인 경우, 바람직하게는 다수의 금속 원소가 몰리브덴의 제1 금속 성분 및 지르코늄, 하프늄 또는 둘 다의 제2 금속 성분이며, 보다 바람직하게는 제2 금속 성분에 대한 제1 금속 성분의 원자비가 6 이하인 경우에 달성된다는 것을 발견하였다.
- [0035] [3] 노광에 투명한 기관 및 소정의 위상차 및 투과율을 가진 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 포함하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크에 관하여, 또한 본 발명자들은 제2 목적이, 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 투과율을 주로 조절하기 위한 1 이상의 차광층 및 위상차를 주로 조절하기 위한 1 이상의 투명층을 교호 형태로 포함하는 다층 구조를 가지며, 최외부 표면층이 투명층이고, 차광층, 바람직하게는 차광층과 투명층 둘 다가 구성 원소로서 규소, 몰리브덴의 제1 금속 성분 및 지르코늄 또는 하프늄 또는 둘 다의 제2 금속 성분을 포함하는 경우에 달성된다는 것을 발견하였다.
- [0036] 생성된 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크는 단파장 광, 특히 통상적으로 F₂ 레이저(157 nm)에 노출시 위상차 및 투과율을 충족시키고, 하프톤형 위상 쉬프트 마스크의 제조로부터 마스크를 사용하는 패턴 전사에 이르기까지 전체 공정에 요구되는 특성, 예컨대 에칭 거동, 에칭 속도, 전도성(시트 저항), 내화학성 및 검사 파장에서 투과율을 실제 레벨로 완전히 충족시킨다. 블랭크로부터, 단파장광, 통상적으로 F₂ 레이저(157 nm)에 노출시키는 것을 수반하는 리소그래피 공정에 효과적인 하프톤형 위상 쉬프트 마스크가 얻어진다.
- [0037] 제2 목적을 달성하는 본 발명의 제2 양태는 하기 정의되는 바와 같은 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크, 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 및 패턴 전사 방법을 제공한다.
- [0038] (10) 노광에 투명한 기관 및 소정의 위상차 및 투과율을 가지며, 단층 또는 다층으로 구성된 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 포함하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크로서,
- [0039] 상기 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 1 이상의 층은 구성 원소로서 규소 및 다수의 금속 원소를 포함하고, 규소의 함량은 규소와 금속 원소의 총합을 기준으로 90 원자% 이상인 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.
- [0040] (11) 상기 다수의 금속 원소는 몰리브덴의 제1 금속 성분 및 지르코늄 또는 하프늄 또는 둘 다의 제2 금속 성분을 포함하는 것인 (10)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.
- [0041] (12) 제2 금속 성분에 대한 제1 금속 성분의 원자비가 5 이하인 것인 (11)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.
- [0042] (13) 규소, 제1 금속 성분 및 제2 금속 성분의 함량은 규소와 제1 및 제2 금속 성분의 총합을 기준으로 각각 90 내지 99 원자%, 8.3 원자% 이하 및 0.15 원자% 이상이고, 그 총합은 100 원자%인 것인 (12)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.
- [0043] (14) 규소 및 다수의 금속 원소를 포함하는 상기 1 이상의 층은 구성 원소로서 수소, 산소, 질소, 탄소 및 할로젠으로 구성된 군 중에서 선택되는 1 이상의 원소를 더 포함하는 것인 (10)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.
- [0044] (15) KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저 또는 F₂ 레이저 노광용 하프톤형 위상 쉬프트 마스크로서, (10)의 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 패턴 성형함으로써 얻어지는 것인 하프톤형 위상 쉬프트 마스크.
- [0045] (16) (15)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크를 통하는 광의 패턴에 포토레지스트를 노광시키는 단계를 포함하는 패턴 전사 방법.
- [0046] (17) 노광에 투명한 기관 및 소정의 위상차 및 투과율을 가지며, 단층 또는 다층으로 구성된 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 포함하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크에 관하여, 본 발명자들은 제2 목적이, 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 1 이상의 층이 구성 원소로서 규소 및 다수의 금속 원소를 포함하고, 규소 함량이 규소와 금속 원소의 총합을 기준으로 90 원자% 이상인 경우, 바람직하게는 다수의 금속 원소가 몰리브덴의 제1 금속 성분 및 지르코늄, 하프늄 또는 둘 다의 제2 금속 성분이며, 보다 바람직하게는 제2 금속 성분에 대한 제1 금속 성분의 원자비가 5 이상인 경우에 달성된다는 것을 발견하였으며;

프트 필름을 포함하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크로서,

- [0047] 상기 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 1 이상의 층은 구성 원소로서 규소 및 다수의 금속 원소를 포함하고, 규소의 함량은 규소와 금속 원소의 총합을 기준으로 95 원자% 이상이며, 상기 다수의 금속 원소는 몰리브덴의 제1 금속 성분 및 지르코늄, 하프늄 또는 둘 다의 제2 금속 성분을 포함하고, 제2 금속 성분에 대한 제1 금속 성분의 원자비는 6 이하인 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.
- [0048] (18) 규소, 제1 금속 성분 및 제2 금속 성분의 함량은 규소와 제1 및 제2 금속 성분의 총합을 기준으로 각각 95 내지 99 원자%, 4.3 원자% 이하 및 0.15 원자% 이상이고, 그 총합은 100 원자%인 것인 (17)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.
- [0049] (19) 규소 및 다수의 금속 원소를 포함하는 상기 1 이상의 층은 구성 원소로서 수소, 산소, 질소, 탄소 및 할로젠으로 구성된 군 중에서 선택되는 1 이상의 원소를 더 포함하는 것인 (17)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.
- [0050] (20) KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저 또는 F₂ 레이저 노광용 하프톤형 위상 쉬프트 마스크로서, (17)의 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 패턴 성형함으로써 얻어지는 것인 하프톤형 위상 쉬프트 마스크.
- [0051] (21) (20)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크를 통하는 광의 패턴에 포토레지스트를 노광시키는 단계를 포함하는 패턴 전사 방법.
- [0052] 또한, 제2 목적을 달성하는 본 발명의 제3 양태는 하기 정의되는 바와 같은 위상 쉬프트 마스크 블랭크, 위상 쉬프트 마스크 및 패턴 전사 방법을 제공한다.
- [0053] (22) 노광에 투명한 기관 및 소정의 위상차 및 투과율을 가지며, 단층 또는 다층으로 구성된 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 포함하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크로서,
- [0054] 상기 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 투과율을 주로 조절하기 위한 1 이상의 투명층 및 위상차를 주로 조절하기 위한 1 이상의 투명층을 교호 형태로 포함하는 다층 구조를 가지며, 최외부 표면층이 투명층이고,
- [0055] 상기 차광층이 구성 원소로서 규소, 몰리브덴의 제1 금속 성분 및 지르코늄 또는 하프늄 또는 둘 다의 제2 금속 성분을 포함하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.
- [0056] (23) 상기 투명층이 구성 원소로서 규소, 제1 금속 성분 및 제2 금속 성분을 포함하는 것인 (22)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.
- [0057] (24) 상기 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 다층은 규소에 대한 제1 및 제2 금속 성분의 합인 원자비가 기관에 인접한 측으로부터 기관에서 먼 측으로 감소되도록 적층되는 것인 하프톤형 (23)의 위상 쉬프트 마스크 블랭크.
- [0058] (25) 상기 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 다층은 각각 산소 또는 질소 또는 둘 다의 경질 원소를 포함하고, 규소, 제1 및 제2 금속 성분 및 경질 원소 성분의 합에 대한 경질 원소의 원자비가 기관에 인접한 측으로부터 기관에서 먼 측으로 증가되도록 적층되는 것인 (23)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.
- [0059] (26) 상기 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 다층은 층의 감쇠계수가 기관에 인접한 측으로부터 기관에서 먼 측으로 감소되도록 적층되는 것인 (22)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.
- [0060] (27) 상기 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 다층은 층의 전기 전도성이 기관에 인접한 측으로부터 기관에서 먼 측으로 감소되도록 적층되는 것인 (22)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.
- [0061] (28) 상기 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 다층은 층의 플루오르계 가스를 이용한 에칭 속도가 기관에 인접한 측으로부터 기관에서 먼 측으로 증가되고, 층의 염소계 가스를 이용한 에칭 속도가 기관에 인접한 측으로부터 기관에서 먼 측으로 감소되도록 적층되는 것인 (22)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크.
- [0062] (29) KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저 또는 F₂ 레이저 노광용 하프톤형 위상 쉬프트 마스크로서, (22)의 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 패턴 성형함으로써 얻어지는 것인 하프톤형 위상 쉬프트 마스크.
- [0063] (30) (29)의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크를 통하는 광의 패턴에 포토레지스트를 노광시키는 단계를 포함하는 패턴 전사 방법.

[0064] 제2 및 제3 양태의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크 및 하프톤형 위상 쉬프트 마스크는 단파장 광, 특히 통상적으로 F₂ 레이저(157 nm)에 노출시 위상차 및 투과율을 충족시키고, 하프톤형 위상 쉬프트 마스크의 제조로부터 마스크를 사용하는 패턴 전사에 이르기까지 전체 공정에 요구되는 특성, 예컨대 에칭 거동, 에칭 속도, 전도성(시트 저항), 내화학적 및 검사 과정에서 투과율을 실제 레벨로 완전히 충족시킨다. 마스크는 단파장광, 통상적으로 F₂ 레이저(157 nm)를 사용하는 효과적인 패턴 노광이 가능하다.

발명의 효과

[0065] 본 발명은 단파장 광에 노출시 위상차 및 투과율을 만족시키고, 마스크를 사용하는 패턴 전사로 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크로부터 하프톤형 위상 쉬프트 마스크를 제조하는 전체 공정에 요구되는 특성을 실제 레벨로 완전히 충족시키는 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0066] 도 1a 및 1b는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크의 작동 원리를 예시한다. 도 1b는 도 1a의 영역 X의 확대도이다.
 도 2는 금속 필름 및 투명 필름을 포함하는 예시적인 종래 기술의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크의 단면도이다.
 도 3은 단층 필름을 포함하는 예시적인 종래 기술의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크의 단면도이다.
 도 4는 흡광 기능 및 위상 쉬프트 기능 필름을 가진 금속 필름을 포함하는 예시적인 종래 기술의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크의 단면도이다.
 도 5는 본 발명의 제1 구체예의 가장 간단한 구조의 예시적인 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 단면도이다.
 도 6은 본 발명의 제1 구체예의 다른 예시적인 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 단면도이다.
 도 7은 본 발명의 제1 구체예의 또 다른 예시적인 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 단면도이다.
 도 8은 본 발명의 제1 구체예의 또 다른 예시적인 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 단면도이다.
 도 9는 본 발명의 제1 구체예의 예시적인 하프톤형 위상 쉬프트 마스크의 단면도이다.
 도 10은 본 발명의 제1 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크의 제조 방법의 단면도이다.
 도 11은 본 발명의 제1 구체예의 다른 예시적인 하프톤형 위상 쉬프트 마스크의 단면도이다.
 도 12는 흡광 기능 및 위상 쉬프트 기능 필름을 가진 금속 필름을 포함하는 예시적인 종래 기술의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 단면도이다.
 도 13은 본 발명의 제2 구체예의 예시적인 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 단면도이다.
 도 14는 본 발명의 제2 구체예의 예시적인 하프톤형 위상 쉬프트 마스크의 단면도이다.
 도 15는 본 발명의 제2 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크의 제조 방법의 단면도이다. 도 15a는 레지스트 필름이 형성된 마스크 블랭크를 도시하고, 도 15b는 레지스트 필름이 패턴 형성된 구조를 도시하며, 도 15c는 건조 에칭 후 구조를 도시하고, 도 15d는 레지스트 필름이 제거된 구조를 도시한다.
 도 16은 본 발명의 제3 구체예의 예시적인 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 단면도이다.
 도 17은 본 발명의 제3 구체예의 예시적인 하프톤형 위상 쉬프트 마스크의 단면도이다.
 도 18은 본 발명의 제3 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크의 제조 방법의 단면도이다.
 도 19는 실시예 1의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 분광 투과율을 도시하는 다이어그램이다.
 도 20은 실시예 1의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크 상의 제1 층의 ESCA에 의해 분석된 바와 같은 조성을 보여주는 차트이다.
 도 21은 실시예 1의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크 상의 제2 층의 ESCA에 의해 분석된 바와 같은 조성을 보여주는 차트이다.
 도 22는 실시예 2의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 분광 투과율을 도시하는 다이어그램이다.

도 23은 실시예 12의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 분광 투과율을 보여주는 다이어그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0067] 기판, 기판에 적층된 중간층 및 중간층에 적층된 상층을 포함하는 구조에서, 중간층은 상층에 인접하여 배치된 상부 영역 및 기판에 인접하여 배치된 하부 영역을 포함한다. 또한, 중간층은 기판에 인접하여 배치된 하부 면(또는 기판) 및 기판으로부터 원격 배치된 상부 면(또는 표면)을 가지며, 각각 "기판면" 및 "원단면"이라고 한다. 용어 "하부" 및 "상부"는 단지 편의성을 위해 사용할 뿐이며, 한정하려는 것은 아니다.
- [0068] **제1 발명**
- [0069] 본 발명의 제1 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크, 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 및 패턴 전사 방법을 먼저 설명하고자 한다.
- [0070] 도 5 내지 8에 도시된 바와 같이, 본 발명의 제1 구체예의 위상 쉬프트 마스크 블랭크는 연마된 석영 또는 CaF₂의 투명 기판(1)을 포함하고, 그 위에 투과된 광을 감쇠시키고, 위상을 대략 180°로 쉬프트하기 위한 다층 위상 쉬프트 필름(2)이 적층되어 있다. 다층 위상 쉬프트 필름(2)은 기판(1) 상의 흡광 주 기능을 가진 필름(8) 및 필름(8) 상의 위상 쉬프트 주 기능을 가진 필름(9)을 포함한다. 제1 구체예의 설명에서, 이러한 필름은 각각 흡광 필름(8) 및 위상 쉬프트 필름(9)이라고 하며, 다층 필름 전체는 다층 위상 쉬프트 필름(2)이라고 한다. 검사에 더 적당한 투과율 및 반사율을 맞추기 위하여, 도 6에 도시된 바와 같이 제2 흡광 필름(10)이 위상 쉬프트 필름에 개재된 구조가 바람직하다. 제2 흡광 필름(10)이 제조되는 재료는 기판(1) 상의 흡광 필름(8)과 동일하거나 상이할 수 있다. 도 7에 도시된 바와 같이 내화확성이 높은 필름(내화확성층)(11)이 형성된 다른 구조는 화학액으로 마스크를 세정하는 최종 단계 중에 더 나은 물성을 보장한다. 통상적으로, 크롬 화합물의 차광 필름(12)은 도 8에 도시된 바와 같이 다층 쉬프트 필름(2) 상에 더 형성된다. 이는 마스크 공정을 위한 전자 빔의 조사 중에 전기전도성 필름으로서, 그리고 궁극적으로 프레임부 위에서 차광 필름으로서, 또는 트리톤형 하프톤형 위상 쉬프트 마스크의 경우에서 마이크로패턴의 중심부 상의 차광 필름으로서 작용한다.
- [0071] 제1 구체예에서, 통상적으로 흡광 필름(8)은 4A족 이외의 금속 원소를 함유하거나, 4A족 이외의 금속 원소 및 규소를 함유하거나, 또는 4A족 금속 원소가 첨가된 불포화 금속 화합물을 함유한다. 4A족 이외의 금속 원소의 예로는 전이 금속 및 란타넘계 단독 또는 혼합물, 바람직하게는 몰리브덴, 텅스텐, 탄탈륨 및 크롬, 보다 바람직하게는 몰리브덴 및 탄탈륨이 있다. 흡광 필름(8) 내 4A족 금속 원소의 농도는 기판(1)에 인접한 하부 영역(8a) 내 농도가 영이거나 위상 쉬프트 필름(9)에 인접한 상부 영역(8b)보다 더 낮도록 조절한다. 바람직한 4A족 금속 원소는 지르코늄 및 hafnium이다.
- [0072] 규소를 흡광 필름(8)에 첨가하는 것은 흡광 필름(8) 및 위상 쉬프트 필름(9)이 동일 조건 하에 또는 2 단계로 분리하여 에칭되는 지 여부에 따라 결정한다. 2 개의 별도 에칭 단계를 수반하는 방법을 선택한 경우, 플루오르계 가스를 이용하는 에칭에 대한 내성을 향상시키기 위하여 규소를 흡광 필름(8)에 거의 첨가하지 않는다. 반면에, 동일 조건 하에 두 층을 에칭하는 것이 가능하게 하기 위하여, 비교적 큰 규소 비율이 흡광 필름(8)에 함유되거나 또는 필름이 플루오르계 가스를 이용한 고 에칭 속도를 가질 수 있도록 불포화 금속 화합물을 선택하는 것이 유리하다.
- [0073] 흡광 필름(8)에 선택되는 재료 중 하나인 불포화 금속 화합물을 참고한다. "화학량론"은 구성 원소가 전기 전하의 정확한 밸런스를 제공하도록 통상의 원자가를 가정하는 화합물을 의미한다. 그러한 구성비로 원소를 가진 금속 화합물은 "포화 금속 화합물"을 의미한다. 예시적인 금속 중에서, 몰리브덴 Mo는 6가(6⁺)이고, 지르코늄 Zr은 4가(4⁺)이며, 탄탈륨 Ta는 5가(5⁺)이고, 크롬 Cr은 3가(3⁺)이며, hafnium Hf는 4가(4⁺)이고, 규소는 4가(4⁺)이다. 경질 원소 중에서, 산소(O)는 2가(2⁻)이고, 질소(N)는 3가(3⁻)이며, 탄소는 4가(4⁻)이다. 구체적으로, 몰리브덴 및 규소를 1:2의 비율로 함유하는 산화물의 경우, 화학량론적 조성물은 MoSi₂O₇이고; 몰리브덴 및 규소를 1:1의 비율로 함유하는 질화물의 경우, 화학량론적 조성물은 MoSiN_{10/3}이다.
- [0074] 대조적으로, 경질 원소, 즉 산소, 질소 및 탄소의 함량이 화학량론보다 낮아서 원자가에 의해 결정되는 겉보기 전기 전하 밸런스가 하락하는 금속 화합물은 "불포화 금속 화합물"이라고 한다. 구체적으로, 몰리브덴 및 규소를 1:2의 비율로 함유하는 산화물의 경우, 평균 조성: MoSi₂O_{7-a}(식 중, a는 0 < a < 7의 양수이다)를 가진 화합물은 불포화 금속 화합물이고; 몰리브덴 및 규소를 1:1의 비율로 함유하는 질화물의 경우, 평균 조성:

MoSiN_{(10/3)-b}(식 중, b는 0 < b < 10/3의 양수이다)을 가진 화합물은 불포화 금속 화합물이다.

- [0075] 경질 원소의 감소된 함량이 전술한 바와 같이 겹보기 전기 전하 밸런스를 붕괴시키지만, 실제로 전기 전하의 밸런스는 홀과 같은 양전기 전하의 발생 및 금속 원자가의 변화(예컨대, Mo의 원자가는 6가(6⁺)에서 3가(3⁺)로 변한다)에 의해 유지된다.
- [0076] 흡광 필름이 형성되는 불포화 금속 화합물의 바람직한 예로는 불포화 금속 실리사이드 산화물, 불포화 금속 실리사이드 산화질화물 및 불포화 금속 실리사이드 산화질화탄화물이 있다. 그 조성에 관하여, 바람직하게는 불포화 금속 실리사이드 산화물은 주로 M 0.2 내지 80 원자%, Si 19 내지 90 원자% 및 O 0.1 내지 60 원자%로 구성되고; 불포화 금속 실리사이드 산화질화물은 주로 M 0.2 내지 80 원자%, Si 19 내지 90 원자%, O 0.1 내지 50 원자% 및 N 0.1 내지 50 원자%로 구성되며; 불포화 금속 실리사이드 산화질화탄화물은 주로 0.2 내지 80 원자%, Si 19 내지 90 원자%, O 0.1 내지 45 원자%, N 0.1 내지 45 원자% 및 C 0.1 내지 30 원자%로 구성되고, 여기서 M은 금속이다.
- [0077] 그러한 불포화 금속 화합물은 질소 함유 가스 또는 탄소 함유 가스가 첨가된 적정량의 산소 함유 가스를 함유하는 스퍼터링 가스를 사용하여 반응성 스퍼터링함으로써 형성될 수 있다. 반응성 스퍼터링의 기술이 필요에 따라 산소, 질소 및 탄소의 조성비를 조절할 수 있기 때문에, 광학 특성 및 설계의 증가된 자유도의 가능한 조절 이점을 가진다.
- [0078] 제1 구체예가 위상 쉬프터 필름(9)과 동일 에칭 조건 하에 흡광 필름(8)을 가공하는 방법을 사용하는 경우에서, 규소는 흡광 필름(8)에, 바람직하게는 20 내지 90 원자%의 양으로 함유된다. 흡광 필름(8)(1 이상의 층으로 구성된 흡광 필름의 경우, 각각의 층)은 두께가 15 nm 이하, 바람직하게는 10 nm 이하, 보다 바람직하게는 6 nm 이하, 보다 더 바람직하게는 2.5 nm 이하, 가장 바람직하게는 1.25 nm 이하이다. 하한은 통상적으로 0.5 nm 이상이다.
- [0079] 4A족 금속 원소의 변화된 농도로 흡광 필름(8)을 제공하기 위하여, 현재 2 이상의 상이한 표적이 스퍼터링에 사용되어야 한다. 4A족 금속 원소를 함유하는 표적 및 4A족 금속 원소를 함유하지 않는 표적이 제공된다. 대안으로, 상이한 함량의 4A족 원소를 가진 표적이 제공된다. 농도 변화는 표적에 적용되는 동력에 관하여 조절된다. 예를 들면, 스퍼터링에 의해 투명 기관에 필름을 침착시킴에 있어서, 농도의 연속적인 변화는 스퍼터링의 초기 단계에서 4A족 금속 원소를 함유하지 않는 표적 또는 저농도의 4A족 금속 원소에 인가되는 동력을 높게 설정하고, 4A족 금속 원소를 함유하는 표적 또는 고농도의 4A족 금속 원소를 가진 표적에 인가되는 동력을 0 또는 낮게 설정하며, 침착 개시 후, 전자의 표적에 인가되는 동력을 경시적으로 감소시키고, 후자의 표적에 인가되는 동력을 경시적으로 증가시킴으로써 달성된다. 이 방식으로, 기관 인접 영역(8a) 내 저농도의 4A족 금속 원소 및 쉬프터 인접 영역(8b) 내 고농도를 가진 흡광 필름이 얻어진다.
- [0080] 대안으로, 기관 인접 영역(8a) 내 저 함량의 4A족 금속 원소 및 쉬프터 인접 영역(8b) 내 고 함량을 가진 흡광 필름은 다층 필름으로 구성된다. 소정의 다층 필름은 개시시에 4A족 금속 원소를 함유하지 않는 표적 또는 저농도의 4A족 금속 원소를 가진 표적에 인가되는 동력을 높게 설정하고, 4A족 금속 원소를 함유하는 표적 또는 고농도의 4A족 금속 원소를 가진 표적에 인가되는 동력을 0 또는 낮게 설정하며, 일정한 시간 동안 이 조건 하에 침착을 실행한 다음, 전자의 표적에 인가되는 동력을 경시적으로 감소시키고, 후자의 표적에 인가되는 동력을 경시적으로 증가시킴으로써 달성된다.
- [0081] 4A족 금속 원소의 변화된 농도가 다층 구조에 의해 제공되는 후자의 경우, 필름을 형성하는 조작은 복잡하게 된다. 그러나, 층이 하나씩 침착될 수 있기 때문에, 흡광 필름은 단일 표적이 매 스퍼터링 단계에 사용되는 경우에도 침착될 수 있다.
- [0082] 바람직하게는, 4A족 금속 원소의 농도는 기관 인접 영역(8a)에서 0 내지 40 원자%, 특히 0 내지 5 원자%, 그리고 쉬프터 인접 영역(8b)에서 3 내지 100 원자%, 특히 5 내지 95 원자%이다. 쉬프터 인접 영역(8b)의 4A족 금속 원소의 농도가 기관 인접 영역(8a)보다 높은 2 내지 100 원자%, 특히 5 내지 95 원자%인 것이 더 바람직하다.
- [0083] 기관 인접 영역(8a)의 두께가 0.5 내지 8 nm, 특히 0.5 내지 3 nm이고, 쉬프터 인접 영역(8b)의 두께가 0.5 내지 8 nm, 특히 0.5 내지 3 nm인 흡광 필름(8)이 바람직하다.
- [0084] 스퍼터링에 사용되는 표적은 흡광 필름의 소정 조성에 따라 선택될 수 있는 4A족 금속 원소 이외의 성분을 함유할 수 있다. 통상적으로, 침착은 시스템이 2 이상의 표적 사용을 허용하는 경우, 시스템 내에 금속 표적, 금속 실리사이드 표적 및 임의로 규소 표적을 배치하고, 비활성 가스 분위기, 예컨대 네온, 아르곤 또는 크립톤 중에

서 표적을 스퍼터링함으로써 수행된다. 흡광 필름이 불포화 금속 화합물로 된 경우, 이것은 산소, 질소 및 탄소 함유 가스 중 임의의 것을 스퍼터링 가스에 도입하고, 반응성 스퍼터링을 수행함으로써 형성될 수 있다.

- [0085] 쉬프터 인접 영역 내 고 농도의 4A족 금속 원소 및 기관 인접 영역 내 저 농도의 4A족 금속 원소를 갖도록 이와 같이 침착된 흡광 필름은 패턴이 다층 위상 쉬프트 필름으로 전사될 때 다음 이점을 제공한다.
- [0086] 한 가지 상황에서, 다층 위상 쉬프트 필름은 두 가지 별도의 단계로 에칭된다. 이 경우, 일본 공개 공보 평7-168343호에 기재된 바와 같이, 흡광 필름은 플루오르계 가스 에칭에서 에칭 중지의 기능이 예상된다. 4A족 금속 원소를 흡광 필름에 첨가하는 것은 그러한 금속 원소의 부재시와 비교하였을 때 내에칭성을 향상시키는 용이한 수단이다. 반면에, 4A족 금속 원소의 함량은 쉬프터 필름 인접 측 상에서보다 투명 기관 인접 측 상에서 더 낮다. 따라서, 패턴을 흡광 필름에 전사하기 위한 염소계 조건 하에 에칭하는 동안에 투명 기관(1)에 손상을 유발하는 위험이 남아있는데, 그 이유는 투명 기관(1)과 흡광 필름(8a) 간의 에칭 선택비가 4A족 금속 원소의 첨가로 인하여 낮기 때문이다.
- [0087] 위상 쉬프터 필름(9) 및 흡광 필름(8)이 동일 조건 하에 에칭되는 다른 상황에서, 공정 제어는 매우 엄격하게 관리되어야 한다. 4A족 금속 원소를 고 농도로 쉬프터 인접 영역에 첨가하면, 에칭이 흡광 필름에 도달하게 된다. 기관 인접 영역 내 저 농도의 4A족 금속 원소는 에칭 선택도의 반전과 같은 불편함을 피한다.
- [0088] 제1 구체예에서, 위상 쉬프터 필름(9)은 금속 또는 금속 및 규소를 포함하는 산화물, 질화물, 탄화물, 산화질화물, 산화질화탄화물 또는 질화탄화물로 형성된다. 화학량론의 산소, 질소 및 탄소를 가진 조성물의 포화 금속 화합물이 바람직하다. 포화 금속 화합물로 형성된 위상 쉬프터 필름은 내화학성의 이점을 가진다.
- [0089] 제1 구체예의 위상 쉬프터 필름(9)을 구성하는 금속 원소는 전이 금속, 란타넘계열 및 이들의 조합 중에서 선택되는 임의의 원소일 수 있다. 이들 중에서, 몰리브덴, 탄탈륨, 크롬, 지르코늄 및 하프늄이 바람직하다. Mo 및 Zr 이 가장 바람직하다.
- [0090] 위상 쉬프터 필름은 금속 실리사이드 산화물, 금속 실리사이드 산화질화물 또는 금속 실리사이드 산화질화탄화물로 형성되는 것이 바람직하다. 그 조성에 관하여, 금속 실리사이드 산화물은 주로 M 0.2 내지 25 원자%, Si 10 내지 42 원자% 및 O 30 내지 60 원자%로 구성되고, 금속 실리사이드 산화질화물은 주로 M 0.2 내지 25 원자%, Si 10 내지 57 원자%, O 2 내지 20 원자% 및 N 5 내지 57 원자%로 구성되며, 금속 실리사이드 산화질화탄화물은 주로 M 0.2 내지 25 원자%, Si 10 내지 57 원자%, O 2 내지 20 원자%, N 5 내지 57 원자% 및 C 0.5 내지 30 원자%로 구성되고, 여기서 M은 금속이다.
- [0091] 위상 쉬프터 필름(9)은 위상 쉬프터 필름(9)의 소정 조성에 따라서 선택되는 금속 표적, 규소 표적 및 금속 실리사이드 표적 중 임의의 것을 시스템에 배치하고, 산소, 질소 및 탄소 함유 가스 중 임의의 것을 비활성 가스, 예컨대 네온, 아르곤 또는 크립톤에 가하며, 반응성 스퍼터링을 수행함으로써 형성될 수 있다.
- [0092] 일부 경우에서, 위상 쉬프터 필름(9)은 흡광 필름(8)의 침착에 사용되는 표적의 조합으로부터 침착될 수 있다. 흡광 필름(8)이 침착되면, 위상 쉬프터 필름(9)은 단지 가스 조건을 변경함으로써 연속적으로 침착된다. 스퍼터링의 다중 단계에 의한 필름 침착이 사용되는 경우, 흡광 필름과 완전히 상이한 조성의 위상 쉬프터 필름(9)이 침착될 수 있다.
- [0093] 바람직한 구체예에서, 흡광 필름과 같이 4A족 금속 원소, 통상적으로 지르코늄 또는 하프늄을, 바람직하게는 고 농도로 함유하는 층(11)(경우에 따라, 내화학성 필름을 말한다)은 차광 필름에 인접하려는 위상 쉬프터 필름(9)의 상부측 상에 형성된다. 이 구체예는 패턴 전사 후 패턴 및 최종 세정시 레지스트 필름 및 차광 필름의 제거 중에 패턴이 손상되는 것을 방지한다.
- [0094] 전술한 바와 같이, 제2 흡광 필름(10)은 위상 쉬프터 필름(9)의 상부와 하부 섹션 사이에 형성될 수 있다. 일반적으로, 투명 기관 상의 흡광 필름(8) 및 위상 쉬프터 필름(9)은 연속적으로 침착시킬 필요가 없다. 제2 흡광 필름(10)이 위상 쉬프터 필름(9)에 중재 형성된 구체예에서, 위상 쉬프터 필름(9) 및 제2 흡광 필름(10)이 연속적으로 침착되는 것이 바람직한데, 그 이유는 그렇지 않으면 제조 공정이 복잡해지기 때문이다. 구체적으로, 위상 쉬프터 필름(9)의 침착 중에, 스퍼터링 가스 분위기는 단지 비활성 가스로 변경함으로써 금속 실리사이드 필름이 제2 흡광 필름(10)으로서 침착된다. 대안으로, 산소 및 질소의 농도를 중간 단계에서 감소시켜서 불포화 금속 실리사이드 화합물 필름이 제2 흡광 필름(10)으로서 부착된다.
- [0095] 제2 흡광 필름(10)의 조성에 대하여, 불포화 금속 실리사이드 산화질화물은 주로 M 0.2 내지 80 원자%, Si 19 내지 90 원자%, O 0.1 내지 50 원자% 및 N 0.1 내지 50 원자%로 구성되고, 불포화 금속 실리사이드 산화물은 주

로 M 0.2 내지 80 원자%, Si 19 내지 90 원자% 및 O 0.1 내지 60 원자%로 구성되며, 여기서 M은 금속이다.

- [0096] 제2 흡광 필름(10)의 조성은 제1 흡광 필름(8)의 조성과 동일하거나 상이할 수 있으며, 4A족 금속 원소를 함유하거나 함유하지 않을 수 있다.
- [0097] 위상 쉬프트 필름 내 제2 흡광 필름의 삽입은 레이저 광에 의한 불투명 결함부 복구와 관련된 이점을 제공한다. 보다 구체적으로, 경우에 따라 위상 쉬프트 마스크에서, 다층 위상 쉬프트 필름(2)의 결함부는 레이저 광을 사용하여 복구된다. 제1 구체예의 다층 위상 쉬프트 필름(2)에서, 흡광 필름(8)은 레이저 에너지에 보다 흡수성이지만, 위상 쉬프트 필름(9)은 덜 흡수성이다. 따라서, 다층 위상 쉬프트 필름(2)이 레이저 광으로 조사되는 경우에도, 필름의 일부는 제거되지 않아서 복구의 신뢰성을 손상하는 문제가 생긴다. 제2 흡광 필름(10)을 위상 쉬프트 필름(9) 내에 삽입하면, 레이저 광에 의한 결함부 복구가 나아지는데, 그 이유는 위상 쉬프트 필름(9)이 흡광 필름(8)과 위상 쉬프트 필름(9) 간의 레이저 흡수 용량의 차가 있는 경우에도 기판 표면으로부터, 레이저 에너지에 보다 흡수성인 흡광 필름(8)의 제거와 동시에 레이저 조사에 의해 스트리핑될 수 있다.
- [0098] 다른 이점은 위상 쉬프트 필름(9) 내 제2 흡광 필름(10)의 삽입으로부터 생긴다. 위상 쉬프트 마스크 블랭크로부터 위상 쉬프트 마스크를 제조하는 방법은 파장이 약 550 nm인 광을 조사하는 단계 및 그 반사에 의해 패턴을 인식하는 단계를 수반한다. 기판의 미피복 영역과 위상 쉬프트 섹션 간의 콘트라스트가 반사율의 차이에 의해 제공되기 때문에, 위상 쉬프트 섹션(위상 쉬프트 필름)은 반사율이 10% 이상인 것이 바람직하다. 그러나, 흡광 필름이 기판에 인접하여 배치된 경우, 550 nm 근방의 반사율은 광학 간섭의 영향으로 인하여 종종 검사자에게 요구되는 10% 수준 이하로 감소된다. 그러한 경우, 제2 흡광 필름(10)의 계면은 다층 위상 쉬프트 필름(2)의 상면에서 68.75(137.5/2) nm, 보다 바람직하게는 34.375(137.5/4) nm 이내의 깊이에 위치하는 것이 바람직하다. 550 nm 근방에서 10% 이하의 반사율이 이용 가능하다.
- [0099] 바람직하게는, 위상 쉬프트 필름(9)은 두께가 10 내지 60 nm, 보다 바람직하게는 10 내지 30 nm이고, 제2 흡광 필름(10)은 두께가 0.5 내지 15 nm, 보다 바람직하게는 0.5 내지 1.25 nm이며, 내화학적 층(11)은 두께가 1 내지 50 nm, 보다 바람직하게는 5 내지 20 nm이다.
- [0100] 본 발명의 제1 구체예의 바람직한 변형예에서, 크롬계 차광 필름 또는 크롬계 반사 방지 필름 또는 둘 다는 다층 위상 쉬프트 필름 상에 형성된다. 바람직한 변형예로는 다층 위상 쉬프트 필름(2) 상에 크롬계 차광 필름(12)을 포함하는 위상 쉬프트 마스크 블랭크; 다층 위상 쉬프트 필름(2) 상에 크롬계 차광 필름(12) 및 차광 필름(12)으로부터의 반사를 감소시키기 위해 크롬계 차광 필름(12) 상에 형성되는 크롬계 반사 방지 필름(13)을 포함하는 위상 쉬프트 마스크 블랭크; 및 투명 기판(1) 상에 다층 위상 쉬프트 필름(2), 제1 크롬계 반사 방지 필름(13'), 크롬계 차광 필름(12) 및 제2 크롬계 반사 방지 필름(13)을 순서대로 포함하며, 도 8에 잘 도시되어 있는 위상 쉬프트 마스크 블랭크가 있다.
- [0101] 크롬계 차광 필름(12) 또는 크롬계 반사 방지 필름(13)은 산화탄화크롬(CrOC), 산화질화탄화크롬(CrONC) 또는 이들 둘의 다층 조합으로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0102] 크롬계 차광 필름 또는 크롬계 반사 방지 필름은 반응성 스퍼터링에 의해 형성될 수 있다. 구체적으로, 표적은 순수 크롬, 또는 산소, 질소, 탄소 또는 이들의 조합을 첨가한 크롬이다. 스퍼터링 가스는 이산화탄소 가스가 탄소원으로서 첨가된 비활성 가스, 예컨대 네온, 아르곤 또는 크립톤이다.
- [0103] 예를 들면, CrONC 필름을 형성하는 데 사용될 수 있는 스퍼터링 가스로는 각기 탄소 함유 가스(예컨대, CH₄, CO₂, CO), 질소 함유 가스(예컨대, CO₂, NO, O₂) 중 1 이상을 함유하는 가스 혼합물, 또는 비활성 가스, 예컨대 아르곤, 네온 또는 크립톤과 조합된 임의의 그러한 가스 혼합물이 있다. 탄소원 및 산소원으로서 CO₂ 가스 또는 CO 가스를 사용하는 것이 기판의 평면 균일화 및 제조 중의 제어 가능성에 특히 유리하다. 스퍼터링 가스 각각은 스퍼터링 챔버로 별도로 공급될 수 있거나, 또는 가스 일부 또는 전부가 먼저 함께 혼합된 후 챔버로 공급될 수 있다.
- [0104] 바람직하게는, CrOC 필름은 주로 Cr 20 내지 95 원자%, 특히 30 내지 85 원자%, C 1 내지 30 원자%, 특히 5 내지 20 원자% 및 O 1 내지 30 원자%, 특히 5 내지 50 원자%로 구성되고, CrONC 필름은 주로 Cr 20 내지 95 원자%, 특히 30 내지 80 원자%, C 1 내지 20 원자%, 특히 2 내지 15 원자%, O 1 내지 60 원자%, 특히 5 내지 50 원자% 및 N 1 내지 30 원자%, 특히 3 내지 20 원자%로 구성된다.
- [0105] 차광 필름 및 반사 방지 필름은 각각 종래의 위상 쉬프트 마스크 블랭크에 통용되는 두께를 가질 수 있다. 통상적으로, 차광 필름은 두께가 20 내지 10 nm, 바람직하게는 30 내지 60 nm이고, 반사 방지 필름은 두께가 5 내지

40 nm, 바람직하게는 10 내지 30 nm이다.

- [0106] 위상 쉬프트 마스크는 상기 제조된 바와 같은 제1 구체예의 위상 쉬프트 마스크 블랭크 상에 다층 위상 쉬프트 필름을 패턴 성형함으로써 제조된다. 보다 구체적으로, 도 5에 도시된 위상 쉬프트 마스크 블랭크 상에 다층 위상 쉬프트 필름(2)을 패턴 성형함으로써 도 9에 도시된 위상 쉬프트 마스크가 제조된다. 위상 쉬프트 마스크는 기관(1)과 그 사이에 기관의 미피복 영역(1a) 상에 패턴을 형성하는 위상 쉬프트 섹션(2a)을 포함한다.
- [0107] 도 9에 도시된 구조의 위상 쉬프트 마스크(6)는 도 10에 도시된 바와 같은 공정에 의해 제조될 수 있다. 다층 위상 쉬프트 필름(2)을 전술한 공정에 의해 기관(1) 상에 형성한 후, 레지스트 필름(14)을 필름(2)에 형성한다(도 10a). 레지스트 필름(14)을 리소그래피식으로 패턴 성형한 후(도 10b), 위상 쉬프트 필름(2)을 에칭하고(도 10c), 레지스트 필름(14)을 연속적으로 스트립핑한다(도 10d). 이 공정에서, 레지스트 필름,의 도포, 패턴 성형(노광 및 현상), 에칭 및 레지스트 필름의 제거는 공지 방법에 의해 실행될 수 있다. 제1 구체예의 다층 위상 쉬프트 필름은 에칭 조건의 단일 세트 또는 선택된 특정 흡광 필름에 따른 에칭 조건의 상이한 세트를 사용하여 두 방식으로 에칭할 수 있다.
- [0108] Cr계 필름(예컨대, 크롬계 차광 필름 및/또는 크롬계 반사 방지 필름)이 다층 위상 쉬프트 필름 상에 형성되는 경우, Cr계 필름(크롬계 차광 필름(12))이 기관(1)의 상부 표면의 주변 에지에 남아 있는(도 11 참조) 위상 쉬프트 마스크(6)는 전술한 바와 같이 노광을 행하고자 하는 영역 내 Cr계 필름(12)을 에칭하여 노출된 위상 쉬프트 필름(2)의 표면을 남긴 다음, 위상 쉬프트 필름(2)을 섹션(2a)에 패턴 성형함으로써 생성될 수 있다. 대안으로, 위상 쉬프트 마스크는 레지스트를 Cr계 필름(12)에 도포하고, 레지스트를 패턴 성형한 다음, 패턴 성형을 위해 Cr계 필름(12) 및 위상 쉬프트 필름(2)을 에칭함으로써 제조될 수 있다. 그 다음, 노광하고자 하는 Cr계 필름(12)의 영역만을 선택적 에칭에 의해 제거하여 표면에 노출된 위상 쉬프트 패턴을 남긴다.
- [0109] 제1 구체예의 위상 쉬프트 마스크 블랭크 및 위상 쉬프트 마스크 상에 형성된 다층 위상 쉬프트 필름은 파장에 대한 투과율의 최소 의존성 및 단일 건조 에칭 가스로 가공할 수 있는 능력을 특징으로 하고, 노광 및 검사의 파장에 대한 만족할 만한 투과율을 제공한다. 그러므로, 제1 구체예의 위상 쉬프트 마스크 블랭크 및 위상 쉬프트 마스크는, 한정하는 것은 아니지만, 파장에 대한 최소 투과율 의존성을 요하는, ArF 엑시머 레이저 노광용의 고 투과율, 하프톤형 쉬프트 마스크 블랭크 및 위상 쉬프트 마스크 및 F₂ 레이저 노광용 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크 및 위상 쉬프트 마스크로서 최적이다.
- [0110] 제1 구체예의 위상 쉬프트 마스크의 제조에서, 설계에 대한 고 정밀도 가공이 가능하다. 마스크를 포토리소그래피에 사용하면, 레지스트의 패턴 성형에서 예상되는 바와 같이 초점 심도가 증대된다.
- [0111] **제2 및 제3 구체예**
- [0112] 제2 목적을 달성하는 본 발명의 제2 및 제3 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크, 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 및 패턴 전사 방법을 이하 설명한다.
- [0113] **제2 구체예**
- [0114] 제2 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크는 노광에 투명한 기관 및 그 위에 소정의 위상차 및 투과율을 가진 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 포함한다. 하프톤형 위상 쉬프트 필름은 단층 또는 다층으로 구성된다. 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 1 이상의 층은 규소 및 다수의 금속 원소를 구성 원소로서 포함한다. 규소의 함량은 규소 및 금속 원소의 총합을 기준으로 90 원자% 이상이다.
- [0115] 보다 구체적으로, 제2 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크는 노광, 특히 단파장, 예컨대 F2 레이저(157 nm)의 노광에 투명한 석영(합성 석영)의 기관을 포함한다. 단층 또는 다층으로 구성된 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 기관 상에 형성된다.
- [0116] 제2 구체예에서, 하프톤형 위상 쉬프트 필름은 단층 또는 다층, 바람직하게는 다층, 특히 2 층으로 구성될 수 있다. 제2 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 통례로서, 2 층으로 구성된 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 포함하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크가 도 13에 도시되어 있다. 투명 기관(51) 상에서, 제1 층(521) 및 제2 층(522)이 적층되어 하프톤형 위상 쉬프트 필름(52)을 형성한다.
- [0117] 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 제2 구체예에서 다층으로 구성된 경우, 각각의 층은 위상차 조절 기능 및 투과율 조절 기능을 갖는 것이 바람직하다. 각각의 층의 위상차 및 투과율은 전체 하프톤형 위상 쉬프트 필름(하프톤형 위상 쉬프트 필름의 모든 층)이 소정치의 위상차 및 투과율을 가질 수 있도록 조절된다.

- [0118] 여기서, 하프톤형 위상 쉬프트 필름은 투과율을 주로 조절하기 위한 1 이상의 차광층, 바람직하게는 1 개의 차광층 및 위상차를 주로 조절하기 위한 1 이상의 투명층, 바람직하게는 1 개의 투명층을 교호 형태로 포함하는 다층 구조를 가지며, 최외부 표면층이 투명층이다. 차광층 및 투명층은 투과율이 상이하다. 통상적으로, 투명층은 차광층보다 투과율이 더 높다.
- [0119] 제2 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 필름에서, 위상 쉬프트 필름의 1 이상의 층은 구성 원소로서 규소 및 다수의 금속 원소를 포함한다. 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 단층으로 구성된 경우, 1 이상의 층은 단층을 의미하며, 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 다층으로 구성된 경우, 1 이상의 층은 1 이상의 다층을 의미함에 유념해야 한다.
- [0120] 규소 및 다수의 금속 원소를 포함하는 층에서, 규소 함량은 규소와 금속 원소의 총합을 기준으로 90 원자% 이상, 바람직하게는 95 원자% 이상이다. 규소 함량의 상한은 99 원자% 이하가 바람직하다.
- [0121] 규소 함량이 90 원자% 미만인 경우, 하프톤형 위상 쉬프트 필름은 저에칭 속도, 특히 플루오르계 가스를 사용한 에칭 속도가 낮을 수 있고, 가공성이 낮아진다. 반대로, 금속 성분의 최소 함량에 해당하는, 규소 함량이 99 원자% 이상인 경우, 규소 및 금속 원소를 포함하는 층, 따라서 그 층을 포함하는 전체 하프톤형 위상 쉬프트 필름은 전기전도도가 낮고, 시트 저항이 증가될 수 있어서, 유전 단락을 초래하거나, 또는 라인폭 측정을 위한 SEM에 전하 축적을 유발할 수 있다.
- [0122] 제2 구체예에서, 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 구성하는 층은 시트 저항이 1×10^{12} 옴⁻²인 것이 바람직하다.
- [0123] 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 다층을 구성하는 경우, 에칭 속도의 관점으로부터, 각각의 층의 플루오르계 가스를 이용한 에칭 속도가 기관 측에서 원단 측으로 증가하고, 각각의 층의 염소계 가스를 이용한 에칭 속도는 기관 측에서 원단 측으로 감소할 수 있다.
- [0124] 또한, 전기 전도의 관점으로부터 층은 각각의 층의 전도도가 기관 측에서 원단 측으로 감소할 수 있도록 적층된다.
- [0125] 규소 및 다수의 금속 원소를 포함하는 층에서, 다수의 금속 원소의 예로는 몰리브덴, 지르코늄 및 하프늄이 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 규소 및 다수의 금속 원소를 포함하는 바람직한 층에서, 다수의 금속 원소는 제1 금속 성분(M1) 및 제2 금속 성분(M2)을 포함하며, 제1 금속 성분은 몰리브덴이고, 제2 금속 성분은 지르코늄 또는 하프늄 또는 둘 다로 구성된다. 예시적으로, 규소 및 다수의 금속 원소를 포함하는 바람직한 층은 금속 원소로서 2 개의 원소 Mo 및 Zr을 함유하는 층; 2 개의 원소 Mo 및 Hf를 함유하는 층; 및 3 개의 원소 Mo, Zr 및 Hf를 함유하는 층을 포함한다.
- [0126] 규소 및 다수의 금속 원소를 포함하고, 규소 함량이 규소 및 금속 원소의 총합을 기준으로 90 원자% 이상인 층에서, 제2 금속 성분에 대한 제1 금속 성분의 원자비[M1/M2]는 5 이하가 바람직하다. 제2 금속 성분에 대한 제1 금속 성분의 원자비가 5 이상인 경우, 층은 화학액, 특히 알칼리성 세정액, 예컨대 수산화암모늄/과산화수소/탈이온수 믹스(APM)에 덜 내성이 될 수 있다.
- [0127] 규소 및 다수의 금속 원소를 포함하고, 규소 함량이 규소 및 금속 원소의 총합을 기준으로 90 원자% 이상이고, 다수의 금속 원소가 제1 및 제2 금속 성분을 포함하는 층에서, 규소 및 제1 및 제2 금속 성분의 바람직한 함량은 규소 및 제1 및 제2 금속 성분의 총합[Si+M1+M2]을 기준으로 규소 함량이 90 내지 99 원자%이고, 제1 금속 성분이 8.3 원자%이며, 제2 금속 성분의 함량이 1.5 원자%이다.
- [0128] 규소 및 다수의 금속 원소를 포함하고, 규소 함량이 규소 및 금속 원소의 총합을 기준으로 95 원자% 이상이고, 다수의 금속 원소가 제1 및 제2 금속 성분을 포함하는 층에서, 제2 금속 성분에 대한 제1 금속 성분의 원자비[M1/M2]는 6 이하가 바람직하다. 제2 금속 성분에 대한 제1 금속 성분의 원자비가 6 이상인 경우, 층은 화학액, 특히 알칼리성 세정액, 예컨대 APM에 덜 내성이 될 수 있다.
- [0129] 규소의 함량이 규소 및 금속 원소의 총합을 기준으로 95 원자% 이상인 경우, 규소 및 제1 및 제2 금속 성분의 바람직한 함량은 규소 및 제1 및 제2 금속 성분의 총합[Si+M1+M2]을 기준으로 규소 함량이 95 내지 99 원자%이고, 제1 금속 성분의 함량이 4.3 원자% 이하이며, 제2 금속 성분의 함량이 0.15 원자% 이상이다. 규소 및 제1 및 제2 금속 성분의 총합은 100 원자%이다.
- [0130] 바람직하게는, 규소 및 다수의 금속 원소를 포함하는 층은 구성 원소로서 수소, 산소, 질소, 탄소 및 할로젠으

로 구성된 군 중에서 선택되는 1 이상의 경질 원소, 보다 바람직하게는 산소 또는 질소 또는 둘 다를 더 포함할 수 있다. 규소 및 다수의 금속 원소를 함유하는 화합물, 예를 들면 산화물, 예컨대 MoZrSiO (금속 원소가 Mo 및 Zr인 경우) 또는 MoHfSiO (금속 원소가 Mo 및 Hf인 경우); 질화물, 예컨대 MoZrSiN (금속 원소가 Mo 및 Zr인 경우); 및 산화질화물, 예컨대 MoZrSiON (금속 원소가 Mo 및 Zr인 경우) 또는 MoHfSiON (금속 원소가 Mo 및 Hf인 경우)을 예로 들 수 있다.

- [0131] 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 다층으로 구성되고, 각각의 층이 규소 및 제1 및 제2 금속 원소 성분(M1 및 M2)을 포함하는 제2 구체예에서, 층은 규소에 대한 제1 및 제2 금속 성분의 합인 원자비 $[(M1+M2)/Si]$ 가 기판 측에서 원단 측으로 감소되도록 적층되는 것이 바람직하다. 각각의 층이 산소 또는 질소 또는 둘 다의 경질 원소 성분(L)을 더 포함하는 경우, 층은 규소, 제1 및 제2 금속 성분 및 경질 원소 성분의 합에 대한 경질 원소 성분의 원자비 $[L/(Si+M1+M2+L)]$ 가 기판 측에서 원단 측으로 증가하도록 적층되는 것이 바람직하다.
- [0132] 일반적으로, 하프톤형 위상 쉬프트 필름 내 결함을 검사하기 위한 시스템은 리소그래피에 사용되는 노광보다 더 긴 파장을 갖는 광을 사용한다. 종종, 필름은 검사 파장에서 더 높은 투과율을 가진다. 특히, 노광이 F2 레이저(157 nm)의 경우에서와 같이 단파장을 갖는 경우, 거기에 채택되는 하프톤형 위상 쉬프트 필름은 거사 파장, 예를 들면 약 257 nm의 파장에서 너무 높은 투과율을 가져서 검사를 억제한다. 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 전술한 바와 같이 구성된 다층으로 구성된 경우, 원단 측 상의 층에 의해 반사되는 광은 기판 측 상의 층에 의해 반사되는 광을 간섭하여 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 검사에 사용되는 검사 파장, 예를 들면 약 257 nm의 파장에서 투과율을 감소시킨다. 그 다음, 석영에 대한 별도의 콘트라스트는 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 검사가 촉진되도록 용이하게 설정된다. 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 저 투과율을 나타내는 파장은 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 조성 및 두께를 적당히 조절함으로써 선택될 수 있다.
- [0133] 또한, 소정의 위상차 및 투과율을 제공하기에 필요한 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 두께가 감소되기 때문에, 건조 에칭의 치수 정확도가 개선된다. 이는 위상차가 간섭에 의해서도 영향을 받기 때문이다. 제2 구체예는 간섭의 영향을 감소시키는 데 효과적이고, 따라서 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 감소된 치수로 설계할 수 있다. 또한, 고 전도성을 가진 층은 기판 측에 적층되어 유전 단락 및 라인 폭 측정을 위한 SEM 내 전하 축적의 위험을 최소화한다. SEM에 의한 라인 폭 측정시 양호한 콘트라스트 및 패턴 복구의 용이성을 비롯한 이점이 있다.
- [0134] 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 다층으로 구성된 경우, 검사 적합성의 관점에서 각각의 층의 소멸 계수가 기판 측에서 원단 측으로 감소되도록 층을 적층하는 것이 바람직하다.
- [0135] 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 층 두께는 특별히 한정되는 것은 아니다. 특히, 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 다층, 차광층 및 투명층으로 구성된 경우, 차광층은 두께가 1 내지 30 nm인 것이 바람직하고, 5 내지 20 nm인 것이 보다 바람직하며, 투명층은 두께가 50 내지 120 nm인 것이 바람직하고, 40 내지 70 nm인 것이 보다 바람직하다. 전체 하프톤형 위상 쉬프트 필름은 두께가 약 70 내지 150 nm, 특히 약 70 내지 90 nm이다.
- [0136] 그러한 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 하프톤형 위상 쉬프트 필름은 필름이 단층으로 구성된 경우 그 단층의 조성에 따라서, 그리고 필름이 다층으로 구성된 경우, 각각의 조성에 따라서 임의의 금속 표적, 규소 표적 및 금속 및 규소 함유 표적을 선택하고, 비활성 가스, 예컨대 헬륨, 네온 또는 아르곤 가스를 챔버에 공급하며, 표적을 스퍼터링함으로써 침착될 수 있다.
- [0137] 다수의 금속 원소가 몰리브덴 및 지르코늄인 예에서, 순수 몰리브덴 표적, 순수 지르코늄 표적, 순수 규소 표적, 몰리브덴 및 지르코늄의 소결 표적, 몰리브덴 및 규소의 소결 표적, 지르코늄 및 규소의 소결 표적 및 몰리브덴, 지르코늄 및 규소의 소결 표적을 선택한다. 표적은 그로부터 침착된 층이 Si, Mo 및 Zr을 소정 비율로 함유하도록 배합된다.
- [0138] 다수의 금속 원소가 몰리브덴 및 하프늄인 다른 예에서, 순수 몰리브덴 표적, 순수 하프늄 표적, 순수 규소 표적, 몰리브덴 및 하프늄의 소결 표적, 몰리브덴 및 규소의 소결 표적, 하프늄 및 규소의 소결 표적 및 몰리브덴, 하프늄 및 규소의 소결 표적을 선택한다. 표적은 그로부터 침착되는 층이 Si, Mo 및 Hf를 소정 비율로 함유하도록 침착된다.
- [0139] 다수의 금속 원소가 Mo, Zr 및 Hf인 또 다른 예에서, 금속이 Mo 및 Zr인 예와 금속이 Mo 및 Hf인 다른 예에 대한 전술한 표적 중에서 선택된다. 표적은 그로부터 침착되는 층이 Si, Mo, Zr 및 Hf를 소정 비율로 함유하도록 침착된다.
- [0140] 스퍼터링은 사의 표적 중에서 1 이상을 선택함으로써 수행될 수 있다. 1 이상의 표적을 사용하는 경우, 공정은

공스퍼터링으로 알려진 다중 동시 스퍼터링이다.

- [0141] 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 층이 규소 및 다수의 금속 원소, 예컨대 산화물, 질화물 또는 산화질화물을 포함하는 화합물로 형성되는 경우, 비활성 가스 및 반응성 가스, 예컨대 산소 함유 가스 또는 질소 함유 가스, 통상적으로 질소, 산소 또는 산화질소 가스의 혼합물을 사용하여 반응성 스퍼터링에 의해 침착될 수 있다.
- [0142] MoZrSiON을 침착하고자 하는 예에서, 반응성 스퍼터링은 몰리브덴, 지르코늄 및 규소로 구성된 표적 또는 몰리브덴 및 규소로 구성된 표적 및 지르코늄 및 규소로 구성된 표적, 그리고 임의로 순수 규소 표적을 사용하고, 비활성 가스로서 아르곤 가스를 반응성 가스로서 질소 가스 및 산소 가스를 혼합함으로써 수행된다.
- [0143] 스퍼터링 기술은 특별히 한정되는 것은 아니지만, DC 스퍼터링이 통용된다.
- [0144] 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 조성, 즉 하프톤형 쉬프트 필름이 단층으로 구성된 경우, 그 단층의 조성, 그리고 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 다층으로 구성된 경우, 각각의 층의 조성은 표적 또는 표적들, 즉 규소 및 다수의 금속 원소로부터 유래하는 성분을 함유한다. 각각의 성분의 함량은 복수 원소를 함유하는 표적의 조성을 변경하거나, 다수의 표적에 적용되는 전력을 사용하는 경우 이를 제어함으로써 조정할 수 있다. 각각의 표적에 인가되는 동력은 약 100 내지 1,000 와트가 바람직하고, 약 200 내지 900 와트가 보다 바람직하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0145] 반응성 가스, 통상적으로 경질 원소 성분, 예컨대 산소 또는 질소로부터 유래하는 성분의 함량은 스퍼터링 챔버에 공급되는 반응성 가스(예컨대, 산소 또는 질소 함유 가스)의 양 및 임의로 공급되는 비활성 가스의 양을 적절히 조절함으로써 조정할 수 있다.
- [0146] 일반적으로, 표면 상의 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 공기 중에 산화되기 때문에, 이는 그 조성 및 두께가 경시적으로 변하고, 따라서 그 위상차 및 투과율이 변한다. 하프톤형 위상 쉬프트 필름이, 정상 환경에서 산화가 더 이상 진행되지 않는 정도로 미리 산화된 경우, 위상차 및 투과율에 대한 공기 중의 산화 영향은 피한다. 구체적으로, 하프톤형 위상 쉬프트 필름은 산소 함유 분위기, 통상적으로 공기 중에서 가열되어 표면(최외부 층의 표면) 상에 열 산화된 박필름을 형성한다. 오븐 가열, 램프 소둔 및 레이저 가열을 가열 수단으로 사용할 때 동일한 결과가 얻어진다.
- [0147] 위상 쉬프트 마스크는 상기 제조된 바와 같은 제2 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크 상에 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 패턴 성형함으로써 제조된다. 보다 구체적으로, 도 13에 도시된 위상 쉬프트 마스크 블랭크 상에 하프톤형 위상 쉬프트 필름(52)(기판 상에 제1 및 제2 층(521 및 522)이 순서대로 적층됨)을 패턴 성형함으로써 도 14에 도시된 바와 같은 위상 쉬프트 마스크가 제조된다. 위상 쉬프트 마스크는 그 사이에 패턴 성형된 반투명 영역(52a) 및 반투명 영역(51a)을 포함한다.
- [0148] 도 14에 도시된 구조의 위상 쉬프트 마스크는 도 15에 도시된 바와 같은 고정에 의해 제조될 수 있다. 하프톤형 위상 쉬프트 필름(52)(순서대로 제1 및 제2 층(521 및 522)으로 구성됨)을 진술한 공정에 의해 투명 기관(51) 상에 형성한 후, 레지스트 필름(53)을 필름(52)에 코팅한다(도 15a). 레지스트 필름(53)은 전자 빔 노출 및 현상을 포함하는 리소그래피에 의해 패턴 성형한 후(도 15b), 위상 쉬프트 필름(52)을 건조 에칭하고(도 15c), 이어서 레지스트 필름(53)을 스트립핑한다(도 15d). 이 공정에서, 레지스트 필름의 도포, 패턴 성형(노광 및 현상), 에칭 및 레지스트 필름의 제거는 공지 방법에 의해 수행할 수 있다.
- [0149] 제2 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크 상에 형성된 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 건조 에칭에 대하여, 플루오르계 가스, 예컨대 플루오로카본, 예를 들면 C₂F₆, CF₄, C₃F₈ 또는 SF₆으로 에칭하거나 염소계 가스, 예컨대 Cl₂로 에칭할 수 있다. 플루오르계 가스 에칭이 고 에칭 속도 때문에 유리하다.
- [0150] **제3 구체예**
- [0151] 제3 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크는 노광에 투명한 기관, 소정 위상차 및 투과율을 가진, 그 위에 형성된 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 포함한다. 하프톤형 위상 필름은 투과율을 주로 조절하기 위한 1 이상의 차광층, 바람직하게는 1 개의 차광층 및 위상차를 주로 조절하기 위한 1 이상의 투명층, 바람직하게는 1 개의 투명층을 교호 형태로 포함하는 다층 구조를 가지며, 최외부 표면층이 투명층이다. 차광층, 바람직하게는 차광층 및 투명층은 구성 원소로서 규소, 몰리브덴의 제1 금속 성분 및 지르코늄 또는 하프늄 또는 둘 다의 제2 금속 성분을 포함한다.
- [0152] 보다 구체적으로, 제3 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크는 노광, 특히 단파장, 예컨대 F₂ 레이저

(157 nm)의 노광에 투명한 석영(합성 석영)의 기관을 포함한다. 주로 투과율을 조절하기 위한 1 이상의 차광층 및 주로 위상차를 조절하기 위한 1 이상의 투명층을 포함하는 다층을 가진 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 기관 상에 형성된다.

- [0153] 제3 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 통례로서, 2 층, 1 개의 차광층 및 1 개의 투명층으로 구성된 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 포함하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크가 도 16에 도시되어 있다. 투명 기관(61) 상에서, 제1 층(621) 및 제2 층(622)이 적층되어 하프톤형 위상 쉬프트 필름(62)을 형성한다.
- [0154] 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 제3 구체예에서 차광층 및 투명층으로 구성된 경우, 각각의 층은 위상차 조절 기능 및 투과율 조절 기능을 갖는 것이 바람직하다. 각각의 층의 위상차 및 투과율은 전체 하프톤형 위상 쉬프트 필름(하프톤형 위상 쉬프트 필름의 모든 층)이 소정치의 위상차 및 투과율을 가질 수 있도록 조절된다. 차광층 및 투명층은 투과율이 다르다. 통상적으로, 투명층은 차광층보다 투과율이 더 높다.
- [0155] 제 3 구체예에서, 차광층, 바람직하게는 차광층 및 투명층은 구성 원소로서 규소, 몰리브덴의 제1 금속 성분, 지르코늄 또는 hafnium 또는 둘 다의 제2 금속 성분을 포함한다. 규소 및 제1 및 제2 금속 성분을 포함하는 층에서, 규소 함량은 규소 및 제1 및 제2 금속 원소의 총합을 기준으로 90 원자% 이상, 바람직하게는 95 원자% 이상이다. 규소 함량의 상한은 99 원자% 이하가 바람직하다.
- [0156] 규소 함량이 90 원자% 미만인 경우, 하프톤형 위상 쉬프트 필름은 저에칭 속도, 특히 플루오르계 가스를 사용한 에칭 속도가 낮을 수 있고, 가공성이 낮아진다. 반대로, 금속 성분의 최소 함량에 해당하는, 규소 함량이 99 원자% 이상인 경우, 규소 및 금속 원소를 포함하는 층, 따라서 그 층을 포함하는 전체 하프톤형 위상 쉬프트 필름은 전기전도도가 낮고, 시트 저항이 증가될 수 있어서, 유전 단락을 초래하거나, 또는 라인폭 측정을 위한 SEM에 전하 축적을 유발할 수 있다.
- [0157] 제2 구체예에서, 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 구성하는 층은 시트 저항이 1×10^{12} 옴⁻²인 것이 바람직하다.
- [0158] 에칭 속도의 관점으로부터, 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 층은 각각의 층의 플루오르계 가스를 이용한 에칭 속도가 기관 측에서 원단 측으로 증가하고, 각각의 층의 염소계 가스를 이용한 에칭 속도는 기관 측에서 원단 측으로 감소하도록 적층되는 것이 바람직하다.
- [0159] 또한, 전기 전도의 관점으로부터 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 층은 각각의 층의 전도도가 기관 측에서 원단 측으로 감소할 수 있도록 적층되는 것이 바람직하다.
- [0160] 제3 구체예에서, 차광층 및 바람직하게는 차광층 및 투명층은 규소, 몰리브덴의 제1 금속 성분 및 지르코늄 또는 hafnium 또는 둘 다의 제2 금속 성분을 포함한다. 예시적으로, 규소 및 제1 및 제2 금속 성분을 포함하는 바람직한 층은 금속 원소로서 2 개의 원소 Mo 및 Zr을 함유하는 층, 2 개의 원소 Mo 및 Hf를 함유하는 층 및 3 개의 원소 Mo, Zr 및 Hf를 함유하는 층을 포함한다.
- [0161] 규소 함량이 규소 및 제1 및 제2 금속 성분(M1 및 M2)의 총합을 기준으로 90 원자% 이상인 규소 및 제1 및 제2 금속 성분을 포함하는 층에서, 제2 금속 성분에 대한 제1 금속 성분의 원자비[M1/M2]는 5 이하가 바람직하다. 제2 금속 성분에 대한 제1 금속 성분의 원자비가 5 이상인 경우, 층은 화학액, 특히 알칼리성 세정액, 예컨대 APM에 덜 내성이 될 수 있다.
- [0162] 규소 함량이 규소 및 제1 및 제2 금속 성분의 총합[Si+M1+M2]을 기준으로 90 원자% 이상인 규소 및 제1 및 제2 금속 성분(M1 및 M2)을 포함하는 층에서, 규소 및 제1 및 제2 금속 성분의 바람직한 함량은 규소 및 제1 및 제2 금속 성분의 총합[Si+M1+M2]을 기준으로 규소 함량이 90 내지 99 원자%이고, 제1 금속 성분이 8.3 원자%이며, 제2 금속 성분의 함량이 1.5 원자%이다. 규소 및 제1 및 제2 금속 성분의 총합은 100 원자%이다.
- [0163] 또한, 규소 함량이 규소 및 제1 및 제2 금속 성분의 총합[Si+M1+M2]을 기준으로 95 원자% 이상인 규소 및 제1 및 제2 금속 성분(M1 및 M2)을 포함하는 층에서, 제2 금속 성분에 대한 제1 금속 성분의 원자비[M1/M2]는 6 이하가 바람직하다. 제2 금속 성분에 대한 제1 금속 성분의 원자비가 6 이상인 경우, 층은 화학액, 특히 알칼리성 세정액, 예컨대 APM에 덜 내성이 될 수 있다.
- [0164] 규소의 함량이 규소 및 제1 및 제2 금속 원소의 총합[Si+M1+M2]을 기준으로 95 원자% 이상인 경우, 규소 및 제1 및 제2 금속 성분의 바람직한 함량은 규소 및 제1 및 제2 금속 성분의 총합[Si+M1+M2]을 기준으로 규소 함량이 95 내지 99 원자%이고, 제1 금속 성분의 함량이 4.3 원자% 이하이며, 제2 금속 성분의 함량이 0.15 원자% 이상이다. 규소 및 제1 및 제2 금속 성분의 총합은 100 원자%이다.

- [0165] 바람직하게는, 규소 및 다수의 금속 원소를 포함하는 층은 구성 원소로서 수소, 산소, 질소, 탄소 및 할로젠으로 구성된 군 중에서 선택되는 1 이상의 경질 원소, 보다 바람직하게는 산소 또는 질소 또는 둘 다를 더 포함할 수 있다. 규소 및 다수의 금속 원소를 함유하는 화합물, 예를 들면 산화물, 예컨대 MoZrSiO (금속 원소가 Mo 및 Zr인 경우) 또는 MoHfSiO (금속 원소가 Mo 및 Hf인 경우); 질화물, 예컨대 MoZrSiN (금속 원소가 Mo 및 Zr인 경우); 및 산화질화물, 예컨대 MoZrSiON (금속 원소가 Mo 및 Zr인 경우) 또는 MoHfSiON (금속 원소가 Mo 및 Hf인 경우)을 예로 들 수 있다.
- [0166] 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 다층으로 구성되고, 각각의 층이 규소 및 제1 및 제2 금속 원소 성분(M1 및 M2)을 포함하는 제3 구체예에서, 층은 규소에 대한 제1 및 제2 금속 성분의 합이 원자비 $[(M1+M2)/\text{Si}]$ 가 기관 측에서 원단 측으로 감소되도록 적층되는 것이 바람직하다. 각각의 층이 산소 또는 질소 또는 둘 다의 경질 원소 성분(L)을 더 포함하는 경우, 층은 규소, 제1 및 제2 금속 성분 및 경질 원소 성분의 합에 대한 경질 원소 성분의 원자비 $[L/(\text{Si}+M1+M2+L)]$ 가 기관 측에서 원단 측으로 증가하도록 적층되는 것이 바람직하다.
- [0167] 일반적으로, 하프톤형 위상 쉬프트 필름 내 결함을 검사하기 위한 시스템은 리소그래피에 사용되는 노광보다 더 긴 파장을 갖는 광을 사용한다. 종종, 필름은 검사 파장에서 더 높은 투과율을 가진다. 특히, 노광이 F2 레이저(157 nm)의 경우에서와 같이 단파장을 갖는 경우, 거기에 채택되는 하프톤형 위상 쉬프트 필름은 거사 파장, 예를 들면 약 257 nm의 파장에서 너무 높은 투과율을 가져서 검사를 억제한다. 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 전술한 바와 같이 구성된 다층으로 구성된 경우, 원단 측 상의 층에 의해 반사되는 광은 기관 측 상의 층에 의해 반사되는 광을 간섭하여 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 검사에 사용되는 검사 파장, 예를 들면 약 257 nm의 파장에서 투과율을 감소시킨다. 그 다음, 석영에 대한 별도의 콘트라스트는 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 검사가 촉진 되도록 용이하게 설정된다. 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 저 투과율을 나타내는 파장은 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 조성 및 두께를 적당히 조절함으로써 선택될 수 있다.
- [0168] 또한, 소정의 위상차 및 투과율을 제공하기에 필요한 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 두께가 감소되기 때문에, 건조 에칭의 치수 정확도가 개선된다. 이는 위상차가 간섭에 의해서도 영향을 받기 때문이다. 제2 구체예는 간섭의 영향을 감소시키는 데 효과적이고, 따라서 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 감소된 치수로 설계할 수 있다. 또한, 고 전도성을 가진 층은 기관 측에 적층되어 유전 단락 및 라인 폭 측정을 위한 SEM 내 전하 축적의 위험을 최소화한다. SEM에 의한 라인 폭 측정시 양호한 콘트라스트 및 패턴 복구의 용이성을 비롯한 이점이 있다.
- [0169] 더욱이, 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 다층으로 구성된 경우, 검사 적합성의 관점에서 각각의 층의 소멸 계수가 기관 측에서 원단 측으로 감소되도록 층을 적층하는 것이 바람직하다.
- [0170] 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 층 두께는 특별히 한정되는 것은 아니다. 특히, 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 다층, 차광층 및 투명층으로 구성된 경우, 차광층은 두께가 1 내지 30 nm인 것이 바람직하고, 5 내지 20 nm인 것이 보다 바람직하며, 투명층은 두께가 50 내지 120 nm인 것이 바람직하고, 40 내지 70 nm인 것이 보다 바람직하다. 전체 하프톤형 위상 쉬프트 필름은 두께가 약 70 내지 150 nm, 특히 약 70 내지 90 nm이다.
- [0171] 그러한 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 하프톤형 위상 쉬프트 필름은 필름이 단층으로 구성된 경우 그 단층의 조성에 따라서, 그리고 필름이 다층으로 구성된 경우, 각각의 조성에 따라서 임의의 금속 표적, 규소 표적 및 금속 및 규소 함유 표적을 선택하고, 비활성 가스, 예컨대 헬륨, 네온 또는 아르곤 가스를 챔버에 공급하며, 표적을 스퍼터링함으로써 침착될 수 있다.
- [0172] 다수의 금속 원소가 몰리브덴 및 지르코늄인 예에서, 순수 몰리브덴 표적, 순수 지르코늄 표적, 순수 규소 표적, 몰리브덴 및 지르코늄의 소결 표적, 몰리브덴 및 규소의 소결 표적, 지르코늄 및 규소의 소결 표적 및 몰리브덴, 지르코늄 및 규소의 소결 표적을 선택한다. 표적은 그로부터 침착된 층이 Si, Mo 및 Zr을 소정 비율로 함유하도록 배합된다.
- [0173] 다수의 금속 원소가 몰리브덴 및 하프늄인 다른 예에서, 순수 몰리브덴 표적, 순수 하프늄 표적, 순수 규소 표적, 몰리브덴 및 하프늄의 소결 표적, 몰리브덴 및 규소의 소결 표적, 하프늄 및 규소의 소결 표적 및 몰리브덴, 하프늄 및 규소의 소결 표적을 선택한다. 표적은 그로부터 침착되는 층이 Si, Mo 및 Hf를 소정 비율로 함유하도록 침착된다.
- [0174] 다수의 금속 원소가 Mo, Zr 및 Hf인 또 다른 예에서, 금속이 Mo 및 Zr인 예와 금속이 Mo 및 Hf인 다른 예에 대한 전술한 표적 중에서 선택된다. 표적은 그로부터 침착되는 층이 Si, Mo, Zr 및 Hf를 소정 비율로 함유하도록 침착된다.

- [0175] 스퍼터링은 사의 표적 중에서 1 이상을 선택함으로써 수행될 수 있다. 1 이상의 표적을 사용하는 경우, 공정은 공스퍼터링으로 알려진 다중 동시 스퍼터링이다.
- [0176] 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 층이 규소 및 다수의 금속 원소, 예컨대 산화물, 질화물 또는 산화질화물을 포함하는 화합물로 형성되는 경우, 비활성 가스 및 반응성 가스, 예컨대 산소 함유 가스 또는 질소 함유 가스, 통상적으로 질소, 산소 또는 산화질소 가스의 혼합물을 사용하여 반응성 스퍼터링에 의해 침착될 수 있다.
- [0177] MoZrSiON을 침착하고자 하는 예에서, 반응성 스퍼터링은 몰리브덴, 지르코늄 및 규소로 구성된 표적 또는 몰리브덴 및 규소로 구성된 표적 및 지르코늄 및 규소로 구성된 표적, 그리고 임의로 순수 규소 표적을 사용하고, 비활성 가스로서 아르곤 가스를 반응성 가스로서 질소 가스 및 산소 가스를 혼합함으로써 수행된다.
- [0178] 스퍼터링 기술은 특별히 한정되는 것은 아니지만, DC 스퍼터링이 통용된다.
- [0179] 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 조성, 즉 하프톤형 쉬프트 필름이 단층으로 구성된 경우, 그 단층의 조성, 그리고 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 다층으로 구성된 경우, 각각의 층의 조성은 표적 또는 표적들, 즉 규소 및 다수의 금속 원소로부터 유래하는 성분을 함유한다. 각각의 성분의 함량은 복수 원소를 함유하는 표적의 조성을 변경하거나, 다수의 표적에 적용되는 전력을 사용하는 경우 이를 제어함으로써 조정할 수 있다. 각각의 표적에 인가되는 동력은 약 100 내지 1,000 와트가 바람직하고, 약 200 내지 900 와트가 보다 바람직하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0180] 반응성 가스, 통상적으로 경질 원소 성분, 예컨대 산소 또는 질소로부터 유래하는 성분의 함량은 스퍼터링 챔버에 공급되는 반응성 가스(예컨대, 산소 또는 질소 함유 가스)의 양 및 임의로 공급되는 비활성 가스의 양을 적절히 조절함으로써 조정할 수 있다.
- [0181] 일반적으로, 표면 상의 하프톤형 위상 쉬프트 필름이 공기 중에 산화되기 때문에, 이는 그 조성 및 두께가 경시적으로 변하고, 따라서 그 위상차 및 투과율이 변한다. 하프톤형 위상 쉬프트 필름이, 정상 환경에서 산화가 더 이상 진행되지 않는 정도로 미리 산화된 경우, 위상차 및 투과율에 대한 공기 중의 산화 영향은 피한다. 구체적으로, 하프톤형 위상 쉬프트 필름은 산소 함유 분위기, 통상적으로 공기 중에서 가열되어 표면(최외부 층의 표면) 상에 열 산화된 박필름을 형성한다. 오븐 가열, 램프 소둔 및 레이저 가열을 가열 수단으로 사용할 때 동일한 결과가 얻어진다.
- [0182] 위상 쉬프트 마스크는 상기 제조된 바와 같은 제2 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크 상에 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 패턴 성형함으로써 제조된다. 보다 구체적으로, 도 16에 도시된 위상 쉬프트 마스크 블랭크 상에 하프톤형 위상 쉬프트 필름(62)(기관 상에 차광층(621) 및 투명층(622)이 순서대로 적층됨)을 패턴 성형함으로써 도 17에 도시된 바와 같은 위상 쉬프트 마스크가 제조된다. 위상 쉬프트 마스크는 그 사이에 패턴 성형된 반투명 영역(62a) 및 반투명 영역(61a)을 포함한다.
- [0183] 도 17에 도시된 구조의 위상 쉬프트 마스크는 도 18에 도시된 바와 같은 고정에 의해 제조될 수 있다. 하프톤형 위상 쉬프트 필름(62)(순서대로 차광층(621) 및 투명층(622)으로 구성됨)을 전술한 공정에 의해 투명 기관(61) 상에 형성한 후, 레지스트 필름(63)을 필름(62)에 코팅한다(도 18a). 레지스트 필름(63)은 전자 빔 노출 및 현상을 포함하는 리소그래피에 의해 패턴 성형한 후(도 18b), 위상 쉬프트 필름(62)을 건조 에칭하고(도 18c), 이어서 레지스트 필름(63)을 스트립핑한다(도 18d). 이 공정에서, 레지스트 필름의 도포, 패턴 성형(노광 및 현상), 에칭 및 레지스트 필름의 제거는 공지 방법에 의해 수행할 수 있다.
- [0184] 제3 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크 상에 형성된 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 건조 에칭에 대하여, 플루오르계 가스, 예컨대 플루오로카본, 예를 들면 C₂F₆, CF₄, C₃F₈ 또는 SF₆으로 에칭하거나 염소계 가스, 예컨대 Cl₂로 에칭할 수 있다. 플루오르계 가스 에칭이 고 에칭 속도 때문에 유리하다.
- [0185] 제2 및 제3 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크는 반도체 집적 회로의 제조에 수반되는 포토레지스트의 결상 방식 노광에 유리하게 사용된다. 제2 및 제3 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크 및 하프톤형 위상 쉬프트 마스크가 작동 가능한 노광 파장은 특별히 한정되는 것은 아니다. 임의의 노광 파장, 예컨대 KrF 엑시머 레이저(248 nm), ArF 엑시머 레이저(193 nm) 및 F₂ 레이저(157 nm)가 적용 가능하다. 특히, F₂ 레이저(157 nm)를 노광 파장으로 사용하여 사용할 경우, 제2 및 제3 구체예의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크 및 하프톤형 위상 쉬프트 마스크(하프톤형 위상 쉬프트 필름)은 요구 특성을 완전히 충족시킨다.
- [0186] 실시예

- [0187] 실시예 및 비교예는 본 발명을 예시하기 위해 하기 제공되며, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [0188] 가스의 유속($\text{cm}^3/\text{분}$)은 0°C 및 1013 hPa(1 기압)에서 표준화하였다.
- [0189] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2는 본 발명의 제1 구체예에 관한 것이다.
- [0190] **실시예 1**
- [0191] 도 5에 도시된 구조의 다층 위상 쉬프트 필름을 제조하였다. 다층 위상 쉬프트 필름의 침착을 위하여 챔버 내에 2 개의 표적을 포함하는 DC 스퍼터링 시스템을 사용하였다.
- [0192] 먼저, 흡광 필름(8a)을 석영 기판에 침착시켰다. 사용된 표적은 몰리브덴 및 지르코늄 표적이었다. 아르곤을 스퍼터링 가스로서 $30 \text{ cm}^3/\text{분}$ 의 유속으로 챔버에 공급하였다. 가스 공급 중에, 0.15 Pa 의 가스압을 스퍼터링 챔버에 설정하였다. 공스퍼터링 및 기판을 30 rpm 으로 회전시키기 위하여 몰리브덴 표적에 $1,000 \text{ W}$ 의 방전 동력을 인가하고, 지르코늄 표적에 $1,000 \text{ W}$ 의 동력을 인가함으로써 금속 필름 Mo_{20}Zr 을 기판에 15 \AA 의 두께로 침착시켰다.
- [0193] 이어서, 흡광 필름(8b)을 침착시켰다. 아르곤을 $30 \text{ cm}^3/\text{분}$ 의 유속으로 공급하여 0.15 Pa 의 가스압을 스퍼터링 챔버에 설정하였다. 공스퍼터링 및 기판을 30 rpm 으로 회전시키기 위하여 몰리브덴 표적에 $1,000 \text{ W}$ 의 동력을 인가하고, 지르코늄 표적에 $1,000 \text{ W}$ 의 동력을 인가함으로써 금속 필름 MoZr_{20} 을 기판에 15 \AA 의 두께로 침착시켰다.
- [0194] 그 다음, 위상 쉬프트 필름(9)을 침착시켰다. MoSi_2 표적 및 Si 표적을 함유하는 다른 스퍼터링 챔버에, 상기와 같이 침착된 흡광 필름을 가진 기판을 배치하였다. Ar $5 \text{ cm}^3/\text{분}$, N_2 $50 \text{ cm}^3/\text{분}$ 및 O_2 $1 \text{ cm}^3/\text{분}$ 의 가스 혼합물을 스퍼터링 가스로서 공급하였다. 0.1 Pa 의 가스압을 스퍼터링 챔버에 설정하였다. 200 W 의 스퍼터링 동력을 MoSi_2 표적에 인가하고, $1,000 \text{ W}$ 의 동력을 Si 표적에 인가하였다. 이러한 조건 하에서, 몰리브덴 및 규소를 함유하는 물질, 즉 포화 금속 화합물 MoSiON 을 약 800 \AA 의 두께로 침착시켰다. 나머지 침착 조건은 흡광 필름(8a)에 사용된 바와 동일하다. 위상 쉬프트 필름(9)의 두께를 미세하게 조정하여 다층 위상 쉬프트 필름의 위상차가 $193 \text{ nm}(\text{ArF})$ 에서 180° 가 되게 하였다.
- [0195] 다층 위상 쉬프트 필름을 조사하였다.
- [0196] **2 단계 예칭**
- [0197] i 선 레지스트를 위상 쉬프트 마스크 블랭크에 코팅하고, 결상 방식으로 노광하였으며, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하였다. 패턴 성형된 레지스트를 통하여 위상 쉬프트 필름(9)을 공정 가스로서 CF_4 로 건조 예칭하였다. 예칭하고자 하는 위상 쉬프트 필름(9)의 반사율 변화를 모니터링하면서, 위상 쉬프트 필름(9)의 예칭 종결을 반사율 변화의 거동으로부터 예측하였다. 그 다음, 흡광 필름(8b 및 8a)의 예칭을 공정 가스로서 Cl_2 로 건조 예칭함으로써 수행하였다. 예칭의 종결은 흡광 필름(8a)이 소비되어 하도 석영 기판을 노출시킬 때였다. 흡광 필름(8a)의 예칭 종결은 상기와 같이 반사율 변화를 모니터링함으로써 결정하였다. 건조 예칭 후, 잔류 레지스트를 제거하였다. 생성된 위상 쉬프트 마스크는 위상차 면내 분포가 $181.0 \pm 0.62 \text{ deg}$ 로 측정되었다. 이 결과는 전체 표면에 친 균일한 패턴 성형을 입증한다.
- [0198] **실시예 2**
- [0199] 도 6에 도시된 구조의 다층 위상 쉬프트 필름을 제조하였다. 다층 위상 쉬프트 필름의 침착을 위하여 챔버 내에 2 개의 표적을 포함하는 DC 스퍼터링 시스템을 사용하였다.
- [0200] 먼저, 흡광 필름(8a)을 석영 기판에 침착시켰다. 사용된 표적은 몰리브덴 및 지르코늄 표적이었다. 아르곤을 스퍼터링 가스로서 $30 \text{ cm}^3/\text{분}$ 의 유속으로 챔버에 공급하였다. 가스 공급 중에, 0.15 Pa 의 가스압을 스퍼터링 챔버에 설정하였다. 공스퍼터링 및 기판을 30 rpm 으로 회전시키기 위하여 몰리브덴 표적에 $1,000 \text{ W}$ 의 방전 동력을 인가하고, 지르코늄 표적에 50 W 의 동력을 인가함으로써 금속 필름 Mo_{20}Zr 을 기판에 10 \AA 의 두께로 침착시켰다. 이어서, 흡광 필름(8b)을 침착시켰다. 아르곤을 $30 \text{ cm}^3/\text{분}$ 의 유속으로 공급하여 0.15 Pa 의 가스압을 스퍼터링 챔버에 설정하였다. 공스퍼터링 및 기판을 30 rpm 으로 회전시키기 위하여 몰리브덴 표적에 50 W 의 동력을 인가하고, 지르코늄 표적에 $1,000 \text{ W}$ 의 동력을 인가함으로써 금속 필름 MoZr_{20} 을 기판에 10 \AA 의 두께로 침착시켰다.
- [0201] 그 다음, 위상 쉬프트 필름(9)을 침착시켰다. MoSi_2 표적 및 Si 표적을 함유하는 다른 스퍼터링 챔버에, 상기와

같이 침착된 흡광 필름을 가진 기판을 배치하였다. Ar 5 cm³/분, N₂ 50 cm³/분 및 O₂ 1 cm³/분의 가스 혼합물을 스퍼터링 가스로서 공급하였다. 0.1 Pa의 가스압을 스퍼터링 챔버에 설정하였다. 200 W의 스퍼터링 동력을 MoSi₂ 표적에 인가하고, 1,000 W의 동력을 Si 표적에 인가하였다. 몰리브덴 및 규소를 함유하는 물질, 즉 포화 금속 화합물 MoSiON을 약 400 Å의 두께로 침착시켰다. 나머지 침착 조건은 흡광 필름(8a)에 사용된 바와 동일하다.

[0202] 그 다음, 흡광 기능을 가진 중간 금속층(제2 흡광 필름)(10)을 침착시켰다. 위상 쉬프트 필름(9)에 사용된 바와 동일한 침착 챔버에, 아르곤을 스퍼터링 가스로서 30 cm³/분의 유속으로 챔버에 공급하여 0.15 Pa의 가스압을 챔버에 설정하였다. MoSi₂ 표적에 2,000 W의 동력을 인가하고, Si 표적에 1,000 W의 동력을 인가함으로써 몰리브덴 실리사이드 필름을 20 Å의 두께로 침착시켰다. 나머지 침착 조건은 흡광 필름(8a)에 사용된 바와 동일하다.

[0203] 그 다음, 위상 쉬프트 필름(9)을 다시 침착시켰다. 상기와 동일한 스퍼터링 챔버에, Ar 5 cm³/분, N₂ 50 cm³/분 및 O₂ 1 cm³/분의 가스 혼합물을 스퍼터링 가스로서 공급하여 0.1 Pa의 가스압을 챔버에 설정하였다. 200 W의 스퍼터링 동력을 MoSi₂ 표적에 인가하고, 1,000 W의 동력을 Si 표적에 인가하였다. 몰리브덴 및 규소를 함유하는 물질, 즉 포화 금속 화합물 MoSiON을 약 400 Å의 두께로 침착시켰다. 나머지 침착 조건은 흡광 필름(8a)에 사용된 바와 동일하다. 위상 쉬프트 필름(9)의 두께를 미세하게 조정하여 다층 위상 쉬프트 필름의 위상차가 193 nm(ArF)에서 180°가 되게 하였다.

[0204] 다층 위상 쉬프트 필름을 조사하였다.

[0205] **2 단계 예칭**

[0206] i 선 레지스트를 위상 쉬프트 마스크 블랭크에 코팅하고, 결상 방식으로 노광하였으며, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하였다. 패턴 성형된 레지스트를 통하여 위상 쉬프트 필름(9)을 공정 가스로서 CF₄로 건조 예칭하였다. 예칭하고자 하는 위상 쉬프트 필름(9)의 반사율 변화를 모니터링하면서, 위상 쉬프트 필름(9)의 예칭 종결을 반사율 변화의 거동으로부터 예측하였다. 그 다음, 흡광 필름(8b 및 8a)의 예칭을 공정 가스로서 Cl₂로 건조 예칭함으로써 수행하였다. 예칭의 종결은 흡광 필름(8a)이 소비되어 하도 석영 기판을 노출시킬 때였다. 흡광 필름(8a)의 예칭 종결은 상기와 같이 반사율 변화를 모니터링함으로써 결정하였다. 건조 예칭 후, 잔류 레지스트를 제거하였다. 생성된 위상 쉬프트 마스크는 위상차 면내 분포가 180.7 ± 0.48 deg로 측정되었다. 이 결과는 전체 표면에 친 균일한 패턴 성형을 입증한다.

[0207] **실시예 3**

[0208] 도 7에 도시된 구조의 다층 위상 쉬프트 필름을 제조하였다. 다층 위상 쉬프트 필름의 침착을 위하여 챔버 내에 2 개의 표적을 포함하는 DC 스퍼터링 시스템을 사용하였다.

[0209] 먼저, 흡광 필름(8a)을 석영 기판에 침착시켰다. 사용된 표적은 MoSi₉ 및 ZrSi₉ 표적이었다. Ar 및 N₂ 가스를 스퍼터링 가스로서 각각 30 cm³/분 및 5 cm³/분의 유속으로 챔버에 공급하였다. 가스 공급 중에, 0.15 Pa의 가스압을 스퍼터링 챔버에 설정하였다. 공스퍼터링 및 기판을 30 rpm으로 회전시키기 위하여 MoSi₉ 표적에 1,000 W의 방전 동력을 인가하고, ZrSi₉ 표적에 50 W의 동력을 인가함으로써 불포화 금속 화합물 필름 MoZrSiN을 기판에 30 Å의 두께로 침착시켰다. 이어서, 흡광 필름(8b)을 침착시켰다. Ar 및 N₂ 가스를 스퍼터링 가스로서 각각 30 cm³/분 및 5 cm³/분의 유속으로 챔버에 공급하여 0.15 Pa의 가스압이 스퍼터링 챔버에 설정되었다. 공스퍼터링 및 기판을 30 rpm으로 회전시키기 위하여 MoSi₉ 표적에 50 W의 동력을 인가하고, ZrSi₉ 표적에 1,000 W의 동력을 인가함으로써 불포화 금속 화합물 필름 MoZrSiN을 기판에 30 Å의 두께로 침착시켰다.

[0210] 그 다음, 위상 쉬프트 필름(9)을 침착시켰다. 동일한 스퍼터링 챔버에, Ar 5 cm³/분, N₂ 50 cm³/분 및 O₂ 1 cm³/분의 가스 혼합물을 스퍼터링 가스로서 공급하여 0.1 Pa의 가스압을 스퍼터링 챔버에 설정하였다. 1,000 W의 스퍼터링 동력을 MoSi₂ 표적에 인가하고, 200 W의 동력을 ZrSi₉ 표적에 인가하였다. 몰리브덴, 지르코늄 및 규소를 함유하는 물질, 즉 포화 금속 화합물 MoZrSiON을 약 300 Å의 두께로 침착시켰다. 나머지 침착 조건은 흡광 필름(8a)에 사용된 바와 동일하다.

[0211] 그 다음, 흡광 기능을 가진 중간 금속층(제2 흡광 필름)(10)을 침착시켰다. 위상 쉬프트 필름(9)에 사용된 바와 동일한 침착 챔버에, Ar 및 N₂를 스퍼터링 가스로서 각각 30 cm³/분 및 5 cm³/분의 유속으로 챔버에 공급하여

0.15 Pa의 가스압을 챔버에 설정하였다. MoSi₂ 표적에 1,000 W의 동력을 인가하고, ZrSi₉ 표적에 200 W의 동력을 인가함으로써 폴리브덴 실리사이드 필름을 30 Å의 두께로 침착시켰다. 나머지 침착 조건은 흡광 필름(8a)에 사용된 바와 동일하다.

[0212] 그 다음, 위상 쉬프터 필름(9)을 다시 침착시켰다. 상기와 동일한 스퍼터링 챔버에, Ar 5 cm³/분, N₂ 50 cm³/분 및 O₂ 1 cm³/분의 가스 혼합물을 스퍼터링 가스로서 공급하여 0.1 Pa의 가스압을 챔버에 설정하였다. 1,000 W의 스퍼터링 동력을 MoSi₂ 표적에 인가하고, 200 W의 동력을 ZrSi₉ 표적에 인가하였다. 폴리브덴, 지르코늄 및 규소를 함유하는 물질, 즉 포화 금속 화합물 MoZrSiON을 약 300 Å의 두께로 침착시켰다. 나머지 침착 조건은 흡광 필름(8a)에 사용된 바와 동일하다.

[0213] 최종적으로, 내화학성층(11)을 침착시켰다. 상기와 동일한 스퍼터링 챔버에, Ar 5 cm³/분, N₂ 50 cm³/분 및 O₂ 1 cm³/분의 가스 혼합물을 스퍼터링 가스로서 공급하여 0.1 Pa의 가스압을 챔버에 설정하였다. 200 W의 스퍼터링 동력을 MoSi₂ 표적에 인가하고, 1,000 W의 동력을 ZrSi₉ 표적에 인가하였다. 폴리브덴, 지르코늄 및 규소를 함유하는 물질, 즉 포화 금속 화합물 MoZrSiON을 약 100 Å의 두께로 침착시켰다. 위상 쉬프터 필름(9)의 두께를 미세하게 조정하여 다층 위상 쉬프터 필름의 위상차가 193 nm(ArF)에서 180° 가 되게 하였다.

[0214] 다층 위상 쉬프터 필름을 조사하였다.

[0215] **1 단계 예칭**

[0216] i 선 레지스트를 위상 쉬프터 마스크 블랭크에 코팅하고, 결상 방식으로 노광하였으며, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하였다. 패턴 성형된 레지스트를 통하여 다층 위상 쉬프터 필름(2)을 공정 가스로서 CF₄로 건조 예칭하였다. 예칭하고자 하는 위상 쉬프터 필름(2)의 반사율 변화를 모니터링하면서, 위상 쉬프터 필름(2)의 예칭 종결을 반사율 변화의 거동으로부터 예측하였다. 건조 예칭 후, 잔류 레지스트를 제거하였다. 생성된 위상 쉬프터 마스크는 위상차 면내 분포가 181.2 ± 0.72 deg로 측정되었다. 이 결과는 전체 표면에 친 균일한 패턴 성형을 입증한다.

[0217] **비교예 1**

[0218] 도 12에 도시된 구조의 다층 위상 쉬프터 필름을 제조하였다. 다층 위상 쉬프터 필름의 침착을 위하여 챔버 내에 2 개의 표적을 포함하는 DC 스퍼터링 시스템을 사용하였다.

[0219] 먼저, 흡광 필름(8)을 석영 기판에 침착시켰다. 사용된 표적은 폴리브덴 및 지르코늄 표적이었다. 아르곤을 스퍼터링 가스로서 30 cm³/분의 유속으로 챔버에 공급하였다. 가스 공급 중에, 0.15 Pa의 가스압을 스퍼터링 챔버에 설정하였다. 공스퍼터링 및 기판을 30 rpm으로 회전시키기 위하여 폴리브덴 표적에 50 W의 방전 동력을 인가하고, 지르코늄 표적에 1,000 W의 동력을 인가함으로써 금속 필름 MoZr₂₀을 기판에 30 Å의 두께로 침착시켰다.

[0220] 그 다음, 위상 쉬프터 필름(9)을 침착시켰다. MoSi₂ 표적 및 Si 표적을 함유하는 다른 스퍼터링 챔버에, 상기와 같이 침착된 흡광 필름을 가진 기판을 배치하였다. Ar 5 cm³/분, N₂ 50 cm³/분 및 O₂ 1 cm³/분의 가스 혼합물을 스퍼터링 가스로서 공급하였다. 0.1 Pa의 가스압을 스퍼터링 챔버에 설정하였다. 200 W의 스퍼터링 동력을 MoSi₂ 표적에 인가하고, 1,000 W의 동력을 Si 표적에 인가하였다. 이러한 조건 하에서, 폴리브덴 및 규소를 함유하는 물질, 즉 포화 금속 화합물 MoSiON을 약 800 Å의 두께로 침착시켰다. 나머지 침착 조건은 흡광 필름(8)에 사용된 바와 동일하다. 위상 쉬프터 필름(9)의 두께를 미세하게 조정하여 다층 위상 쉬프터 필름의 위상차가 193 nm(ArF)에서 180° 가 되게 하였다.

[0221] 다층 위상 쉬프터 필름을 조사하였다.

[0222] **2 단계 예칭**

[0223] i 선 레지스트를 위상 쉬프터 마스크 블랭크에 코팅하고, 결상 방식으로 노광하였으며, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하였다. 패턴 성형된 레지스트를 통하여 위상 쉬프터 필름(9)을 공정 가스로서 CF₄로 건조 예칭하였다. 예칭하고자 하는 위상 쉬프터 필름(9)의 반사율 변화를 모니터링하면서, 위상 쉬프터 필름(9)의 예칭 종결을 반사율 변화의 거동으로부터 예측하였다. 그 다음, 흡광 필름(8)의 예칭을 공정 가스로서 Cl₂로 건조 예칭함으로써 수행하였다. 예칭의 종결은 흡광 필름(8)이 소비되어 하도 석영 기판을 노출시킬 때였다. 흡광 필름(8)의 예칭

종결은 상기와 같이 반사율 변화를 모니터링함으로써 결정하였다. 건조 에칭 후, 잔류 레지스트를 제거하였다. 생성된 위상 쉬프트 마스크는 위상차 면내 분포가 $182.3 \pm 1.79 \text{ deg}$ 로 측정되었다. 위상차 분포는 늘어났는데, 그 이유는 흡광 필름(8)이 기관에 대한 선택비를 제공하기에 너무 낮은 건조 에칭 속도를 가졌기 때문이다.

[0224] **비교예 2**

[0225] 도 12에 도시된 구조의 다층 위상 쉬프트 필름을 제조하였다. 다층 위상 쉬프트 필름의 침착을 위하여 챔버 내에 2 개의 표적을 포함하는 DC 스퍼터링 시스템을 사용하였다.

[0226] 먼저, 흡광 필름(8)을 석영 기관에 침착시켰다. 사용된 표적은 몰리브덴 및 지르코늄 표적이었다. 아르곤을 스퍼터링 가스로서 30 cm³/분의 유속으로 챔버에 공급하였다. 가스 공급 중에, 0.15 Pa의 가스압을 스퍼터링 챔버에 설정하였다. 공스퍼터링 및 기관을 30 rpm으로 회전시키기 위하여 몰리브덴 표적에 1,000 W의 방전 동력을 인가하고, 지르코늄 표적에 50 W의 동력을 인가함으로써 금속 필름 Mo₂₀Zr을 기관에 30 Å의 두께로 침착시켰다.

[0227] 그 다음, 위상 쉬프트 필름(9)을 침착시켰다. MoSi₂ 표적 및 Si 표적을 함유하는 다른 스퍼터링 챔버에, 상기와 같이 침착된 흡광 필름을 가진 기관을 배치하였다. Ar 5 cm³/분, N₂ 50 cm³/분 및 O₂ 1 cm³/분의 가스 혼합물을 스퍼터링 가스로서 공급하였다. 0.1 Pa의 가스압을 스퍼터링 챔버에 설정하였다. 200 W의 스퍼터링 동력을 MoSi₂ 표적에 인가하고, 1,000 W의 동력을 Si 표적에 인가하였다. 이러한 조건 하에서, 몰리브덴 및 규소를 함유하는 물질, 즉 포화 금속 화합물 MoSiON을 약 800 Å의 두께로 침착시켰다. 나머지 침착 조건은 흡광 필름(8)에 사용된 바와 동일하다. 위상 쉬프트 필름(9)의 두께를 미세하게 조정하여 다층 위상 쉬프트 필름의 위상차가 193 nm(ArF)에서 180° 가 되게 하였다.

[0228] 다층 위상 쉬프트 필름을 조사하였다.

[0229] **1 단계 에칭**

[0230] i 선 레지스트를 위상 쉬프트 마스크 블랭크에 코팅하고, 결상 방식으로 노광하였으며, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하였다. 패턴 성형된 레지스트를 통하여 위상 쉬프트 필름(9)을 공정 가스로서 CF₄로 건조 에칭하였다. 에칭하고자 하는 위상 쉬프트 필름(9)의 반사율 변화를 모니터링하면서, 위상 쉬프트 필름(9)의 에칭 종결을 반사율 변화의 거동으로부터 예측하였다. 건조 에칭 후, 잔류 레지스트를 제거하였다. 생성된 위상 쉬프트 마스크는 위상차 면내 분포가 $182.6 \pm 2.72 \text{ deg}$ 로 측정되었다. 위상차 분포는 늘어났는데, 그 이유는 흡광 필름(8)이 에칭 중지 역할을 하기에 너무 높은 건조 에칭 속도를 가졌기 때문이다.

[0231] 실시예 4 내지 17 및 실험 1 내지 2는 본 발명의 제2 및 제3 구체예에 관한 것이다.

[0232] **실시예 4**

[0233] 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크는 F₂ 레이저 광(파장 157 nm)에 완전히 투명한 6 평방인치의 합성 석영 기관 상에 2 개의 층의 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 침착함으로써 얻었다.

[0234] 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 침착을 위하여 DC 스퍼터링 시스템을 사용하였다. 몰리브덴, 지르코늄 및 규소를 5:1:20의 Mo:Zr:Si 몰비로 함유하는 혼합 표적(Mo₅Zr₁Si₂₀ 표적) 및 규소(Si) 표적을 배치하고, 2원 공스퍼터링을 유도함으로써 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 침착하였다.

[0235] 구체적으로, 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 2 개의 층을 연속적으로 침착시켜서 하기 동력을 Mo₅Zr₁Si₂₀ 및 Si 표적에 인가하면서 차광층(제1 층) 및 투명층(제2 층)이 순서대로 기관에 적층하였다.

[0236] 차광(제1)층

[0237] Mo₅Zr₁Si₂₀ 표적: 200 W

[0238] Si 표적: 800 W

[0239] 투명(제2)층

[0240] Mo₅Zr₁Si₂₀ 표적: 100 W

[0241] Si 표적: 900 W

[0242] 또한, 반응성 가스를 비활성 gas와 함께 챔버에 공급하여 반응성 스퍼터링을 수행하여 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 침착시켰다.

[0243] 차광(제1)층

[0244] Ar = 20.0 SCCM

[0245] N₂ = 10.0 SCCM

[0246] O₂ = 4.0 SCCM

[0247] 투명(제2)층

[0248] Ar = 5.0 SCCM

[0249] N₂ = 10.0 SCCM

[0250] O₂ = 4.0 SCCM

[0251] 차광(제1)층 및 투명(제2)층의 두께는 F₂ 레이저 파장(157 nm)에서 투명(제2)층에 대한 형성하고자 하는 열 산화된 박필름의 영향을 고려하면서 전체 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 투과율이 6%이고, 위상차가 180° 가 되도록 결정하였다. 구체적으로, 차광(제1)층의 두께는 86 Å였고, 투명(제2)층의 두께는 649 Å였으며, 전체 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 두께는 735 Å였다.

[0252] 이와 같이 생성된 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 분석하였다. 분광 투과율 데이터는 도 19 및 표 1에 나타낸다. ESCA에 의한 조성 분석의 결과는 도 20(차광 또는 제1 층), 도 21(투명 또는 제2 층) 및 표 2에 나타낸다. 도 19로부터 알 수 있는 바와 같이, 250 nm 부근의 투과율은 차광(제1)층 및 투명(제2)층으로부터 반사된 광 간의 간섭으로 인하여 낮게 억제된다.

표 1

위상차 (deg)	투과율 (%)				필름 두께 (Å)
	157 nm	193 nm	257 nm	266 nm	
178.3	6.04	26.42	30.94	32.12	735

표 2

	O	N	Mo	Zr	Si
제1 층(원자%)	17.7	17.4	2.9	0.6	61.4
제2 층(원자%)	45.5	16.2	0.4	0.1	37.8

[0255] 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 차광(제1)층 및 투명(제2)층 내 Si, Mo 및 Zr의 조성비를 조성 분석의 결과로부터 산출하였다.

[0256] 차광(제1)층

[0257] Si = 94.6 원자%, Mo = 4.5 원자%, Zr = 0.9 원자%

[0258] (Mo+Zr)/Si = 3.5/61.4 = 0.057

[0259] Mo/Zr = 2.9/0.6 = 4.8

[0260] 투명(제2)층

[0261] Si = 98.7 원자%, Mo = 1.0 원자%, Zr = 0.3 원자%

[0262] (Mo+Zr)/Si = 0.5/37.8 = 0.013

[0263] $Mo/Zr = 0.4/0.1 = 4.0$

[0264] 차광(제1)층 및 투명(제2)층 내 총 구성 원소에 대한 O 및 N의 조성비를 산출하였다.

[0265] 차광(제1)층

[0266] $(O+N)/(Si+Mo+Zr+O+N) = 0.351$

[0267] 투명(제2)층

[0268] $(O+N)/(Si+Mo+Zr+O+N) = 0.617$

[0269] 차광(제1)층 및 투명(제2)층을 단층으로서 별도로 침착하였다. 각각의 층을 시트 저항에 대하여 측정하였다. 또한, 각 층의 에칭 속도를 하기 조건 하에 플루오르계 가스 또는 염소계 가스로 건조 에칭함으로써 측정하였다. 결과를 표 3에 나타낸다. 157 nm에서 각 층의 감쇠계수도 표 3에 나타낸다.

[0270] 플루오르계 가스 건조 에칭

[0271] 레지스트: FEP171(후지필름 아크 컴패니 리미티드)

[0272] 레지스트 두께: 2500 Å

[0273] 에칭 가스: $C_2F_6/O_2/He = 5/5/40$ SCCM

[0274] 압력: 3 mTorr(0.4 Pa)

[0275] 인가된 동력: RIE = 50 W, ICP = 100 W

[0276] 염소계 가스 건조 에칭

[0277] 레지스트: FEP171(후지필름 아크 컴패니 리미티드)

[0278] 레지스트 두께: 2500 Å

[0279] 에칭 가스: $Cl_2/He = 40/65$ SCCM

[0280] 압력: 5 mTorr(0.67 Pa)

[0281] 인가된 동력: RIE = 40 W, ICP = 500 W

표 3

[0282]	시트 저항 (Ω/\square)	에칭 속도($\text{\AA}/\text{분}$)		감쇠계수
		플루오르	염소	
제1 층	3.90×10^6	218	277	1.42
제2 층	2.60×10^{12}	296	242	0.33

[0283] 상기 절차에 따라 차광(제1)층 및 투명(제2)층을 침착시킴으로써 얻어진 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크를 오븐에서 300°C로 열 처리하였다.

[0284] 그 다음, 레지스트 재료를 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크에 코팅하고, 전자 빔에 노광시켰으며, 현상제로 현상하여 레지스트 패턴을 형성하였다. 보호 필름으로서 레지스트 패턴을 통하여 에칭함으로써 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 패턴 성형하였다. 이로서 만족할 만한 하프톤형 위상 쉬프트 필름 패턴을 가진 하프톤형 위상 쉬프트 마스크가 생성되었다.

[0285] 실시예 5

[0286] 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크는 F_2 레이저 광(파장 157 nm)에 완전히 투명한 6 평방인치의 합성 석영 기판 상에 2 개의 층의 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 침착함으로써 얻었다.

[0287] 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 침착을 위하여 DC 스퍼터링 시스템을 사용하였다. 몰리브덴, 지르코늄 및 규소를 5:1:20의 Mo:Zr:Si 몰비로 함유하는 혼합 표적($Mo_5Zr_1Si_{20}$ 표적) 및 규소(Si) 표적을 배치하고, 2원 공스퍼터링

을 유도함으로써 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 침착하였다.

[0288] 구체적으로, 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 2 개의 층을 연속적으로 침착시켜서 하기 동력을 $\text{Mo}_5\text{Zr}_1\text{Si}_{20}$ 및 Si 표적에 인가하면서 차광층(제1 층) 및 투명층(제2 층)이 순서대로 기판에 적층하였다.

[0289] 차광(제1)층

[0290] $\text{Mo}_5\text{Zr}_1\text{Si}_{20}$ 표적: 200 W

[0291] Si 표적: 800 W

[0292] 투명(제2)층

[0293] $\text{Mo}_5\text{Zr}_1\text{Si}_{20}$ 표적: 200 W

[0294] Si 표적: 800 W

[0295] 또한, 반응성 가스를 비활성 gas와 함께 챔버에 공급하여 반응성 스퍼터링을 수행하여 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 침착시켰다.

[0296] 차광(제1)층

[0297] Ar = 20.0 SCCM

[0298] N_2 = 15.0 SCCM

[0299] 투명(제2)층

[0300] Ar = 5.0 SCCM

[0301] N_2 = 50.0 SCCM

[0302] O_2 = 5.0 SCCM

[0303] 차광(제1)층 및 투명(제2)층의 두께는 F_2 레이저 파장(157 nm)에서 투명(제2)층에 대한 형성하고자 하는 열 산화된 박필름의 영향을 고려하면서 전체 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 투과율이 6%이고, 위상차가 180° 가 되도록 결정하였다. 구체적으로, 차광(제1)층의 두께는 64 Å였고, 투명(제2)층의 두께는 698 Å였으며, 전체 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 두께는 762 Å였다.

[0304] 이와 같이 생성된 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 분석하였다. 분광 투과율 데이터는 도 22 및 표 4에 나타낸다. ESCA에 의한 조성 분석의 결과는 표 5에 나타낸다. 도 22로부터 알 수 있는 바와 같이, 250 nm 부근의 투과율은 차광(제1)층 및 투명(제2)층으로부터 반사된 광 간의 간섭으로 인하여 낮게 억제된다.

표 4

위상차 (deg)	투과율 (%)					필름 두께 (Å)
	157 nm	193 nm	257 nm	266 nm		
179.1	6.01	24.45	35.78	37.76	762	

표 5

	O	N	Mo	Zr	Si
제1 층(원자%)	1.8	15.1	3.9	0.8	78.4
제2 층(원자%)	47.4	15.5	1.3	0.3	35.5

[0307] 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 차광(제1)층 및 투명(제2)층 내 Si, Mo 및 Zr의 조성비를 조성 분석의 결과로부터 산출하였다.

[0308] 차광(제1)층

[0309] Si = 94.3 원자%, Mo = 4.7 원자%, Zr = 1.0 원자%

[0310] $(\text{Mo}+\text{Zr})/\text{Si} = 4.7/78.4 = 0.060$

[0311] $\text{Mo}/\text{Zr} = 3.9/0.8 = 4.9$

[0312] 투명(제2)층

[0313] Si = 95.7 원자%, Mo = 3.5 원자%, Zr = 0.8 원자%

[0314] $(\text{Mo}+\text{Zr})/\text{Si} = 1.6/35.5 = 0.045$

[0315] $\text{Mo}/\text{Zr} = 1.3/0.3 = 4.3$

[0316] 차광(제1)층 및 투명(제2)층 내 총 구성 원소에 대한 O 및 N의 조성비를 산출하였다.

[0317] 차광(제1)층

[0318] $(\text{O}+\text{N})/(\text{Si}+\text{Mo}+\text{Zr}+\text{O}+\text{N}) = 0.169$

[0319] 투명(제2)층

[0320] $(\text{O}+\text{N})/(\text{Si}+\text{Mo}+\text{Zr}+\text{O}+\text{N}) = 0.629$

[0321] 157 nm에서의 차광(제1)층 및 투명(제2)층의 감쇠계수는 표 6에 나타낸다.

표 6

	감쇠계수
제1 층	1.57
제2 층	0.34

[0323] 상기 절차에 따라 차광(제1)층 및 투명(제2)층을 침착시킴으로써 얻어진 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크를 실시예 4에서와 같이 열 처리하였다.

[0324] 그 다음, 실시예 4에서와 같이 레지스트 패턴을 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크 상에 형성한 다음, 플루오르계 가스 조건 하에 건조 에칭에 의해 패턴 성형하였다. 이로써 만족할 만한 하프톤형 위상 쉬프트 필름 패턴을 가진 하프톤형 위상 쉬프트 마스크가 생성되었다.

[0325] 실험 1

[0326] 구성 원소로서 규소 및 금속을 함유하는 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 건조 에칭에서, Si와 금속의 합에 대한 Si의 비율이 변경될 때 건조 에칭 속도가 어떻게 달라지는지를 실험하였다. 비율은 $[\text{Si}/(\text{Si}+\text{금속})] \times 100\%$ 으로 계산하였다.

[0327] 규소 및 금속의 비율(표 7에 나타냄)을 함유하는 하프톤형 쉬프트 필름을 가진 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크를 하기 조건 하에 건조 에칭하였다. 에칭 속도를 측정하고, 67 원자%의 규소 비율을 가진 필름에 대하여 1의 에칭 속도를 기준으로 계산하였다.

[0328] 건조 에칭

[0329] 에칭 가스: $\text{C}_2\text{F}_6 = 50 \text{ SCCM}$

[0330] 압력: 5 mTorr(0.67 Pa)

[0331] 인가된 동력: RIE = 150 W, ICP = 300 W

표 7

상대 건조 에칭 속도			
규소 비율	질화물 필름	산화질화물 필름	산화물 필름
67%	1	1	1
80%	1.25	1.40	1.02

90%	2.51	1.63	1.42
100%	3.36	3.23	1.93

[0333] 이 데이터로 규소 비율이 높을수록, 건조 에칭 속도는 더 커지는 것으로 밝혀졌다. 고 규소 비율이 가공성에 바람직하다.

[0334] **실험 2**

[0335] 구성 원소로서 규소 및 금속을 함유하는 하프톤형 위상 쉬프트 필름에 대하여, Si, Mo 및 Zr의 함에 대한 Si의 비율이 변경될 때 시트 저항이 어떻게 달라지는지를 실험하였다. 비율은 규소 비율에 관한 것이며, $[Si/(Si+Mo+Zr)] \times 100\%$ 으로 계산하였다.

[0336] 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 F₂ 레이저 광(파장 157 nm)에 완전히 투명한 6 평방인치의 합성 석영 기판 상에 침착하였다. 두 개의 표적은 몰리브덴 및 규소를 몰비 Mo:Si 1:9로 함유하는 혼합 표적(Mo₁Si₉ 표적)과, 지르코늄 및 규소를 몰비 1:9로 함유하는 혼합 표적(Zr₁Si₉ 표적)의 조합 또는 몰리브덴, 지르코늄 및 규소를 몰비 Mo:Zr:Si 5:1:20으로 함유하는 혼합 표적(Mo₅Zr₁Si₂₀ 표적)과 규소(Si) 표적의 조합으로 사용하였다. 적절히 조절된 동력을 표적에 인가하면서 이원 공스퍼터링을 수행하였다. 침착 중에, 산소 가스 또는 질소와 산소 가스의 혼합물인 반응성 가스를 표 8 및 9에 나타낸 바와 같은 유속으로 챔버에 공급하였다. 반응성 스퍼터링을 통하여 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 침착시켰다. 이 방식으로, 다양한 조성의 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 침착시켜 일련의 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크를 제조하였다.

[0337] 마스크 블랭의 시트 내성도 표 8 및 9에 나타낸다.

표 8

[0338]

규소 비율	Mo/Zr	가스 유속(SCCM)			시트 저항 (Ω/cm^2)
		Ar	N ₂	O ₂	
90%	1	40	-	1-2	$1.0 \times 10^5 - 3.0 \times 10^6$
95%	1	40	-	1-2	$1.0 \times 10^6 - 5.0 \times 10^7$
99%	1	40	-	1-2	$1.0 \times 10^7 - 1.0 \times 10^{10}$
100%	-	40	-	1-2	$5.0 \times 10^{11} - 1.0 \times 10^{13}$

표 9

[0339]

규소 비율	Mo/Zr	가스 유속(SCCM)			시트 저항 (Ω/cm^2)
		Ar	N ₂	O ₂	
90%	5	5	20	0-2	$1.0 \times 10^{11} - 3.0 \times 10^{12}$
95%	5	5	20	0-2	$5.0 \times 10^{11} - 8.0 \times 10^{12}$
99%	5	5	20	0-2	$1.0 \times 10^{12} - 2.0 \times 10^{13}$
100%	-	5	20	0-2	측정불능

[0340] 이 데이터로 규소 비율이 높을수록 시트 저항은 높아진 것으로 밝혀졌다. 고 규소 비율이 가공성에 유리하다는 것이 실험 1의 데이터로부터 명백하지만, 유전 단락 또는 리인 폭 측정에 대한 SEM 내 전하 축적을 방지하기에 충분한 전도도를 제공하기 위하여 규소 비율을 수 퍼센트로 억제하는 것이 바람직하다.

[0341] 실험 1 및 2의 고찰로, 90 내지 99 원자의 규소 비율이 바람직한 것으로 나타났다.

[0342] **실시예 6 내지 14**

[0343] 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크를, F₂ 레이저 광(파장 157 nm)에 완전히 투명한 6 평방인치의 합성 석영

기관 상에 두 개의 층의 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 침착시킴으로써 얻었다.

[0344] 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 침착을 위하여 DC 스퍼터링 시스템을 사용하였다. 실시예 6 내지 10에서, 이원 공스퍼터링을 두 개의 표적: 몰리브덴 및 규소를 몰비 Mo:Si 1:9로 함유하는 혼합 표적(Mo₁Si₉ 표적)과, 지르코늄 및 규소를 몰비 1:9로 함유하는 혼합 표적(Zr₁Si₉ 표적)의 조합을 사용하여 수행하였다. 실시예 11 내지 14에서, 이원 공스퍼터링을 세 개의 표적: 몰리브덴 및 규소를 몰비 Mo:Si 1:9로 함유하는 혼합 표적(Mo₁Si₉ 표적), 지르코늄 및 규소를 몰비 1:9로 함유하는 혼합 표적(Zr₁Si₉ 표적)의 조합 및 규소 표적을 사용하여 수행하였다.

[0345] 구체적으로, 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 연속적으로 침착하여 차광층(제1 층) 및 투명층(제2 층)이 기관에 순서대로 적층시킨 한편, 표 10에 나타낸 동력을 Mo₁Si₉, Zr₁Si₉ 및 Si 표적에 인가하였다.

[0346] 또한, 반응성 가스를 비활성 gas와 함께 챔버에 공급하여 반응성 스퍼터링을 수행함으로써 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 침착시켰다.

[0347] 제1 층

[0348] Ar = 30.0 SCCM

[0349] N₂ = 5.0 SCCM

[0350] O₂ = 0.3-0.5 SCCM

[0351] 제2 층

[0352] Ar = 20.0 SCCM

[0353] N₂ = 20.0 SCCM

[0354] O₂ = 2.0-2.5 SCCM

[0355] 차광(제1)층 및 투명(제2)층의 두께는 F₂ 레이저 파장(157 nm)에서 전체 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 투과율이 6%이고 위상차가 180° 가 되도록 결정하였다. 전체 하프톤형 쉬프트 필름의 두께는 표 10에 나타낸다.

표 10

실시예	층	표적 인가 동력			조성(원자%)			Mo/Zr 원자비	두께 (Å)
		Mo ₁ Si ₉	Zr ₁ Si ₉	Si	Si	Mo	Zr		
실시예 6	제1 층	225	75	-	90	7.5	2.5	3	914
	제2 층	225	75	-	90	7.5	2.5	3	
실시예 7	제1 층	240	60	-	90	8.0	2	4	949
	제2 층	240	60	-	90	8.0	2	4	
실시예 8	제1 층	250	50	-	90	8.3	1.7	5	932
	제2 층	250	50	-	90	8.3	1.7	5	
실시예 9	제1 층	255	45	-	90	8.6	1.4	6	912
	제2 층	255	45	-	90	8.6	1.4	6	
실시예 10	제1 층	260	40	-	90	8.8	1.2	7	897
	제2 층	260	40	-	90	8.8	1.2	7	
실시예 11	제1 층	125	25	150	95	4.2	0.8	5	812
	제2 층	125	25	150	95	4.2	0.8	5	
실시예 12	제1 층	130	20	150	95	4.3	0.7	6	808
	제2 층	130	20	150	95	4.3	0.7	6	
실시예 13	제1 층	131	19	150	95	4.4	0.6	7	788
	제2 층	131	19	150	95	4.4	0.6	7	
실시예 14	제1 층	135	15	150	95	4.5	0.5	9	795
	제2 층	135	15	150	95	4.5	0.5	9	

[0357] 내화학적 테스트는 하기 나타낸 조건 A 및 B 하에 하프톤형 위상 쉬프트 필름에 대해 수행하였다. 테스트 전후

의 위상차 및 투과율 변화를 측정하였다. 표 11은 조건 A 하의 결과를 나타내고, 표 12는 조건 B 하의 결과를 나타낸다.

[0358] **내화학성 테스트**

[0359] 조건 A: SPM

[0360] 80℃에서 1 시간 동안 황산/과산화수소의 1:4(부피비) 혼합물에 침지함

[0361] 조건 B: APM

[0362] 35℃에서 1 시간 동안 수산화암모늄/과산화수소/탈이온수의 1:3:15(부피비) 혼합물에 침지함

표 11

[0363]

조건 A: SPM	위상차(°)			투과율(%)		
	침지 전	침지 후	변화량	침지 전	침지 후	변화량
실시예 6	177.1	176.8	<3.0	6.00	6.02	<0.5
실시예 7	178.3	178.2	<3.0	5.78	5.93	<0.5
실시예 8	177.6	177.1	<3.0	6.02	6.13	<0.5
실시예 9	179.3	179.0	<3.0	5.88	5.95	<0.5
실시예 10	176.9	176.2	<3.0	5.80	5.83	<0.5
실시예 11	178.5	178.4	<3.0	6.04	6.11	<0.5
실시예 12	177.7	177.4	<3.0	5.95	6.02	<0.5
실시예 13	176.3	175.9	<3.0	6.05	6.19	<0.5
실시예 14	179.1	178.8	<3.0	5.81	5.97	<0.5

표 12

[0364]

조건 B: APM	위상차(°)			투과율(%)		
	침지 전	침지 후	변화량	침지 전	침지 후	변화량
실시예 6	177.1	176.1	<3.0	6.00	6.21	<0.5
실시예 7	178.3	176.5	<3.0	5.78	5.10	<0.5
실시예 8	177.6	175.2	<3.0	6.02	6.37	<0.5
실시예 9	179.3	175.7	>3.0	5.88	6.48	>0.5
실시예 10	176.9	171.6	>3.0	5.80	6.54	>0.5
실시예 11	178.5	177.3	<3.0	6.04	6.19	<0.5
실시예 12	177.7	175.7	<3.0	5.95	6.27	<0.5
실시예 13	176.3	172.8	>3.0	6.05	6.58	>0.5
실시예 14	179.1	174.5	>3.0	5.81	6.43	>0.5

[0365] 구성 원소로서 규소, 몰리브덴 및 지르코늄을 함유하는 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크의 하프톤형 위상 쉬프트 필름에 대하여, APM과 같은 알칼리성 세정액에 대한 내성이 중요하다.

[0366] 상기 결과로부터 명백한 바와 같이, 규소 비율을 의미하는 Si, Mo 및 Zr의 함에 대한 Si의 비가 90 원자% 이상인 경우, 원자비 Mo/Zr ≤ 5는 알칼리성 세정액 테스트에서 3.0 도 미만의 위상차 변화량 및 0.5% 미만의 투과율 변화량을 보장한다. 원자비 Mo/Zr ≤ 5를 만족시키는 Mo 및 Zr의 함량은 90 원자%의 규소 비율에 대하여 Mo ≤ 8.3 원자% 및 Zr ≥ 1.7 원자%이고, 99 원자%의 규소 비율에 대하여 Mo ≤ 8.3 원자% 및 Zr ≥ 0.17 원자%이다.

[0367] 규소 비율을 의미하는 Si, Mo 및 Zr의 함에 대한 Si의 비율이 95 원자% 이상인 경우, 원자비 Mo/Zr ≤ 6은 알칼리성 세정액 테스트에서 3.0 도 미만의 위상차 변화량 및 0.5% 미만의 투과율 변화량을 보장한다. 원자비 Mo/Zr ≤ 6을 만족시키는 Mo 및 Zr의 함량은 95 원자%의 규소 비율에 대하여 Mo ≤ 4.3 원자% 및 Zr ≥ 0.7 원자%이고; 99 원자%의 규소 비율에 대하여 Mo ≤ 0.85 원자% 및 Zr ≥ 0.15 원자%이다.

[0368] **실시예 15**

[0369] 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크를, F₂ 레이저 광(파장 157 nm)에 완전히 투명한 6 평방인치의 합성 석영

기판 상에 두 개의 층의 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 침착시킴으로써 얻었다.

[0370] 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 침착을 위하여 DC 스퍼터링 시스템을 사용하였다. 차광(제1)층에 대하여, 이원 공 스퍼터링을 두 개의 표적: 몰리브덴 및 규소를 몰비 Mo:Si 1:9로 함유하는 혼합 표적(Mo₁Si₉ 표적)과, 지르코늄 및 규소를 몰비 1:9로 함유하는 혼합 표적(Zr₁Si₉ 표적)의 조합을 사용하여 수행하였다. 투명(제2)층에 대하여, 스퍼터링을 규소 표적을 사용하여 수행하였다.

[0371] 구체적으로, 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 연속적으로 침착하여 차광층(제1 층) 및 투명층(제2 층)이 기판에 순서대로 적층시킨 한편, 하기 동력을 Mo₁Si₉, Zr₁Si₉ 및 Si 표적에 인가하였다.

[0372] 차광(제1)층

[0373] Mo₁Si₉ 표적: 150 W

[0374] Zr₁Si₉ 표적: 150 W

[0375] 투명(제2)층

[0376] Si 표적: 250 W

[0377] 또한, 반응성 가스를 비활성 gas와 함께 챔버에 공급하여 반응성 스퍼터링을 수행함으로써 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 침착시켰다.

[0378] 차광(제1)층

[0379] Ar = 30.0 SCCM

[0380] N₂ = 8.0 SCCM

[0381] 투명(제2)층

[0382] Ar = 5.0 SCCM

[0383] N₂ = 20.0 SCCM

[0384] O₂ = 0.5 SCCM

[0385] 차광(제1)층 및 투명(제2)층의 두께는 F₂ 레이저 파장(157 nm)에서 전체 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 투과율이 6%이고 위상차가 180° 가 되도록 결정하였다. 구체적으로, 차광(제1)층의 두께는 75 Å이고, 투명(제2)층의 두께는 648 Å이며, 전체 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 두께는 723 Å이었다.

[0386] 이와 같이 생성된 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 분석하였다. 분광 투과율 데이터는 도 23 및 표 13에 나타낸다. 도 23으로부터 알 수 있는 바와 같이, 250 nm 근방의 투과율은 차광(제1)층과 투명(제2)층으로부터의 반사광 간의 간섭으로 인하여 낮게 억제되었다.

표 13

[0387]

위상차 (deg)	투과율 (%)					필름 두께 (Å)
	157 nm	193 nm	257 nm	266 nm	266 nm	
175.3	6.01	34.2	32.5	36.0	36.0	723

[0388] 표적의 조성 및 표적에 인가된 동력으로부터 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 차광(제1)층 및 투명(제2)층 내 Si, Mo 및 Zr의 조성비를 다음과 같이 평가하였다.

[0389] 차광(제1)층

[0390] Si = 90.0 원자%, Mo = 5.0 원자%, Zr = 5.0 원자%

[0391] (Mo+Zr)/Si = 10.0/90.0 = 0.1

- [0392] $Mo/Zr = 5.0/5.0 = 1$
- [0393] 상기 절차에 따라서 차광(제1)층 및 투명(제2)층을 침착시킴으로써 얻은 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크를 실시예 4에서와 같이 열 처리하였다.
- [0394] 그 다음, 실시예 4에서와 같이 레지스트 패턴을 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크 상에 형성한 다음, 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 플루오르계 가스 조건 하에 건조 예칭에 의해 패턴 성형하였다. 이로서, 만족할 만한 하프톤형 위상 쉬프트 필름 패턴을 가진 하프톤형 위상 쉬프트 마스크를 얻었다.
- [0395] **실시예 16**
- [0396] 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크를, F₂ 레이저 광(파장 157 nm)에 완전히 투명한 6 평방인치의 합성 석영 기판 상에 두 개의 층의 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 침착시킴으로써 얻었다.
- [0397] 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 침착을 위하여 DC 스퍼터링 시스템을 사용하였다. 몰리브덴, 지르코늄 및 규소를 5:1:20의 Mo:Zr:Si 몰비로 함유하는 혼합 표적(Mo₅Zr₁Si₂₀ 표적) 및 규소(Si) 표적을 배치하고, 2원 공스퍼터링을 유도함으로써 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 침착하였다.
- [0398] 구체적으로, 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 2 개의 층을 연속적으로 침착시켜서 하기 동력을 Mo₅Zr₁Si₂₀ 및 Si 표적에 인가하면서 차광층(제1 층) 및 투명층(제2 층)이 순서대로 기판에 적층하였다.
- [0399] 차광(제1)층
- [0400] Mo₅Zr₁Si₂₀ 표적: 200 W
- [0401] Si 표적: 800 W
- [0402] 투명(제2)층
- [0403] Si 표적: 900 W
- [0404] 또한, 반응성 가스를 비활성 gas와 함께 챔버에 공급하여 반응성 스퍼터링을 수행하여 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 침착시켰다.
- [0405] 차광(제1)층
- [0406] Ar = 20.0 SCCM
- [0407] N₂ = 10.0 SCCM
- [0408] O₂ = 4.0 SCCM
- [0409] 투명(제2)층
- [0410] Ar = 5.0 SCCM
- [0411] N₂ = 20.0 SCCM
- [0412] O₂ = 4.0 SCCM
- [0413] 차광(제1)층 및 투명(제2)층의 두께는 F₂ 레이저 파장(157 nm)에서 투명(제2)층에 대한 형성하고자 하는 열 산화된 박필름의 영향을 고려하면서 전체 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 투과율이 6%이고, 위상차가 180° 가 되도록 결정하였다. 구체적으로, 차광(제1)층의 두께는 98 Å였고, 투명(제2)층의 두께는 651 Å였으며, 전체 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 두께는 749 Å였다.
- [0414] 이와 같이 생성된 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 분석하였다. 분광 투과율 데이터는 표 14에 나타낸다. ESCA에 의한 조성 분석의 결과는 표 15에 나타낸다.

표 14

위상자 (deg)	투과율 (%)				필름 두께 (Å)
	157 nm	193 nm	257 nm	266 nm	
176.9	6.01	32.65	31.57	32.58	749

표 15

	O	N	Mo	Zr	Si
제1 층(원자%)	32.9	13.4	2.8	0.6	50.3
제2 층(원자%)	25.3	24.6	-	-	50.1

[0417] 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 차광(제1)층 및 투명(제2)층 내 Si, Mo 및 Zr의 조성비를 조성 분석의 결과로부터 산출하였다.

[0418] 차광(제1)층

[0419] $Si = 93.7$ 원자%, $Mo = 5.2$ 원자%, $Zr = 1.1$ 원자%

[0420] $(Mo+Zr)/Si = 3.4/50.3 = 0.068$

[0421] $Mo/Zr = 2.8/0.6 = 4.7$

[0422] 차광(제1)층 및 투명(제2)층 내 총 구성 원소에 대한 O 및 N의 조성비를 산출하였다.

[0423] 차광(제1)층

[0424] $(O+N)/(Si+Mo+Zr+O+N) = 0.463$

[0425] 투명(제2)층

[0426] $(O+N)/(Si+Mo+Zr+O+N) = 0.499$

[0427] 157 nm에서의 차광(제1)층 및 투명(제2)층의 감쇠계수는 표 16에 나타낸다.

표 16

	감쇠계수
제1 층	1.42
제2 층	0.34

[0429] 상기 절차에 따라 차광(제1)층 및 투명(제2)층을 침착시킴으로써 얻어진 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크를 실시예 4에서와 같이 열 처리하였다.

[0430] 그 다음, 실시예 4에서와 같이 레지스트 패턴을 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크 상에 형성한 다음, 플루오르계 가스 조건 하에 건조 에칭에 의해 패턴 성형하였다. 이로써 만족할 만한 하프톤형 위상 쉬프트 필름 패턴을 가진 하프톤형 위상 쉬프트 마스크가 생성되었다.

[0431] 실시예 17

[0432] 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크를, F₂ 레이저 광(파장 157 nm)에 완전히 투명한 6 평방인치의 합성 석영 기판 상에 두 개의 층의 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 침착시킴으로써 얻었다.

[0433] 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 침착을 위하여 DC 스퍼터링 시스템을 사용하였다. 몰리브덴, 하프늄 및 규소를 5:1:20의 Mo:Hf:Si 몰비로 함유하는 혼합 표적(Mo₅Hf₁Si₂₀ 표적) 및 규소(Si) 표적을 배치하고, 2원 공스퍼터링을 유도함으로써 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 침착하였다.

[0434] 구체적으로, 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 2 개의 층을 연속적으로 침착시켜서 하기 동력을 Mo₅Hf₁Si₂₀ 및 Si 표

적에 인가하면서 차광층(제1 층) 및 투명층(제2 층)이 순서대로 기판에 적층하였다.

[0435] 차광(제1)층
 [0436] $\text{Mo}_5\text{Hf}_1\text{Si}_{20}$ 표적: 200 W

[0437] Si 표적: 800 W

[0438] 투명(제2)층
 [0439] $\text{Mo}_5\text{Hf}_1\text{Si}_{20}$ 표적: 200 W

[0440] Si 표적: 900 W

[0441] 또한, 반응성 가스를 비활성 가스와 함께 챔버에 공급하여 반응성 스퍼터링을 수행하여 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 침착시켰다.

[0442] 차광(제1)층
 [0443] Ar = 20.0 SCCM

[0444] N_2 = 15.0 SCCM

[0445] 투명(제2)층
 [0446] Ar = 5.0 SCCM

[0447] N_2 = 50.0 SCCM

[0448] O_2 = 4.0 SCCM

[0449] 차광(제1)층 및 투명(제2)층의 두께는 F_2 레이저 파장(157 nm)에서 투명(제2)층에 대한 형성하고자 하는 열 산화된 박필름의 영향을 고려하면서 전체 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 투과율이 6%이고, 위상차가 180° 가 되도록 결정하였다. 구체적으로, 차광(제1)층의 두께는 82 Å였고, 투명(제2)층의 두께는 637 Å였으며, 전체 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 두께는 719 Å였다.

[0450] 이와 같이 생성된 하프톤형 위상 쉬프트 필름을 분석하였다. 분광 투과율 데이터는 표 17에 나타낸다. ESCA에 의한 조성 분석의 결과는 표 18에 나타낸다.

표 17

위상차 (deg)	투과율 (%)				필름 두께 (Å)
	157 nm	193 nm	257 nm	266 nm	
178.2	6.04	26.56	35.53	37.74	719

표 18

	O	N	Mo	Hf	Si
제1 층(원자%)	1.8	15.1	3.9	0.8	78.4
제2 층(원자%)	42.5	15.1	0.4	0.1	35.3

[0453] 하프톤형 위상 쉬프트 필름의 차광(제1)층 및 투명(제2)층 내 Si, Mo 및 Zr의 조성비를 조성 분석의 결과로부터 산출하였다.

[0454] 차광(제1)층
 [0455] Si = 94.3 원자%, Mo = 4.7 원자%, Hf = 1.0 원자%

[0456] $(\text{Mo}+\text{Hf})/\text{Si} = 3.9/0.8 = 0.060$

[0457] $Mo/Hf = 0.4/0.1 = 4.0$

[0458] 차광(제1)층 및 투명(제2)층 내 총 구성 원소에 대한 O 및 N의 조성비를 산출하였다.

[0459] 차광(제1)층

[0460] $(O+N)/(Si+Mo+Hf+O+N) = 0.169$

[0461] 투명(제2)층

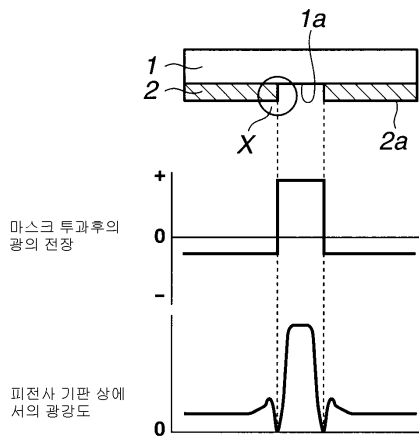
[0462] $(O+N)/(Si+Mo+Hf+O+N) = 0.576$

[0463] 상기 절차에 따라 차광(제1)층 및 투명(제2)층을 침착시킴으로써 얻어진 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크를 실시예 4에서와 같이 열 처리하였다.

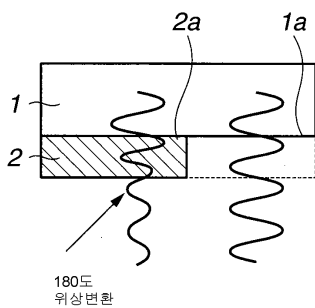
[0464] 그 다음, 실시예 4에서와 같이 레지스트 패턴을 하프톤형 위상 쉬프트 마스크 블랭크 상에 형성한 다음, 플루오르계 가스 조건 하에 건조 에칭에 의해 패턴 성형하였다. 이로써 만족할 만한 하프톤형 위상 쉬프트 필름 패턴을 가진 하프톤형 위상 쉬프트 마스크가 생성되었다.

도면

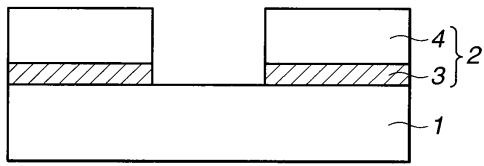
도면1a



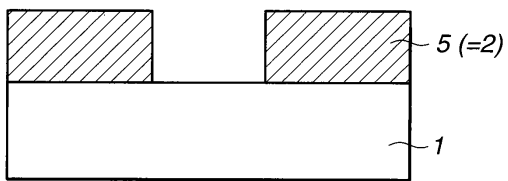
도면1b



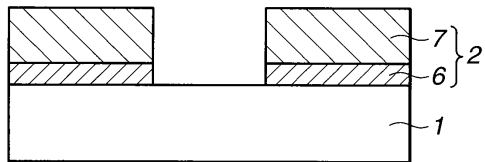
도면2



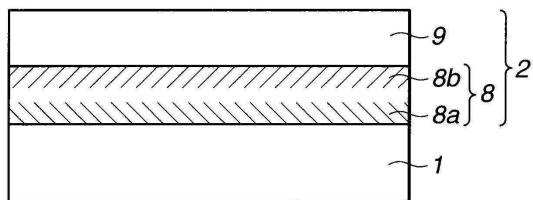
도면3



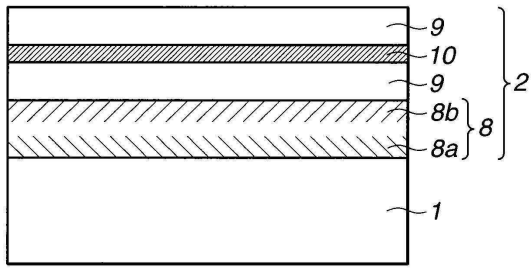
도면4



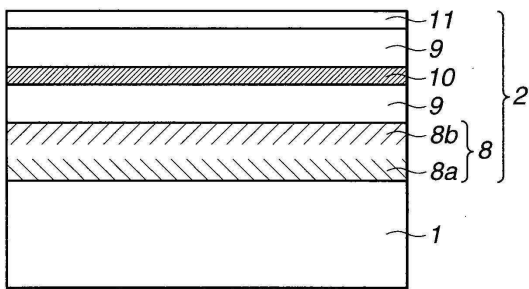
도면5



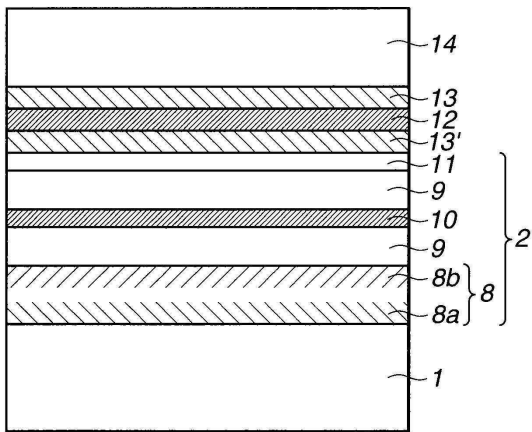
도면6



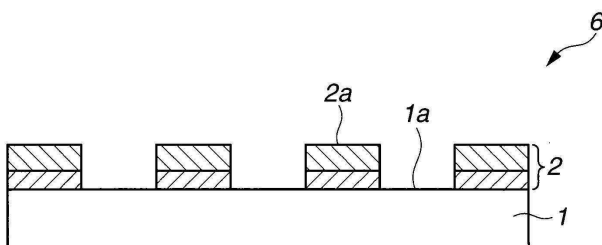
도면7



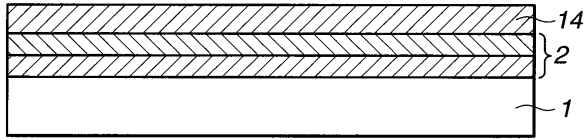
도면8



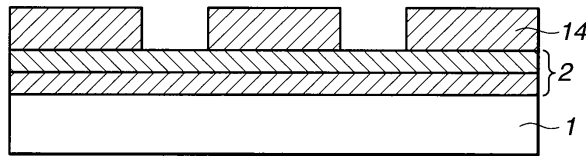
도면9



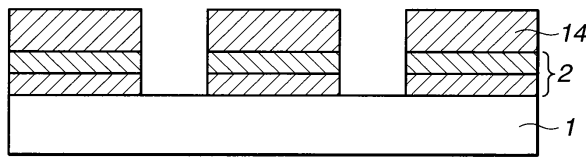
도면10a



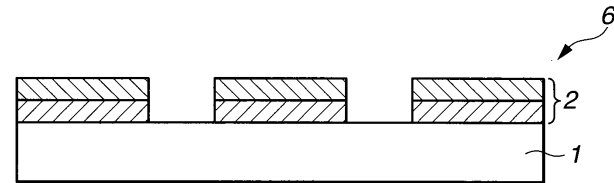
도면10b



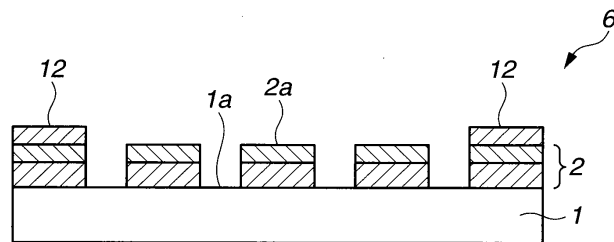
도면10c



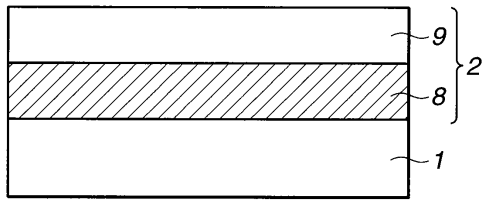
도면10d



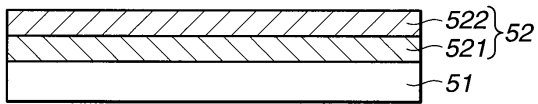
도면11



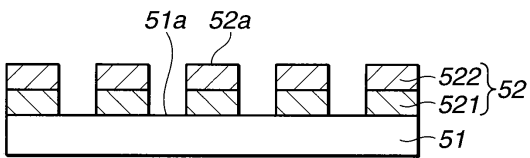
도면12



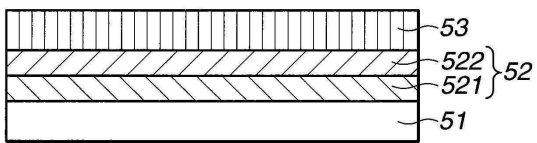
도면13



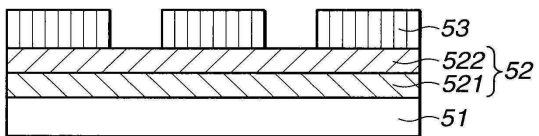
도면14



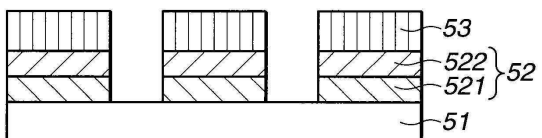
도면15a



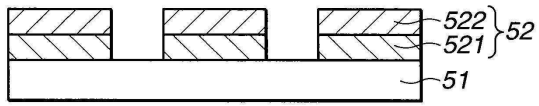
도면15b



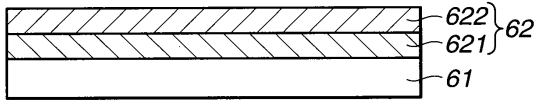
도면15c



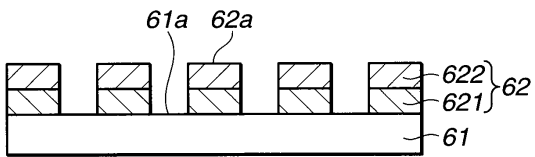
도면15d



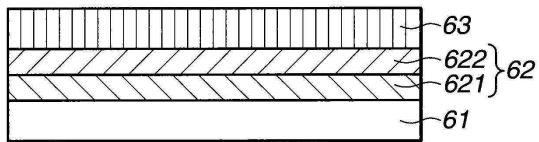
도면16



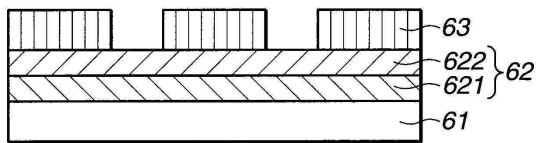
도면17



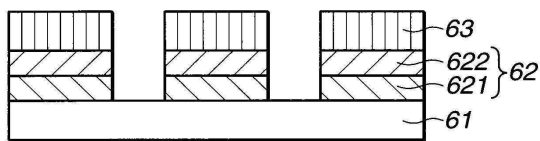
도면18a



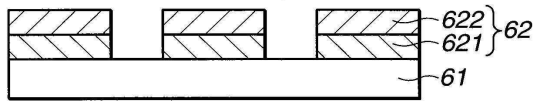
도면18b



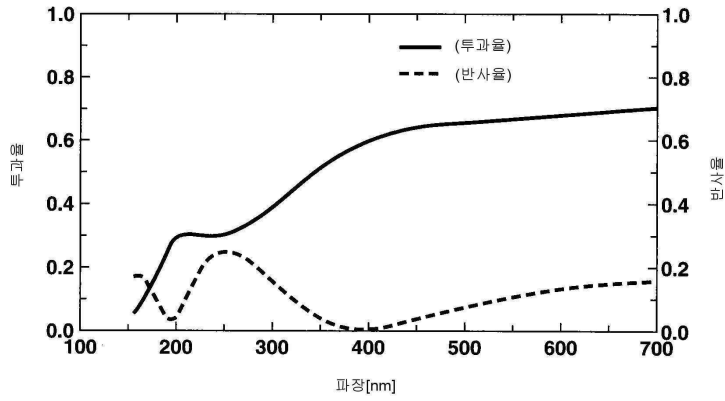
도면18c



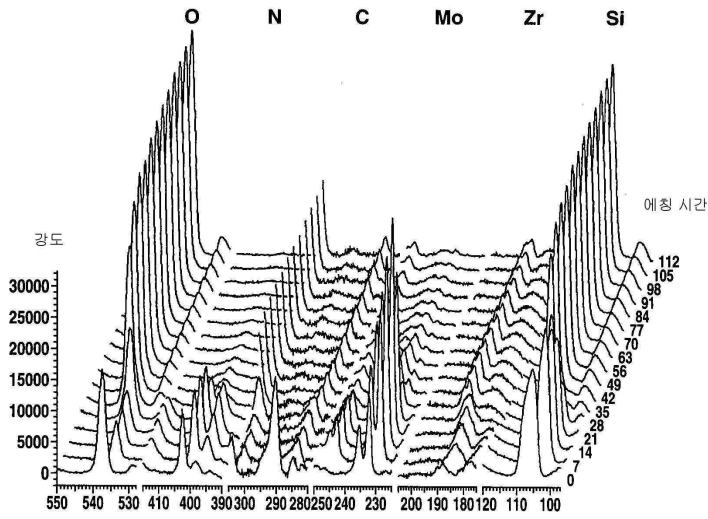
도면18d



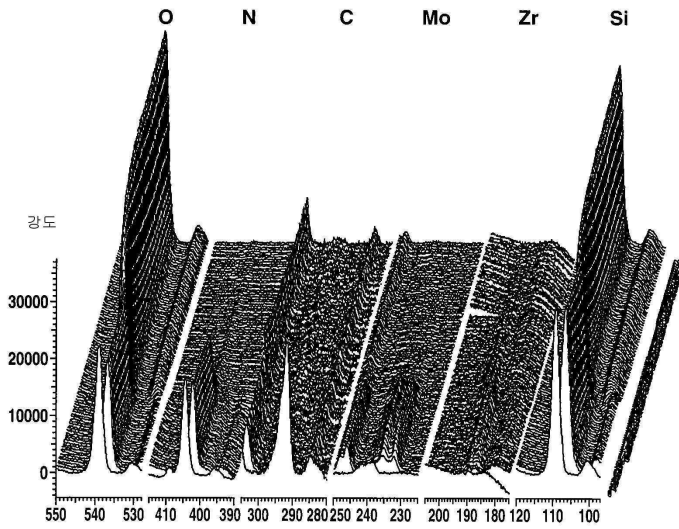
도면19



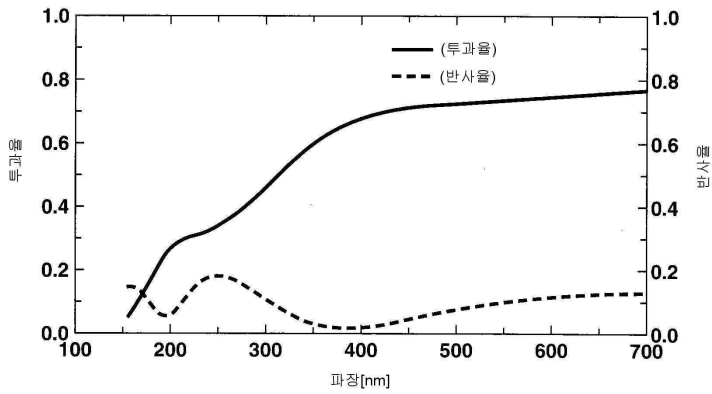
도면20



도면21



도면22



도면23

