



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월17일
(11) 등록번호 10-1255414
(24) 등록일자 2013년04월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 1/50 (2012.01) H01L 21/027 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0131609
(22) 출원일자 2009년12월28일
심사청구일자 2009년12월28일
(65) 공개번호 10-2010-0080413
(43) 공개일자 2010년07월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2008-335663 2008년12월29일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002162726 A*
KR100617389 B1*
KR1020050035262 A*
KR1020060046073 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
호야 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 신주꾸꾸 나카오찌아이 2쵸메 7-5
(72) 발명자
스즈끼 도시유키
일본 도쿄도 신주꾸꾸 나카오찌아이 2쵸메 7-5 호
야 가부시키키가이샤 내
하시모토 마사히로
일본 도쿄도 신주꾸꾸 나카오찌아이 2쵸메 7-5 호
야 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이중희, 양영준

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김한성

(54) 발명의 명칭 포토마스크 블랭크의 제조 방법 및 포토마스크의 제조 방법

(57) 요약

투광성 기판 위에 금속 및 규소를 함유하는 재료로 이루어지는 박막을 성막한다. 다음으로, 그 박막을 패터닝하여 제작되는 포토마스크의 박막 패턴에 대하여 파장 200nm 이하의 노광광이 누적되어 조사된 경우에, 박막 패턴의 전사 특성이 소정 이상 변화되지 않도록, 상기 박막의 주표면을 미리 변질시키는 처리를 실시한다. 이 처리는, 예를 들면 산소를 함유하는 분위기 속에서의 450℃~900℃의 가열 처리를 함으로써 행한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

오노 가즈노리

일본 도쿄도 신주꾸꾸 나카오찌아이 2쵸메 7-5 호
야 가부시키키가이샤 내

오꾸보 료

일본 도쿄도 신주꾸꾸 나카오찌아이 2쵸메 7-5 호
야 가부시키키가이샤 내

사카이 가즈야

일본 도쿄도 신주꾸꾸 나카오찌아이 2쵸메 7-5 호
야 가부시키키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

투광성 기판 위에, 전자 패턴을 형성하기 위한 박막을 갖는 포토마스크 블랭크의 제조 방법으로서,
 상기 포토마스크 블랭크의 제조 방법은, 상기 투광성 기판 위에, 금속 및 규소를 함유하는 재료로 이루어지는 박막을 성막하는 공정; 및
 다음으로, 상기 성막한 박막의 주표면을 미리 변질시키는 처리를 실시하는 공정
 을 포함하고,
 상기 변질시키는 처리는, 상기 성막한 박막의 표층의 SiO_2 분자 수를 증가시켜 박막의 표층에 규소 및 산소를 함유하는 층을 형성시키는 처리이며, 또한, 변질된 표층에 의한 상기 박막의 투과율 및 위상차가 증가되는 처리이며, 상기 박막의 투과율 및 위상차의 변화량을 예상하여 상기 박막의 막 설계를 행하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 처리는, 산소를 함유하는 분위기 속에서의 $450^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 의 가열 처리인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 처리는, 산소를 함유하는 분위기 속에서의 에너지 밀도를 $5 \sim 14\text{J}/\text{cm}^2$ 로 플래시 램프 조사에 의한 어닐링 처리인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 처리는, 산소 플라즈마 처리인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 처리는, 상기 박막 상에 SiON 으로 이루어지는 보호막을 형성하는 것이며, 상기 보호막의 형성은, Si 타겟을 이용하여, Ar과 일산화 질소(NO)의 혼합 가스 분위기에서, 반응성 스퍼터링에 의해 성막하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 처리는, 상기 박막을 패터닝하여 제작되는 포토마스크의 박막 패턴에 대해 ArF 엑시머 레이저를 총 조사량 $30\text{ kJ}/\text{cm}^2$ 이 되도록 연속 조사한 때에, 상기 박막의 조사 전후의 광학 특성 변화량이, 투과율 변화량이 0.60% 이내, 위상차 변화량을 3.0도 이내가 되도록 행하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
 상기 처리는, 상기 박막을 패터닝하여 제작되는 포토마스크의 박막 패턴에 대해 ArF 엑시머 레이저를 총 조사량 $30\text{ kJ}/\text{cm}^2$ 가 되도록 연속 조사한 때에, 상기 박막의 조사 후의 패턴 선포의 굽어짐(선포 변화량)이 5 nm 이하가 되도록 행하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 박막은 광 반투과막이며, 상기 포토마스크 블랭크는, 하프톤형 위상 시프트 마스크 블랭크이며,

상기 변질시키는 처리를 실시한 후의 상기 광 반투과막이, 노광에 기여하지 않는 강도의 광을 투과시키는 투과율을 가지며, 또한, 상기 광 반투과막을 패터닝한 광 반투과부와, 광 반투과막이 형성되어 있지 않은 노광에 기여하는 강도의 광을 투과시키는 광 투과부에 의해, 광 반투과부를 투과하여 광의 위상이 광 투과부를 투과한 광의 위상에 대해 반전된 관계로 되도록 함으로써, 광 반투과부와 광 투과부의 경계부 근방을 통과하여 회절 현상에 의해 서로 상대의 영역으로 돌아 들어간 광이 서로 부정하도록 하고, 경계부에서의 광 강도를 제로로 하여 경계부의 콘트라스트를 향상시키는 위상차를 갖도록, 상기 박막을 성막하는 성막 조건과, 상기 변질시키는 처리 조건을 결정하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 처리에 의해 변질된 박막의 표층의 두께가, 10 nm 이하인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 보호막의 두께가, 15 nm 이하인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 박막은, 천이 금속 실리사이드의 화합물을 포함하는 재료로 이루어지는 광 반투과막이든지, 또는 천이 금속 실리사이드의 화합물을 포함하는 재료로 이루어지는 차광막인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 박막은 MoSiN 으로 이루어지는 막을 가지며, 상기 MoSiN 으로 이루어지는 막은, 몰리브덴(Mo)과 실리콘(Si)의 혼합 타겟을 이용하여, 아르곤(Ar)과 질소(N₂)와 헬륨(He)의 혼합 가스 분위기에서, 반응성 스퍼터링에 의해 성막하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 13

제1항의 포토마스크 블랭크에서의 상기 박막을, 에칭에 의해 패터닝하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 포토마스크의 제조 방법.

청구항 14

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은, 포토마스크 블랭크 및 포토마스크의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 파장 200nm 이하의 단파장의 노광광을 노광 광원으로 하는 노광 장치에 바람직하게 이용되는 포토마스크를 제조하기 위한 포토마스크 블랭크

및 포토마스크의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 일반적으로, 반도체 장치의 제조 공정에서는, 포토리소그래피법을 이용하여 미세 패턴의 형성이 행하여지고 있다. 또한, 이 미세 패턴의 형성에는 통상 수매의 포토마스크라고 불리고 있는 기판이 사용된다. 이 포토마스크는, 일반적으로 투광성의 글래스 기판 위에, 금속 박막 등으로 이루어지는 미세 패턴을 형성한 것이며, 이 포토마스크의 제조에서도 포토리소그래피법이 이용되고 있다.
- [0003] 포토리소그래피법에 의한 포토마스크의 제조에는, 글래스 기판 등의 투광성 기판 위에 전사 패턴(마스크 패턴)을 형성하기 위한 박막(예를 들면 차광막 등)을 갖는 포토마스크 블랭크가 이용된다. 이 포토마스크 블랭크를 이용한 포토마스크의 제조는, 포토마스크 블랭크 위에 형성된 레지스트막에 대하여, 원하는 패턴 묘화를 실시하는 노광 공정과, 원하는 패턴 묘화에 따라서 상기 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 현상 공정과, 레지스트 패턴에 따라서 상기 박막을 에칭하는 에칭 공정과, 잔존한 레지스트 패턴을 박리 제거하는 공정을 갖고 행하여지고 있다. 상기 현상 공정에서는, 포토마스크 블랭크 위에 형성된 레지스트막에 대하여 원하는 패턴 묘화를 실시한 후에 현상액을 공급하여, 현상액에 가용한 레지스트막의 부위를 용해하여, 레지스트 패턴을 형성한다. 또한, 상기 에칭 공정에서는, 이 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 드라이 에칭 또는 웨트 에칭에 의해, 레지스트 패턴이 형성되어 있지 않은 박막이 노출된 부위를 용해하고, 이에 의해 원하는 마스크 패턴을 투광성 기판 위에 형성한다. 이와 같이 하여, 포토마스크가 완성된다.
- [0004] 반도체 장치의 패턴을 미세화할 때에는, 포토마스크에 형성되는 마스크 패턴의 미세화 외에, 포토리소그래피에서 사용되는 노광 광원 파장의 단파장화가 필요로 된다. 반도체 장치 제조 시의 노광 광원으로서, 최근에는 KrF 엑시머 레이저(파장 248nm)로부터, ArF 엑시머 레이저(파장 193nm)로 단파장화가 진행되고 있다.
- [0005] 또한, 포토마스크의 종류로서는, 종래의 투광성 기판 위에 크롬계 재료로 이루어지는 차광막 패턴을 갖는 바이너리 마스크 외에, 하프톤형 위상 시프트 마스크가 알려져 있다. 이 하프톤형 위상 시프트 마스크는, 투광성 기판 위에 광 반투과막을 갖는 구조의 것이다. 이 광 반투과막은, 실질적으로 노광에 기여하지 않는 강도의 광(예를 들면, 노광 파장에 대하여 1%~20%)을 투과시켜, 소정의 위상차를 갖는 것이며, 예를 들면 몰리브덴 실리사이드 화합물을 함유하는 재료 등이 이용된다. 이 하프톤형 위상 시프트 마스크는, 광 반투과막을 패터닝한 광 반투과부와, 광 반투과막이 형성되어 있지 않은 실질적으로 노광에 기여하는 강도의 광을 투과시키는 광 투과부에 의해, 광 반투과부를 투과하여 광의 위상이 광 투과부를 투과한 광의 위상에 대하여 실질적으로 반전된 관계로 되도록 함으로써, 광 반투과부와 광 투과부의 경계부 근방을 통과하여 회절 현상에 의해 서로 상대의 영역에 돌아 들어간 광이 서로 부정하도록 하여, 경계부에서의 광 강도를 거의 제로로 하여 경계부의 콘트라스트 즉 해상도를 향상시키는 것이다.
- [0006] 또한, 최근에는, 몰리브덴 실리사이드 화합물을 함유하는 재료를 차광막으로서 이용한 ArF 엑시머 레이저용의 바이너리 마스크 등도 출현하고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0007] 그런데, 최근의 노광 광원 파장의 단파장화에 수반하여, 포토마스크의 반복 사용에 의한 마스크 열화가 현저해지고 있다. 특히 위상 시프트 마스크의 경우, 노광 광원의 ArF 엑시머 레이저(파장 193nm) 조사에 의해, 투과율이나 위상차의 변화가 일어나고, 또한 선폭이 변화된다(굵다)고 하는 현상이 발생하고 있다. 위상 시프트 마스크의 경우, 이와 같은 투과율, 위상차의 변화는 마스크 성능에 영향을 주는 중요한 문제이다. 투과율의 변화가 커지면 전사 정밀도가 악화됨과 함께, 위상차의 변화가 커지면, 패턴 경계부에서의 위상 시프트 효과가 얻어지기 어렵게 되어, 패턴 경계부의 콘트라스트가 저하되어, 해상도가 크게 저하되게 된다. 또한, 선폭변화도 포토마스크의 CD 정밀도, 최종적으로는 전사되는 웨이퍼의 CD 정밀도를 악화시키게 된다.
- [0008] 본 발명자의 검토에 의하면, 이와 같은 포토마스크의 반복 사용에 의한 마스크 열화의 문제의 배경은 다음과 같이 추찰된다. 종래에는, 예를 들면 헤이즈가 발생하면 헤이즈를 제거하기 위한 세정을 행하였지만, 세정에 의한 막 감소(용출)는 피할 수 없어, 소위 세정 횟수가 마스크 수명을 결정하였다. 그러나, 최근의 헤이즈의 개선에 의해 세정 횟수가 저감되었기 때문에, 마스크의 반복 사용 기간이 연장되고, 그 만큼 노광 시간도 연장되었기 때문에, 특히 ArF 엑시머 레이저 등의 단파장광에 대한 내광성의 문제가 새롭게 현재화되고 있다.

[0009] 종래에서도, 광 반투과막의 내광성을 향상시키기 위해서, 예를 들면, 금속 및 실리콘을 주성분으로 하는 광 반투과막(위상 시프트막)을 대기 중 또는 산소 분위기 속에서 250~350℃, 90~150분 가열 처리하는 것(일본 특개 2002-156742호 공보 참조)이나, 금속 및 실리콘을 주성분으로 하는 광 반투과막(위상 시프트막) 위에 금속 및 실리콘을 주성분으로 하는 캡층을 형성하는 것(일본 특개 2002-258455호 공보 참조)은 행해지고 있었지만, 최근의 노광 광원의 단파장화가 진행되는 중에서, 노광광에 대한 막의 내광성의 한층 더한 향상이 요구되고 있다.

[0010] 또한, 패턴의 미세화에 수반하여, 포토마스크의 제조 코스트가 현저하게 상승되어 가고 있기 때문에, 포토마스크의 장기 수명화의 니즈가 높아져 가고 있어, 이 관점에서도 포토마스크의 내광성의 한층 더한 향상이 요구되고 있다.

[0011] 따라서 본 발명의 목적은, 파장 200nm 이하의 노광광에 대한 광 반투과막 등의 박막의 내광성을 향상시켜, 포토마스크 수명을 개선할 수 있는 포토마스크 블랭크 및 포토마스크의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0012] 본 발명자는, 노광 광원 파장의 단파장화에 수반하여, 포토마스크의 반복 사용에 의한 열화가 현저해지게 된 요인을 이하와 같이 추측하였다.

[0013] 본 발명자가 반복 사용에 의해 투과율이나 위상차 변화가 생긴 위상 시프트 마스크의 광 반투과막 패턴을 조사한 결과, MoSi계 막의 표층층에 Si와 O, 약간의 Mo를 함유하는 변질층이 생겨 있어, 이것이 투과율이나 위상차의 변화, 선평의 변화(굵어짐)의 주된 원인의 하나인 것이 판명되었다. 그리고, 이와 같은 변질층이 생기는 이유(메카니즘)는 다음과 같이 생각된다. 즉, 종래의 스퍼터 성막된 MoSi계 막(광 반투과막)은 구조적으로는 간극이 있어, 성막 후에 어닐링하였다고 하여도 MoSi막의 구조의 변화가 작기 때문에, 포토마스크의 사용 과정에서 이 간극에 예를 들면 대기 중의 산소(O₂)나 물(H₂O), 산소(O₂)가 ArF 엑시머 레이저와 반응함으로써 발생하는 오존(O₃) 등이 인입되어, 광 반투과막을 구성하는 Si나 Mo와 반응한다. 즉, 이와 같은 환경에서 광 반투과막을 구성하는 Si와 Mo는 노광광(특히 ArF 등의 단파장광)의 조사를 받으면 여기되어 천이 상태로 되어, Si가 산화 및 팽창됨(Si보다도 SiO₂의 체적이 크기 때문에)과 함께, Mo도 산화되어 광 반투과막의 표층층에 변질층이 생성된다. 그리고 포토마스크의 반복 사용에 의해, 노광광의 조사를 누적하여 받으면, Si의 산화 및 팽창이 더욱 진행됨과 함께, 산화된 Mo는 변질층 내를 확산하여, 표면에 석출되어, 예를 들면 MoO₃로 되어 승화하고, 그 결과, 변질층의 두께가 점차로 커지는(MoSi막 내에서의 변질층이 차지하는 비율이 커지는) 것으로 생각된다. 이와 같은 변질층이 발생하고, 더욱 확대되어 가는 현상은, 광 반투과막을 구성하는 Si나 Mo의 산화 반응의 계기로 되는 이들 구성 원자가 여기되어 천이 상태로 되는 데에 필요한 에너지를 갖는 ArF 엑시머 레이저 등의 단파장의 노광광의 경우에 현저하게 확인된다.

[0014] 본 발명자는, 이상의 해명 사실, 고찰에 기초하여, 변질층의 발생, 확대를 억제하는 방책으로서 MoSi막 등의 박막의 산화 속도를 억제하는 것에 주목하고, 또한 예의 연구를 계속한 결과, 본 발명을 완성한 것이다.

[0015] 즉, 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 이하에 열거하는 양태를 갖는다.

[0016] <양태 1>

[0017] 투광성 기관 위에, 전사 패턴을 형성하기 위한 박막을 갖는 포토마스크 블랭크의 제조 방법으로서, 상기 투광성 기관 위에, 금속 및 규소를 함유하는 재료로 이루어지는 박막을 성막하는 것, 및 다음으로, 그 박막을 패터닝하여 제작되는 포토마스크의 박막 패턴에 대하여 파장 200nm 이하의 노광광이 누적되어 조사된 경우에, 박막 패턴의 전사 특성이 소정 이상 변화되지 않도록, 상기 성막한 박막의 주표면을 미리 변질시키는 처리를 실시하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크의 제조 방법.

[0018] <양태 2>

[0019] 상기 처리에 의해 박막의 표층에 규소 및 산소를 함유하는 층을 형성하는 것을 특징으로 하는 양태 1에 기재된 포토마스크 블랭크의 제조 방법.

[0020] <양태 3>

[0021] 상기 처리는, 산소를 함유하는 분위기 속에서의 450℃~900℃의 가열 처리인 것을 특징으로 하는 양태 1 또는 2에 기재된 포토마스크 블랭크의 제조 방법.

- [0022] <양태 4>
- [0023] 상기 처리는, 산소를 함유하는 분위기 속에서의 에너지 밀도를 $5 \sim 14 \text{ J/cm}^2$ 로 플래시 램프 조사에 의한 어닐링 처리인 것을 특징으로 하는 양태 1 또는 2에 기재된 포토마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0024] <양태 5>
- [0025] 상기 처리는, 산소 플라즈마 처리인 것을 특징으로 하는 양태 1 또는 2에 기재된 포토마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0026] <양태 6>
- [0027] 상기 처리에 의해 변질된 박막의 표층의 두께가, 10 nm 이하인 것을 특징으로 하는 양태 1 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 포토마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0028] <양태 7>
- [0029] 투광성 기관 위에, 전사 패턴을 형성하기 위한 박막을 갖는 포토마스크 블랭크의 제조 방법으로서, 상기 투광성 기관 위에, 금속 및 규소를 함유하는 재료로 이루어지는 박막을 성막하는 것, 및 다음으로, 그 박막을 패터닝하여 제작되는 포토마스크의 박막 패턴에 대하여 파장 200 nm 이하의 노광광이 누적되어 조사된 경우에, 박막 패턴의 전사 특성이 소정 이상 변화되지 않도록, 상기 성막한 박막 위에 보호막을 형성하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0030] <양태 8>
- [0031] 상기 보호막은, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 양태 7에 기재된 포토마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0032] <양태 9>
- [0033] 상기 보호막의 두께가, 15 nm 이하인 것을 특징으로 하는 양태 7 또는 8에 기재된 포토마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0034] <양태 10>
- [0035] 상기 박막은, 천이 금속 실리사이드의 화합물을 함유하는 재료로 이루어지는 광 반투과막인 것을 특징으로 하는 양태 1 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 포토마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0036] <양태 11>
- [0037] 상기 박막은, 천이 금속 실리사이드의 화합물을 함유하는 재료로 이루어지는 차광막인 것을 특징으로 하는 양태 1 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 포토마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0038] <양태 12>
- [0039] 상기 천이 금속 실리사이드는, 몰리브덴 실리사이드인 것을 특징으로 하는 양태 10 또는 11에 기재된 포토마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0040] <양태 13>
- [0041] 양태 1 내지 12 중 어느 한 항에 기재된 포토마스크 블랭크에서의 상기 박막을, 에칭에 의해 패터닝하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 포토마스크의 제조 방법.
- [0042] 양태 1에 따르면, 박막의 주표면을 미리 변질시키는 처리를 실시함으로써, 박막을 구성하는 Si 원자의 산화 속도를 억제하여, 종래와 같은 Si의 산화 및 팽창에 의한 변질층의 발생, 확대를 억제할 수 있다. 그 때문에, ArF 엑시머 레이저 등의 파장 200 nm 이하의 단파장광을 노광 광원으로 하여 포토마스크의 반복 사용을 행하여, 포토마스크의 박막 패턴에 대하여 파장 200 nm 이하의 노광광이 누적되어 조사되어도, 박막 패턴의 전사 특성, 예를 들면 광 반투과막의 투과율이나 위상차의 변화, 선평 변화 등을 억제할 수 있다.
- [0043] 상기 처리는, 예를 들면, 양태 2에 있는 바와 같이, 박막의 주표면을 미리 변질시켜, 박막의 표층에 규소 및 산소를 함유하는 층을 형성하는 처리이다.
- [0044] 예를 들면 MoSi막에서의 변질층의 발생 메카니즘은 전술한 바와 같지만, 이 경우의 Si의 산화 속도(dx/dt)는,

$dx/dt = k \cdot C_0/N_0$ 로 표현할 수 있다. 여기서, k 는 산화 계면에서의 산화 반응 계수, C_0 는 산화 계면에서의 O_2/H_2O 농도, N_0 는 단위 체적당의 SiO_2 분자수이다. 따라서, 예를 들면, N_0 의 값을 크게 함으로써 Si 의 산화 속도를 억제할 수 있다. 따라서, 양태 2와 같이, 박막의 주표면을 미리 변질시키는 처리를 실시하여, 박막의 표층에 규소 및 산소를 함유하는 층을 형성함으로써, 박막의 표층의 SiO_2 분자수를 증가시킴으로써, Si 의 산화 속도를 억제한다. 이에 의해, 만약 H_2O , O_2 나 O_3 를 함유하는 환경에서 포토마스크에 대하여 ArF 엑시머 레이저 등의 노광 광 조사가 행하여져도, 종래와 같은 Si 의 산화 및 팽창에 의한 변질층의 발생, 확대를 효과적으로 억제하는 것이 가능하다. 그 때문에, 포토마스크의 반복 사용을 행하여, 포토마스크의 박막 패턴에 대하여 파장 200nm 이하의 노광광이 누적되어 조사되어도, 박막 패턴의 전사 특성, 예를 들면 광 반투과막의 투과율이나 위상차의 변화, 선폭 변화 등을 억제할 수 있다.

[0045] 박막의 주표면을 미리 변질시키는 처리로서는, 예를 들면 양태 3에 있는 바와 같이, 산소를 함유하는 분위기 속에서의 450℃~900℃의 가열 처리를 바람직하게 들 수 있다. 또한, 양태 4에 있는 바와 같이, 산소를 함유하는 분위기 속에서의 에너지 밀도를 5~14J/cm²로 플래시 램프 조사에 의한 어닐링 처리를 바람직하게 들 수 있다. 게다가, 양태 5에 있는 바와 같이, 산소 플라즈마 처리도 바람직하게 들 수 있다.

[0046] 또한, 박막의 주표면을 미리 변질시키는 처리에 의해 변질된 박막의 표층의 두께는, 10nm 이하인 것이 바람직하다(양태 6).

[0047] 양태 7에 따르면, 성막한 박막 위에 보호막을 형성함으로써, 박막을 구성하는 Si 원자의 산화 속도를 억제하여, 종래와 같은 변질층의 발생, 확대를 억제할 수 있다. 그 때문에, ArF 엑시머 레이저 등의 파장 200nm 이하의 단파장광을 노광 광원으로 하여 포토마스크의 반복 사용을 행하여, 포토마스크의 박막 패턴에 대하여 파장 200nm 이하의 노광광이 누적되어 조사되어도, 박막 패턴의 전사 특성, 예를 들면 광 반투과막의 투과율이나 위상차의 변화, 선폭 변화 등을 억제할 수 있다.

[0048] 상기 보호막은, 양태 8에 있는 바와 같이, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지는 것이 바람직하다. 예를 들면 $MoSi$ 박막 위에 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지는 보호막을 형성함으로써, 전술한 박막 표면의 SiO_2 분자수(N_0)를 증가시킴으로써, Si 의 산화 속도를 억제할 수 있다.

[0049] 또한, 이 경우의 상기 보호막의 두께는, 15nm 이하인 것이 바람직하다(양태 9).

[0050] 본 발명은, 예를 들면, 양태 10에 있는 바와 같이, 상기 박막이 천이 금속 실리사이드의 화합물을 함유하는 재료로 이루어지는 광 반투과막인 위상 시프트 마스크 블랭크나, 양태 11에 있는 바와 같이, 상기 박막이 천이 금속 실리사이드의 화합물을 함유하는 재료로 이루어지는 차광막인 바이너리 마스크 블랭크의 제조에 바람직하다. 특히, 상기 천이 금속 실리사이드 중에서도, 몰리브덴 실리사이드의 화합물을 함유하는 재료로 이루어지는 박막을 이용한 위상 시프트 마스크 블랭크나 바이너리 마스크 블랭크의 제조에 바람직하다(양태 12).

[0051] 또한, 양태 13에 있는 바와 같이, 포토마스크 블랭크에서의 상기 박막을, 에칭에 의해 패터닝하는 공정을 갖는 포토마스크의 제조 방법에 의해, ArF 엑시머 레이저 등의 단파장의 노광 광원에 대한 내광성을 향상시켜, 마스크 수명을 현저하게 개선한 포토마스크가 얻어진다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0052] 이하, 본 발명의 실시 형태를 상술한다.

[0053] [제1 실시 형태]

[0054] 본 실시 형태는, 투광성 기판 위에, 전사 패턴을 형성하기 위한 박막을 갖는 포토마스크 블랭크의 제조 방법으로서, 상기 투광성 기판 위에, 금속 및 규소를 함유하는 재료로 이루어지는 박막을 성막하고, 다음으로, 그 박막을 패터닝하여 제작되는 포토마스크의 박막 패턴에 대하여 파장 200nm 이하의 노광광이 누적되어 조사된 경우에, 박막 패턴의 전사 특성이 소정 이상 변화되지 않도록, 상기 성막한 박막의 주표면을 미리 변질시키는 처리를 실시하는 것을 특징으로 한다.

[0055] 투광성 기판은, 사용하는 노광 파장에 대하여 투명성을 갖는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 본 발명에서는, 석영 기판, 그 밖의 각종 글래스 기판(예를 들면, 소다 라임 글래스, 알루미늄실리케이트 글래스 등)을 이용할 수 있지만, 이 중에서도 석영 기판은, ArF 엑시머 레이저 또는 그것보다도 단파장의 영역에서 투명성이 높으므로, 특히 바람직하다.

- [0056] 전사 패턴을 형성하기 위한 박막은, 금속 및 규소를 함유하는 재료로 이루어지는 박막이며, 자세하게는 후술하지만, 예를 들면 천이 금속 실리사이드(특히 폴리브덴 실리사이드)의 화합물을 함유하는 재료로 이루어지는 광반투과막 또는 차광막을 들 수 있다.
- [0057] 투광성 기판 위에 상기 박막을 성막하는 방법으로서, 예를 들면 스퍼터 성막법을 바람직하게 들 수 있지만, 스퍼터 성막법에 한정되지 않는다.
- [0058] 본 실시 형태에서는, 상기 박막의 주표면을 미리 변질시키는 처리로서, 산소를 함유하는 분위기 속에서의 450℃~900℃의 가열 처리를 행한다. 가열 온도가 450℃ 미만이면, 세정 내성 및 온수 내성이 저하된다고 하는 문제가 있다. 한편, 가열 온도가 900℃보다도 높으면, 박막 자체가 열화될 우려가 생긴다.
- [0059] 특히 바람직하게는, 550℃~650℃의 범위에서의 가열 처리이다. 이것은, 600℃ 전후에서 Si-N의 결합이 증가하기 때문이라고 생각된다.
- [0060] 가열 처리에 이용하는 가열 장치는, 예를 들면 가열로, 오븐, 핫 플레이트 등 임의이다.
- [0061] 가열 처리는, 산소를 함유하는 분위기 속에서 행하지만, 예를 들면 가열로 내를 산소 치환한 분위기에서 행하는 것이 바람직하다. 물론, 대기 중에서 가열 처리를 행하여도 된다.
- [0062] 또한, 가열 처리 시간에 대해서는, 가열 온도 및 가열 처리에 의해 변질되는 박막의 표층의 두께와의 균형으로 결정하면 되지만, 대략 1시간~3시간 정도가 바람직하다.
- [0063] 또한, 본 실시 형태에서는, 박막의 주표면을 미리 변질시키는 가열 처리에 의해 변질된 박막의 표층의 두께는, 10nm 이하인 것이 바람직하고, 특히 5nm 이하인 것이 바람직하다. 이 변질된 표층의 두께가 10nm보다도 두꺼워지면, 변질된 표층에 의한 투과율의 변화량이 커지게 되어, 그 투과율 변화량을 미리 예상한 막 설계가 어렵게 된다. 또한, 변질된 표층의 두께의 하한에 대해서는, 1nm 이상인 것이 바람직하다. 1nm 미만이면, 박막을 구성하는 Si의 산화 속도를 억제하는 효과가 충분히 얻어지지 않는다.
- [0064] 본 실시 형태에 따르면, 박막의 주표면을 미리 변질시키는 처리로서 산소를 함유하는 분위기 속에서의 450℃~900℃의 가열 처리를 실시함으로써, 박막의 주표면을 미리 변질시켜, 박막의 표층에 규소 및 산소를 함유하는 층을 형성할 수 있다. 박막의 표층에 규소 및 산소를 함유하는 층을 형성함으로써, 박막의 표층의 SiO₂ 분자수를 증가시킴으로써, Si의 산화 속도를 억제한다. 이에 의해, 설령 H₂O나 O₂를 함유하는 환경에서 포토마스크에 대하여 ArF 엑시머 레이저 등의 노광광 조사가 행하여져도, 종래와 같은 Si의 산화 및 팽창에 의한 변질층의 발생, 확대를 효과적으로 억제하는 것이 가능하다. 그 때문에, 포토마스크의 반복 사용을 행하여, 포토마스크의 박막 패턴에 대하여 파장 200nm 이하의 노광광이 누적되어 조사되어도, 박막 패턴의 전사 특성, 예를 들면 광반투과막의 투과율이나 위상차의 변화, 선폭 변화 등을 억제할 수 있다.
- [0065] 본 실시 형태에 의해 얻어지는 포토마스크 블랭크에 의하면, 이 포토마스크 블랭크를 이용하여 제작되는 포토마스크에 대하여, 예를 들면 ArF 엑시머 레이저를 총 조사량 30kJ/cm²로 되도록 연속 조사한 경우, 예를 들면 MoSi계 광반투과막에서의 조사 전후의 광학 특성 변화량은, 투과율 변화량을 0.60% 이내, 위상차 변화량을 3.0도 이내로 하는 것이 가능하다. 또한, 투과율 변화량을 0.05% 이내, 위상차변화량을 1.0도 이내로 하는 것이 가능하다. 이와 같이 광학 특성 변화량은 작게 억제되고, 이 정도의 변화량은 포토마스크의 성능에 영향은 없다. 또한, 광반투과막 패턴의 선폭의 굽어짐(CD 변화량)에 관해서도, 5nm 이하로 억제하는 것이 가능하다.
- [0066] 또한, 본 실시 형태에 의해 얻어지는 예를 들면 MoSi계 차광막을 갖는 바이너리 마스크 블랭크를 이용하여 제작되는 포토마스크에 대하여, 마찬가지로 ArF 엑시머 레이저를 총 조사량 30kJ/cm²로 되도록 연속 조사한 경우, 차광막 패턴의 선폭의 굽어짐(CD 변화량)은, 5nm 이하로 억제하는 것이 가능하다.
- [0067] 또한, 조사량 30kJ/cm²(에너지 밀도 약 25mJ/cm²)라고 하는 것은, 포토마스크를 대략 100,000회 사용한 것에 상당하고, 통상의 포토마스크의 사용 빈도로 대략 3개월 사용한 것에 상당하기 때문에, 본 발명에 따르면, 파장 200nm 이하의 노광광에 대한 광반투과막 등의 박막의 내광성을 종래보다도 더욱 향상시켜, 포토마스크 수명을 현저하게 개선하는 것이 가능하게 된다고 할 수 있다.
- [0068] [제2 실시 형태]
- [0069] 본 실시 형태에서는, 상기 박막의 주표면을 미리 변질시키는 처리로서, 산소를 함유하는 분위기 속에서의 에너지 밀도를 5~14J/cm²로 플래시 램프 조사에 의한 어닐링 처리를 행한다. 조사 에너지 밀도가 5J/cm² 미만이면, 세정 내성 및 온수 내성이 저하된다고 하는 문제가 있다. 한편, 조사 에너지 밀도가 14J/cm²보다도 높으면, 박

막 자체가 열화될 우려가 생긴다.

- [0070] 본 발명에서 특히 바람직하게는, 산소를 함유하는 분위기 속에서의 에너지 밀도를 $8 \sim 12 \text{ J/cm}^2$ 의 범위에서의 플래시 램프 어닐링 처리이다.
- [0071] 본 실시 형태의 플래시 램프 어닐링 처리는, 예를 들면 대기 중, 산소를 함유하는 분위기 속에서 행하는 것이 바람직하지만, 특히 산소를 함유하는 분위기(예를 들면 산소와 질소의 혼합 가스 분위기) 속에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0072] 또한, 플래시 램프 어닐링 처리 중에는, 박막을 갖는 기판을 가열해 두는 것이 바람직하다. 기판 가열 온도는, 예를 들면, $150 \sim 350^\circ\text{C}$ 정도의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0073] 또한, 플래시 램프 조사에 의한 처리 시간(조사 시간)에 대해서는, 전술한 조사 에너지 밀도 및 상기 처리에 의해 변질되는 박막의 표층의 두께와의 균형으로 결정하면 되지만, 대략 $1 \sim 5 \text{ ms}$ 정도가 바람직하다.
- [0074] 또한, 본 실시 형태에서는, 박막의 주표면을 미리 변질시키는 플래시 램프 어닐링 처리에 의해 변질된 박막의 표층의 두께는, 10 nm 이하인 것이 바람직하고, 특히 5 nm 이하인 것이 바람직하다. 이 변질된 표층의 두께가 10 nm 보다도 두꺼워지면, 변질된 표층에 의한 투과율의 변화량이 커지게 되어, 그 투과율 변화량을 미리 예상한 막 설계가 어려워진다. 또한, 변질된 표층의 두께의 하한에 대해서는, 1 nm 이상인 것이 바람직하다. 1 nm 미만이면, 박막을 구성하는 Si의 산화 속도를 억제하는 효과가 충분히 얻어지지 않는다.
- [0075] 본 실시 형태에 따르면, 박막의 주표면을 미리 변질시키는 처리로서, 산소를 함유하는 분위기 속에서의 에너지 밀도를 $5 \sim 14 \text{ J/cm}^2$ 로 플래시 램프 조사에 의한 어닐링 처리를 실시함으로써, 박막의 주표면을 미리 변질시켜, 박막의 표층에 규소 및 산소를 함유하는 층을 형성할 수 있다. 박막의 표층에 규소 및 산소를 함유하는 층을 형성함으로써, 박막의 표층의 SiO_2 분자수를 증가시킴으로써, Si의 산화 속도를 억제한다. 이에 의해, 실링 H_2O , O_2 나 O_3 를 함유하는 환경에서 포토마스크에 대하여 ArF 엑시머 레이저 등의 노광광 조사가 행하여져도, 종래와 같은 Si의 산화 및 팽창에 의한 변질층의 발생, 확대를 효과적으로 억제하는 것이 가능하다. 그 때문에, 포토마스크의 반복 사용을 행하여, 포토마스크의 박막 패턴에 대하여 파장 200 nm 이하의 노광광이 누적되어 조사되어도, 박막 패턴의 전사 특성, 예를 들면 광 반투과막의 투과율이나 위상차의 변화, 선폭 변화 등을 억제할 수 있다.
- [0076] 본 실시 형태에 의해 얻어지는 포토마스크 블랭크에 의하면, 이 포토마스크 블랭크를 이용하여 제작되는 포토마스크에 대하여, 예를 들면 ArF 엑시머 레이저를 총 조사량 30 kJ/cm^2 로 되도록 연속 조사한 경우, 전술한 제1 실시 형태보다도 전사 특성의 변화량을 억제하는 것이 가능하게 되어, 예를 들면 MoSi계 광 반투과막에서의 조사 전후의 광학 특성 변화량은, 투과율 변화량을 0.50% 이내, 위상차 변화량을 3.0° 이내로 하는 것이 가능하고, 또한, 광 반투과막 패턴의 선폭의 굽어짐(CD 변화량)에 관해서는, 5 nm 이하로 억제하는 것이 가능하다. 또한, 본 실시 형태에 의해 얻어지는 예를 들면 MoSi계 차광막을 갖는 바이너리 마스크 블랭크를 이용하여 제작되는 포토마스크에 대하여, 마찬가지로 ArF 엑시머 레이저를 총 조사량 30 kJ/cm^2 로 되도록 연속 조사한 경우, 차광막 패턴의 선폭의 굽어짐(CD 변화량)은, 5 nm 이하로 억제하는 것이 가능하다.
- [0077] 또한, 플래시 램프 어닐링 처리를 실시하기 전에, 박막을 갖는 기판에 대하여 예를 들면 280°C 이하에서 저온 가열 처리를 행하여도 지장은 없다.
- [0078] [제3 실시 형태]
- [0079] 본 실시 형태에서는, 상기 박막의 주표면을 미리 변질시키는 처리로서, 산소 플라즈마 처리를 행한다. 구체적으로는, 예를 들면, 챔버 내를 산소 가스 분위기로 하여, 소정의 RF ICP 파워 및 RF 바이어스 파워를 인가함으로써, 산소 가스를 플라즈마화하고, 챔버 내에 설치한 박막에 대하여 산소 플라즈마를 조사함으로써 행한다.
- [0080] 산소 플라즈마 처리 중에는, 박막을 갖는 기판을 가열해 두는 것이 바람직하다.
- [0081] 또한, 산소 플라즈마 조사에 의한 처리 시간(조사 시간)에 대해서는, 산소 플라즈마 처리 조건 및 그 처리에 의해 변질되는 박막의 표층의 두께와의 균형으로 결정하면 되지만, 대략 $1 \sim 10$ 분 정도가 바람직하다.
- [0082] 본 실시 형태에서는, 박막의 주표면을 미리 변질시키는 산소 플라즈마 처리에 의해 변질된 박막의 표층의 두께는, 10 nm 이하인 것이 바람직하고, 특히 5 nm 이하인 것이 바람직하다. 이 변질된 표층의 두께가 10 nm 보다도 두꺼워지면, 변질된 표층에 의한 투과율의 변화량이 커지게 되어, 그 투과율 변화량을 미리 예상한 막 설계가 어려워진다. 또한, 변질된 표층의 두께의 하한에 대해서는, 1 nm 이상인 것이 바람직하다. 1 nm 미만이면, 박막을

구성하는 Si의 산화 속도를 억제하는 효과가 충분히 얻어지지 않는다.

- [0083] 본 실시 형태에 따르면, 박막의 주표면을 미리 변질시키는 처리로서, 산소 플라즈마 처리를 실시함으로써, 박막의 주표면을 미리 변질시켜, 박막의 표층에 규소 및 산소를 함유하는 층을 형성할 수 있다. 박막의 표층에 규소 및 산소를 함유하는 층을 형성함으로써, 박막의 표층의 SiO₂ 분자수를 증가시킴으로써, Si의 산화 속도를 억제한다. 이에 의해, 설령 H₂O, O₂나 O₃를 함유하는 환경에서 포토마스크에 대하여 ArF 엑시머 레이저 등의 노광 조사 행하여져도, 종래와 같은 Si의 산화 및 팽창에 의한 변질층의 발생, 확대를 효과적으로 억제하는 것이 가능하다. 그 때문에, 포토마스크의 반복 사용을 행하여, 포토마스크의 박막 패턴에 대하여 파장 200nm 이하의 노광광이 누적되어 조사되어도, 박막 패턴의 전사 특성, 예를 들면 광 반투과막의 투과율이나 위상차의 변화, 선폭 변화 등을 억제할 수 있다.
- [0084] 본 실시 형태에 의해 얻어지는 포토마스크 블랭크에 의하면, 이 포토마스크 블랭크를 이용하여 제작되는 포토마스크에 대하여, 예를 들면 ArF 엑시머 레이저를 총 조사량 30kJ/cm²로 되도록 연속 조사한 경우, 전술한 제1 실시 형태보다도 전사 특성의 변화량을 억제하는 것이 가능하게 되어, 예를 들면 MoSi계 광 반투과막에서의 조사 전후의 광학 특성 변화량은, 투과율 변화량을 0.1% 이내, 위상차 변화량을 1.0도 이내로 하는 것이 가능하고, 또한, 광 반투과막 패턴의 선폭의 굽어짐(CD 변화량)에 관해서는, 5nm 이하로 억제하는 것이 가능하다. 또한, 본 실시 형태에 의해 얻어지는 예를 들면 MoSi계 차광막을 갖는 바이너리 마스크 블랭크를 이용하여 제작되는 포토마스크에 대하여, 마찬가지로 ArF 엑시머 레이저를 총 조사량 30kJ/cm²로 되도록 연속 조사한 경우, 차광막 패턴의 선폭의 굽어짐(CD 변화량)은, 5nm 이하로 억제하는 것이 가능하다.
- [0085] 또한, 전술한 산소 플라즈마 처리를 실시하기 전에, 박막을 갖는 기판에 대하여 예를 들면 280℃ 이하에서 저온 가열 처리를 행하여도 지장은 없다.
- [0086] [제4 실시 형태]
- [0087] 본 실시 형태에서는, 투광성 기판 위에, 금속 및 규소를 함유하는 재료로 이루어지는 박막을 성막하고, 다음으로, 그 박막을 패터닝하여 제작되는 포토마스크의 박막 패턴에 대하여 파장 200nm 이하의 노광광이 누적되어 조사된 경우에, 박막 패턴의 전사 특성이 소정 이상 변화되지 않도록, 성막한 박막 위에 보호막을 형성한다. 성막한 박막 위에 보호막을 형성함으로써, 박막을 구성하는 Si 원자의 산화 속도를 억제하여, 종래와 같은 Si의 산화 및 팽창에 의한 변질층의 발생, 확대를 억제할 수 있다.
- [0088] 상기 보호막은, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지는 것이 바람직하다. 예를 들면 MoSi계 박막 위에 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지는 보호막을 형성함으로써, 전술한 박막 표면의 SiO₂ 분자수(N₀)를 증가시킴으로써, Si의 산화 속도를 억제할 수 있다. 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지는 보호막으로서, 예를 들면, SiON, SiO₂, SiOC, SiOCN 등을 들 수 있다. 특히 바람직하게는, SiON, SiO₂이다.
- [0089] 상기 보호막을 박막 위에 형성하는 방법으로서, 예를 들면 스퍼터 성막법을 바람직하게 이용할 수 있다. 물론, 스퍼터 성막법에 한정할 필요는 없고, 다른 성막법을 이용하여도 지장은 없다.
- [0090] 본 실시 형태에서는, 박막 위에 형성하는 보호막의 두께는, 15nm 이하인 것이 바람직하고, 특히 10nm 이하인 것이 바람직하다. 이 보호막의 두께가 15nm보다도 두꺼워지면, 형성한 보호막에 의한 투과율의 변화량이 커지게 되어, 그 투과율 변화량을 미리 예상한 막 설계가 하기 어려워진다. 또한, 보호막의 두께의 하한에 대해서는, 3nm 이상인 것이 바람직하다. 3nm 미만이면, 박막을 구성하는 Si의 산화 속도를 억제하는 효과가 충분히 얻어지지 않는다.
- [0091] 본 실시 형태에 따르면, 박막 위에 예를 들면 규소와 산소를 함유하는 보호막을 형성함으로써, 전술한 박막의 표층의 SiO₂ 분자수를 증가시킴으로써, Si의 산화 속도를 억제할 수 있다. 이에 의해, 설령 H₂O, O₂나 O₃를 함유하는 환경에서 포토마스크에 대하여 ArF 엑시머 레이저 등의 노광 조사 행하여져도, 종래와 같은 Si의 산화 및 팽창에 의한 변질층의 발생, 확대를 효과적으로 억제하는 것이 가능하다. 그 때문에, 포토마스크의 반복 사용을 행하여, 포토마스크의 박막 패턴에 대하여 파장 200nm 이하의 노광광이 누적되어 조사되어도, 박막 패턴의 전사 특성, 예를 들면 광 반투과막의 투과율이나 위상차의 변화, 선폭 변화 등을 억제할 수 있다.
- [0092] 본 실시 형태에 의해 얻어지는 포토마스크 블랭크에 의하면, 이 포토마스크 블랭크를 이용하여 제작되는 포토마스크에 대하여, 예를 들면 ArF 엑시머 레이저를 총 조사량 30kJ/cm²로 되도록 연속 조사한 경우, 전술한 제1 실시 형태보다도 전사 특성의 변화량을 억제하는 것이 가능하게 되어, 예를 들면 MoSi계 광 반투과막에서의 조사

전후의 광학 특성 변화량은, 투과율 변화량을 0.1% 이내, 위상차 변화량을 1.0도 이내로 하는 것이 가능하고, 또한, 광 반투과막 패턴의 선폭의 굽어짐(CD 변화량)에 관해서는, 5nm 이하로 억제하는 것이 가능하다. 또한, 본 실시 형태에 의해 얻어지는 예를 들면 MoSi계 차광막을 갖는 바이너리 마스크 블랭크를 이용하여 제작되는 포토마스크에 대하여, 마찬가지로 ArF 엑시머 레이저를 총 조사량 30kJ/cm²로 되도록 연속 조사한 경우, 차광막 패턴의 선폭의 굽어짐(CD 변화량)은, 5nm 이하로 억제하는 것이 가능하다.

- [0093] 이상, 몇가지의 실시 형태에 의해 설명한 바와 같이, 본 발명은, 특히 파장 200nm 이하의 단파장의 노광광을 노광 광원으로 하는 노광 장치에 이용되는 포토마스크를 제조하기 위한 포토마스크 블랭크, 예를 들면, 이하와 같은 마스크 블랭크의 제조에 바람직하다.
- [0094] (1) 상기 박막이 천이 금속 실리사이드(특히 몰리브덴 실리사이드)의 화합물을 함유하는 재료로 이루어지는 광 반투과막인 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0095] 상기 위상 시프트 마스크 블랭크는, 이것을 이용하여 위상 시프트 마스크로 하였을 때에, 예를 들면 ArF 엑시머 레이저 등의 단파장광을 노광 광원으로 하여 포토마스크의 반복 사용을 행하여도, 광 반투과막의 투과율이나 위상차의 변화, 선폭 변화 등이 억제되어, 성능이 열화되지 않아, 포토마스크의 수명을 현저하게 개선할 수 있다.
- [0096] 이러한 위상 시프트 마스크 블랭크로서는, 투광성 기판 위에 광 반투과막을 갖는 형태의 것으로서, 그 광 반투과막을 패터닝하여 시프터부를 형성하는 타입인 하프톤형 위상 시프트 마스크용의 마스크 블랭크가 있다.
- [0097] 상기 광 반투과막은, 실질적으로 노광에 기여하지 않는 강도의 광(예를 들면, 노광 파장에 대하여 1%~20%)을 투과시키는 것으로서, 소정의 위상차(예를 들면 180도)를 갖는 것이며, 이 광 반투과막을 패터닝한 광 반투과부와, 광 반투과막이 형성되어 있지 않은 실질적으로 노광에 기여하는 강도의 광을 투과시키는 광 투과부에 의해, 광 반투과부를 투과하여 광의 위상이 광 투과부를 투과한 광의 위상에 대하여 실질적으로 반전된 관계로 되도록 함으로써, 광 반투과부와 광 투과부의 경계부 근방을 통과하여 회절 현상에 의해 서로 상대의 영역에 돌아 들어간 광이 서로 부정하도록 하여, 경계부에서의 광 강도를 거의 제로로 하여 경계부의 콘트라스트 즉 해상도를 향상시키는 것이다.
- [0098] 또한, 위상 시프트 마스크 블랭크로서는, 투광성 기판 위에 차광막이나 광 반투과막을 갖는 형태의 것으로서, 투광성 기판을 에칭 등에 의해 파들어가 시프터부를 형성하는 기판 파들어가기 타입인 레벤손형 위상 시프트 마스크용이나 인헨서형 위상 시프트 마스크용의 마스크 블랭크를 들 수 있다.
- [0099] 또한, 위상 시프트 마스크 블랭크로서, 광 반투과막을 투과한 광에 기초하여 전사 영역에 형성되는 광 반투과막 패턴에 의한 피전사 기판의 패턴 불량을 방지하기 위해서, 투광성 기판 위에 광 반투과막과 그 위의 차광막을 갖는 형태로 하는 것 등을 들 수 있다.
- [0100] 이 광 반투과막은, 천이 금속 실리사이드의 화합물을 함유하는 재료로 이루어지고, 이들 천이 금속 실리사이드와, 산소 및/또는 질소를 주된 구성 요소로 하는 재료를 들 수 있다. 천이 금속에는, 몰리브덴, 탄탈, 텅스텐, 티탄, 하프늄, 니켈, 바나듐, 지르코늄, 니오븀, 팔라듐, 루테튬, 로듐 등이 적용 가능하다.
- [0101] 특히, 광 반투과막을 몰리브덴 실리사이드 질화물(MoSiN)로 형성하고, MoSiN막의 주표면을 미리 변질시키는 처리로서 가열 처리를 행하는 경우, 원하는 위상차 및 투과율을 가지면서, 가열 처리에 의한 투과율 변화를 억제하기 위해서, MoSiN막에서의 Mo와 Si의 함유비는, Mo를 10% 이상 14% 이하(바람직하게는, 11% 이상 13% 이하)로 하는 것이 바람직하다.
- [0102] 또한, 광 반투과막 위에 차광막을 갖는 형태의 경우에는, 상기 광 반투과막의 재료가 천이 금속 실리사이드를 함유하므로, 차광막의 재료는, 광 반투과막에 대하여 에칭 선택성을 갖는(에칭 내성을 갖는) 크롬이나, 크롬에 산소, 질소, 탄소 등의 원소를 첨가한 크롬 화합물로 구성한다.
- [0103] 또한, 광 반투과막 위에 차광막을 갖는 형태의 경우에는, 광 반투과막을 성막한 후, 상기 광 반투과막의 주표면을 미리 변질시키는 처리를 실시하고, 그 후 차광막을 성막하면 된다.
- [0104] (2) 상기 박막이 천이 금속 실리사이드(특히 몰리브덴 실리사이드)의 화합물을 함유하는 재료로 이루어지는 차광막인 바이너리 마스크 블랭크.
- [0105] 상기 차광막이 천이 금속 실리사이드계인 바이너리 마스크 블랭크는, 이것을 이용하여 바이너리 마스크로 하였을 때에, 예를 들면 ArF 엑시머 레이저 등의 단파장광을 노광 광원으로 하여 포토마스크의 반복 사용을 행하여도, 차광막의 차광성의 저하, 선폭 변화 등이 억제되어, 성능이 열화되지 않아, 포토마스크의 수명을 현저하게

개선할 수 있다.

- [0106] 이러한 바이너리 마스크 블랭크는, 투광성 기관 위에 차광막을 갖는 형태의 것이고, 이 차광막은, 천이 금속 실리사이드 화합물을 함유하는 재료로 이루어지고, 이들 천이 금속 실리사이드와, 산소 및/또는 질소를 주된 구성요소로 하는 재료를 들 수 있다. 천이 금속에는, 몰리브덴, 탄탈, 텅스텐, 티탄, 하프늄, 니켈, 바나듐, 지르코늄, 니오븀, 팔라듐, 루테튬, 로듐 등이 적용 가능하다.
- [0107] 특히, 차광막을 몰리브덴 실리사이드의 화합물로 형성하는 경우로서, 차광층(MoSi 등)과 표면 반사 방지층(MoSiON 등)의 2층 구조나, 또한 차광층과 기관 사이에 이면 반사 방지층(MoSiON 등)을 가한 3층 구조로 한 경우, 차광층의 몰리브덴 실리사이드 화합물에서의 Mo와 Si의 함유비는, 차광성의 관점에서는, Mo를 9% 이상 40% 이하(바람직하게는, 15% 이상 40% 이하, 더욱 바람직하게는 20% 이상 40% 이하)로 하는 것이 바람직하다.
- [0108] 또한, 차광막의 막 두께 방향에서의 조성은 연속적 또는 단계적으로 상이한 조성 경사막으로 하여도 된다.
- [0109] 또한, 레지스트막의 막 두께를 박막화하여 미세 패턴을 형성하기 위해서, 차광막 위에 에칭 마스크막을 갖는 구성으로 하여도 된다. 이 에칭 마스크막은, 천이 금속 실리사이드를 함유하는 차광막의 에칭에 대하여 에칭 선택성을 갖는(에칭 내성을 갖는) 크롬이나, 크롬에 산소, 질소, 탄소 등의 원소를 첨가한 크롬 화합물로 이루어지는 재료로 구성한다.
- [0110] 또한, 차광막 위에 에칭 마스크막을 갖는 형태의 경우에는, 차광막을 성막 한 후, 상기 차광막의 주표면을 미리 변질시키는 처리를 실시하고, 그 후 에칭 마스크막을 성막하면 된다.
- [0111] 또한, 포토마스크 블랭크에서의 상기 박막을 에칭에 의해 패터닝하는 공정을 갖는 포토마스크의 제조 방법으로서도 실시할 수 있다. 이 경우의 에칭은, 미세 패턴의 형성에 유효한 드라이 에칭이 바람직하게 이용된다.
- [0112] 이러한 포토마스크의 제조 방법에 의하면, ArF 엑시머 레이저 등의 단파장의 노광 광원에 대한 내광성을 향상시켜, 포토마스크를 반복 사용하여도 노광광 조사에 의한 전사 특성의 열화가 억제되어, 포토마스크의 수명을 현저하게 개선한 포토마스크가 얻어진다.
- [0113] 또한, 포토마스크에 대하여, 박막의 주표면을 변질시키는 처리를 재차 실시하여도 된다. 즉, 전술한 제1~제4 실시 형태 중 어느 하나에 의해 얻어진 포토마스크 블랭크를 이용하여 제작된 포토마스크에 대하여, 예를 들면, 산소를 함유하는 분위기 속에서의 450℃~900℃의 가열 처리, SiON 등의 보호막을 형성하는 처리, 산소 플라스마 조사에 의한 처리 중 어느 하나의 처리를 재차 행하여도 된다.
- [0114] 즉, (1) SiON 등의 보호막을 형성한 포토마스크 블랭크를 이용하여 제작된 포토마스크에 대하여, 가열 처리 또는 산소 플라스마 처리를 실시하고, (2) 산소 플라스마 처리를 실시한 포토마스크 블랭크를 이용하여 제작된 포토마스크에 대하여, 가열 처리, 보호막 형성 처리 또는 산소 플라스마 처리를 실시하고, (3) 플래시 램프 어닐링 처리를 실시한 포토마스크 블랭크를 이용하여 제작된 포토마스크에 대하여, 가열 처리, 산소 플라스마 처리 또는 보호막 형성 처리를 실시하고, (4) 가열 처리를 실시한 포토마스크 블랭크를 이용하여 제작된 포토마스크에 대하여, 산소 플라스마 처리, 가열 처리 또는 보호막 형성 처리를 실시하여도 된다.
- [0115] 이와 같이 포토마스크 블랭크 단계에서의 본 발명의 처리 외에, 형성된 박막 패턴에 대해서도 본 발명의 처리를 행함으로써, 특히 패턴의 측벽을 보호하고, 패턴의 측벽에서의 막 강화가 도모되어, 선평 변화를 보다 저감하는 것이 가능하게 된다.
- [0116] [실시예]
- [0117] 이하, 실시예에 의해, 본 발명의 실시 형태를 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0118] <실시예 1>
- [0119] 도 1은 본 실시예의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)의 단면도이다.
- [0120] 투광성 기관(1)으로서 사이즈 6인치각, 두께 0.25인치의 합성 석영 글래스 기관을 이용하고, 투광성 기관(1) 위에, 질화된 몰리브덴 및 실리콘으로 이루어지는 광 반투과막(2)을 성막하였다.
- [0121] 구체적으로는, 몰리브덴(Mo)과 실리콘(Si)의 혼합 타깃(Mo : Si=12mol% : 88mol%)을 이용하여, 아르곤(Ar)과 질소(N₂)와 헬륨(He)의 혼합 가스 분위기(가스 유량비 Ar : N₂ : He=8 : 72 : 100)에서, 가스압 0.3Pa, DC 전원의 전력을 3.0kW로 하여, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 몰리브덴, 실리콘 및 질소로 이루어지는 MoSiN 막을 69nm의 막 두께로 형성하였다. 또한, 이 MoSiN막은, ArF 엑시머 레이저에서, 투과율은 4.52%, 위상차가

182.5도로 되어 있었다.

- [0122] 다음으로, 상기 MoSiN막이 형성된 기판에 대하여 가열 처리를 실시하였다. 구체적으로는, 가열로를 이용하여, 대기 중에서 가열 온도를 550℃, 가열 시간을 1시간으로 하여, 가열 처리를 행하였다. 가열 처리 후의 MoSiN막의 단면을 TEM(투과형 전자 현미경)을 이용하여 자세하게 관찰한 바, MoSiN막의 표층 부분에 두께 대략 1nm의 피막이 형성되어 있었다. 또한 이 피막의 조성을 자세하게 분석한 바, Si와 산소를 주성분으로서 함유하는 막인 것을 확인하였다. 이 가열 처리 후의 MoSiN막은, ArF 엑시머 레이저에서, 투과율은 6.16%, 위상차가 184.4도로 되어 있었다. 따라서, 가열 처리 전후의 변화량은, 투과율이 +1.64%, 위상차가 +1.9도이다. 또한, 이 변화량을 미리 예상하여 원하는 광학 특성이 얻어지도록 막 설계를 행하면 된다.
- [0123] 이상과 같이 하여, 본 실시예의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)를 제작하였다.
- [0124] 다음으로, 상기의 위상 시프트 마스크 블랭크를 이용하여 하프톤형 위상 시프트 마스크를 제작하였다. 도 2는 위상 시프트 마스크 블랭크를 이용하여 위상 시프트 마스크를 제조하는 공정을 도시하는 단면도이다. 우선, 마스크 블랭크(10) 위에, 레지스트막(3)으로서, 전자선 묘화용 화학 증폭형 포지티브 레지스트막(후지 필름 일렉트로닉스 머테리얼즈사제 PRL009)을 형성하였다(도 2의 (a) 참조). 레지스트막(3)의 형성은, 스핀너(회전 도포장치)를 이용하여, 회전 도포하였다.
- [0125] 다음으로 상기 마스크 블랭크(10) 위에 형성된 레지스트막(3)에 대하여, 전자선 묘화 장치를 이용하여 원하는 패턴 묘화를 행한 후, 소정의 현상액으로 현상하여 레지스트 패턴(3a)을 형성하였다(도 2의 (b), (c) 참조).
- [0126] 다음으로, 상기 레지스트 패턴(3a)을 마스크로 하여, 광 반투과막(2)(MoSiN막)의 에칭을 행하여 광 반투과막 패턴(2a)을 형성하였다(도 2의 (d) 참조). 드라이 에칭 가스로서, SF₆과 He의 혼합 가스를 이용하였다.
- [0127] 다음으로, 잔존하는 레지스트 패턴을 박리하여, 위상 시프트 마스크(20)를 얻었다(도 2의 (e) 참조). 또한, 광 반투과막의 투과율, 위상차는 마스크 블랭크 제조 시와 거의 변화는 없었다.
- [0128] 얻어진 위상 시프트 마스크에 대하여, ArF 엑시머 레이저를 총 조사량 30kJ/cm²로 되도록 연속 조사하였다. 전술한 바와 같이, 조사량 30kJ/cm²(에너지 밀도 약 25mJ/cm²)라고 하는 것은, 포토마스크를 대략 100,000회 사용한 것에 상당하고, 통상의 포토마스크의 사용 빈도로 대략 3개월 사용한 것에 상당한다.
- [0129] 상기 조사 후의 광 반투과막(MoSiN막)의 투과율 및 위상차를 측정한 바, ArF 엑시머 레이저에서, 투과율은 6.70%, 위상차는 181.9도로 되어 있었다. 따라서, 조사 전후의 변화량은, 투과율이 +0.54%, 위상차가 -2.5도로, 변화량은 작게 억제되어 있고, 이 정도의 변화량은 포토마스크의 성능에 영향은 없다. 또한, 광 반투과막 패턴의 단면을 TEM(투과형 전자 현미경)을 이용하여 자세하게 관찰한 바, 특히 종래 발생하였던 바와 같은 두꺼운 변질층은 확인되지 않고, 선폭의 굵어짐(CD 변화량)에 관해서도 5nm 미만으로 억제되어 있었다. 따라서, 본 실시예의 위상 시프트 마스크 블랭크 및 위상 시프트 마스크는, 200nm 이하의 단파장의 노광 광원에 의한 누적 조사에 대하여, 매우 높은 내광성을 구비하고 있는 것을 알 수 있다.
- [0130] <실시예 2>
- [0131] 혼합 타깃의 MoSi비를 변화시킨 것을 제외하고 실시예 1과 마찬가지로 하여 투광성 기판 위에 광 반투과막으로서 MoSiN막을 성막하였다.
- [0132] 구체적으로는, 몰리브덴(Mo)과 실리콘(Si)의 혼합 타깃(Mo : Si=10mol% : 90mol%)을 이용하여, 아르곤(Ar)과 질소(N₂)와 헬륨(He)의 혼합 가스 분위기(가스 유량비 Ar : N₂ : He=8 : 72 : 100)에서, 가스압 0.3Pa, DC 전원의 전력을 3.0kW로 하여, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 몰리브덴, 실리콘 및 질소로 이루어지는 MoSiN막을 69nm의 막 두께로 형성하였다.
- [0133] 이 MoSiN막은, ArF 엑시머 레이저에서, 투과율은 4.86%, 위상차가 177.6도로 되어 있었다.
- [0134] 다음으로, 상기 MoSiN막이 형성된 기판에 대하여 플래시 램프 조사에 의한 어닐링 처리를 실시하였다. 구체적으로는, 챔버 내를 O₂ 및 N₂의 혼합 가스 분위기(가스 유량비 O₂ : N₂=30 : 70)로 하여, 에너지 밀도 10J/cm²의 플래시 램프광을 MoSiN막에 조사하였다. 이 때, 플래시 램프광의 조사 시간을 5msec, 기판 가열 온도를 300℃로 하였다. 플래시 램프 조사 후의 MoSiN막의 단면을 TEM(투과형 전자 현미경)을 이용하여 자세하게 관찰한 바, MoSiN막의 표층 부분에 두께 대략 2nm의 피막이 형성되어 있었다. 또한 이 피막의 조성을 자세하게 분석한 바, Si와 산소를 주성분으로서 함유하는 막인 것을 확인하였다. 이 플래시 램프 조사 후의 MoSiN막은, ArF 엑시머 레이저에서, 투과율은 5.79%, 위상차가 182.8도로 되어 있었다. 따라서, 플래시 램프 조사 전후의 변화량

은, 투과율이 +0.93%, 위상차가 +5.2도이다.

[0135] 이상과 같이 하여, 본 실시예의 위상 시프트 마스크 블랭크를 제작하였다.

[0136] 다음으로, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 상기의 위상 시프트 마스크 블랭크를 이용하여 하프톤형 위상 시프트 마스크를 제작하였다. 또한, 제작한 위상 시프트 마스크에서의 광 반투과막의 투과율, 위상차는 마스크 블랭크 제조 시와 거의 변화는 없었다.

[0137] 얻어진 본 실시예의 위상 시프트 마스크에 대하여, ArF 엑시머 레이저를 총조사량 $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ 로 되도록 연속 조사하였다. 조사 후의 광 반투과막(MoSiN막)의 투과율 및 위상차를 측정할 바, ArF 엑시머 레이저에서, 투과율은 6.25%, 위상차는 180.6도로 되어 있었다. 따라서, 조사 전후의 변화량은, 투과율이 +0.46%, 위상차가 -2.2도로, 변화량은 작게 억제되어 있고, 이 정도의 변화량은 포토마스크의 성능에 영향은 없다. 또한, 광 반투과막 패턴의 단면을 TEM(투과형 전자 현미경)을 이용하여 자세하게 관찰한 바, 특히 종래 발생하였던 바와 같은 두꺼운 변질층은 확인되지 않고, 선평의 굽어짐(CD 변화량)에 관해서도 5nm 미만으로 억제되어 있었다. 따라서, 본 실시예의 위상 시프트 마스크 블랭크 및 위상 시프트 마스크에 있어서도, 200nm 이하의 단파장의 노광 광원에 의한 누적 조사에 대하여, 매우 높은 내광성을 구비하고 있는 것을 알 수 있다.

[0138] <실시예 3>

[0139] 실시예 2와 완전히 마찬가지로 하여 투광성 기판 위에 광 반투과막으로서 MoSiN막을 성막하였다. 이 MoSiN막은, ArF 엑시머 레이저에서, 투과율 및 위상차는 실시예 2와 거의 동일하였다.

[0140] 다음으로, 상기 MoSiN막이 형성된 기판에 대하여 산소 플라즈마 처리를 실시하였다. 구체적으로는, 챔버 내를 O_2 가스 분위기(O_2 가스 유량 100sccm, 압력 5Pa)로 하여, RF ICP 파워를 750W, 및 RF 바이어스 파워를 250W 인가함으로써, O_2 가스를 플라즈마화하고, MoSiN막에 산소 플라즈마를 조사하였다. 이 때, 산소 플라즈마의 조사 시간을 5분, 10분으로 하여, 각각의 경우의 광학 특성의 변화를 측정하였다.

[0141] 이 산소 플라즈마 조사 후의 MoSiN막은, 조사 시간 5분의 경우, ArF 엑시머 레이저에서, 투과율은 5.16%, 위상차가 184.7도로 되어 있었다. 따라서, 산소 플라즈마 조사 전후의 변화량은, 투과율이 +0.27%, 위상차가 +3.7도이다.

[0142] 또한, 이 산소 플라즈마 조사 후의 MoSiN막은, 조사 시간 10분의 경우, ArF 엑시머 레이저에서, 투과율은 5.27%, 위상차가 180.2도로 되어 있었다. 따라서, 산소 플라즈마 조사 전후의 변화량은, 투과율이 +0.36%, 위상차가 -0.3도이다.

[0143] 또한, 산소 플라즈마 조사 후의 MoSiN막의 단면을 TEM(투과형 전자 현미경)을 이용하여 자세하게 관찰한 바, 어느 조사 시간에서도, MoSiN막의 표층 부분에 두께 대략 5~10nm의 피막이 형성되어 있었다. 또한 이 피막의 조성을 자세하게 분석한 바, Si와 산소를 주성분으로서 함유하는 막인 것을 확인하였다.

[0144] 이상과 같이 하여, 본 실시예의 위상 시프트 마스크 블랭크를 제작하였다.

[0145] 다음으로, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 상기의 위상 시프트 마스크 블랭크를 이용하여 각각 하프톤형 위상 시프트 마스크를 제작하였다. 또한, 제작한 위상 시프트 마스크에서의 광 반투과막의 투과율, 위상차는 마스크 블랭크 제조 시와 거의 변화는 없었다.

[0146] 얻어진 본 실시예의 위상 시프트 마스크에 대하여, ArF 엑시머 레이저를 총조사량 $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ 로 되도록 연속 조사하였다. 조사 후의 광 반투과막(MoSiN막)의 투과율 및 위상차를 측정하였다.

[0147] 산소 플라즈마의 조사 시간이 5분인 것의 경우, ArF 엑시머 레이저에서, 투과율은 5.13%, 위상차가 184.2도로 되어 있었다. 따라서, 조사 전후의 변화량은, 투과율이 +0.03%, 위상차가 -0.5도이었다.

[0148] 또한, 조사 시간 10분인 것의 경우, ArF 엑시머 레이저에서, 투과율은 5.31%, 위상차가 179.9도로 되어 있었다. 따라서, 산소 플라즈마 조사 전후의 변화량은, 투과율이 +0.04%, 위상차가 -0.3도이다.

[0149] 따라서, 변화량은 작게 억제되어 있고, 이 정도의 변화량은 포토마스크의 성능에 영향은 없다. 또한, 광 반투과막 패턴의 단면을 TEM(투과형 전자 현미경)을 이용하여 자세하게 관찰한 바, 특히 종래 발생하였던 바와 같은 두꺼운 변질층은 확인되지 않고, 선평의 굽어짐(CD 변화량)에 관해서도 5nm 미만으로 억제되어 있었다. 따라서, 본 실시예의 위상 시프트 마스크 블랭크 및 위상 시프트 마스크에 있어서도, 200nm 이하의 단파장의 노광 광원에 의한 누적 조사에 대하여, 매우 높은 내광성을 구비하고 있는 것을 알 수 있다.

- [0150] <실시예 4>
- [0151] 실시예 2와 완전히 마찬가지로 하여 투광성 기관 위에 광 반투과막으로서 MoSiN막을 성막하였다. 이 MoSiN막은, ArF 엑시머 레이저에서, 투과율 및 위상차는 실시예 2와 거의 동일하였다.
- [0152] 다음으로, 상기 MoSiN막 위에, 스퍼터링에 의해 SiON막을 형성하였다. 구체적으로는, Si 타깃을 이용하여, Ar과 일산화질소(NO)의 혼합 가스 분위기(가스 유량비 Ar : NO=1 : 4)에서, 가스압 0.2Pa, DC 전원의 전력을 3.0kW로 하여, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 실리콘, 산소 및 질소로 이루어지는 SiON막을 10nm의 막 두께로 형성하였다. 이 SiON막을 갖는 MoSiN막은, ArF 엑시머 레이저에서, 투과율은 6.23%, 위상차가 184.8도로 되어 있었다. 따라서, SiON막 형성 후의 변화량은, 투과율이 +1.36%, 위상차가 +3.7도이다.
- [0153] 이상과 같이 하여, 본 실시예의 위상 시프트 마스크 블랭크를 제작하였다.
- [0154] 다음으로, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 상기의 위상 시프트 마스크 블랭크를 이용하여 하프톤형 위상 시프트 마스크를 제작하였다. 또한, 제작한 위상 시프트 마스크에서의 광 반투과막의 투과율, 위상차는 마스크 블랭크 제조 시와 거의 변화는 없었다.
- [0155] 얻어진 본 실시예의 위상 시프트 마스크에 대하여, ArF 엑시머 레이저를 총조사량 30kJ/cm²로 되도록 연속 조사하였다. 조사 후의 광 반투과막(MoSiN막)의 투과율 및 위상차를 측정한 바, ArF 엑시머 레이저에서, 투과율은 6.22%, 위상차는 184.3도로 되어 있었다. 따라서, 조사 전후의 변화량은, 투과율이 -0.01%, 위상차가 -0.5도로, 변화량은 작게 억제되어 있고, 이 정도의 변화량은 포토마스크의 성능에 영향은 없다. 또한, 광 반투과막 패턴의 단면을 TEM(투과형 전자 현미경)을 이용하여 자세하게 관찰한 바, 특히 종래 발생하였던 바와 같은 두꺼운 변질층은 확인되지 않고, 선평의 굽어짐(CD 변화량)에 관해서도 5nm 미만으로 억제되어 있었다. 따라서, 본 실시예의 위상 시프트 마스크 블랭크 및 위상 시프트 마스크에 있어서도, 200nm 이하의 단파장의 노광 광원에 의한 누적 조사에 대하여, 매우 높은 내광성을 구비하고 있는 것을 알 수 있다.
- [0156] <실시예 5>
- [0157] 투광성 기관으로서 사이즈 6인치각, 두께 0.25인치의 합성 석영 글래스 기관을 이용하여, 투광성 기관 위에, 차광막으로서, MoSiON막(이면 반사 방지층), MoSi막(차광층), MoSiON막(표면 반사 방지층)을 각각 형성하였다.
- [0158] 구체적으로는, Mo와 Si의 혼합 타깃(Mo : Si=21mol% : 79mol%)을 이용하여 Ar과 O₂와 N₂와 He의 혼합 가스 분위기(가스 유량비 Ar : O₂ : N₂ : He=5 : 4 : 49 : 42)에서, 가스압 0.2Pa, DC 전원의 전력을 3.0kW로 하여, 몰리브덴, 실리콘, 산소, 질소로 이루어지는 막(Mo : 0.3원자%, Si : 24.6원자%, O : 22.5원자%, N : 52.6원자%)을 7nm의 막 두께로 형성하였다.
- [0159] 다음으로, Mo : Si=21mol% : 79mol%의 타깃을 이용하여, Ar과 He의 혼합 가스 분위기(가스 유량비 Ar : He=20 : 120)에서, 가스압 0.3Pa, DC 전원의 전력을 2.0kW로, 몰리브덴 및 실리콘으로 이루어지는 막(Mo : 21.0원자%, Si : 79원자%)을 30nm의 막 두께로 형성하였다.
- [0160] 다음으로, Mo : Si=4mol% : 96mol%의 타깃을 이용하여, Ar과 O₂와 N₂와 He(가스 유량비 Ar : O₂ : N₂ : He=6 : 5 : 11 : 16)에서, 가스압 0.1Pa, DC 전원의 전력을 3.0kW로, 몰리브덴, 실리콘, 산소, 질소로 이루어지는 막(Mo : 1.6원자%, Si : 38.8원자%, O : 18.8원자%, N : 41.1원자%)을 15nm의 막 두께로 형성하였다.
- [0161] 차광막의 합계 막 두께는 52nm로 하였다. 차광막의 광학 농도(OD)는 ArF 엑시머 레이저 노광광의 파장 193nm에서 3.0이었다.
- [0162] 그 후, 상기 차광막이 형성된 기관에 대하여 가열 처리를 실시하였다. 구체적으로는, 가열로를 이용하여, 대기 중에서 가열 온도를 550℃, 가열 시간을 1시간으로 하여, 가열 처리를 행하였다.
- [0163] 이상과 같이 하여, 본 실시예의 바이너리 마스크 블랭크를 제작하였다.
- [0164] 다음으로, 상기의 바이너리 마스크 블랭크를 이용하여 바이너리 마스크를 제작하였다. 우선, 마스크 블랭크 위에, 상기과 동일한 전자선 묘화용 화학 증폭형 포지티브 레지스트막(후지 필름 일렉트로닉스 머테리얼즈사제 PRL009)을 형성하였다.
- [0165] 다음으로 상기 마스크 블랭크 위에 형성된 레지스트막에 대하여, 전자선 묘화 장치를 이용하여 원하는 패턴 묘화를 행한 후, 소정의 현상액으로 현상하여 레지스트 패턴을 형성하였다.

- [0166] 다음으로, 상기 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 3층 구조의 차광막의 에칭을 행하여 차광막 패턴을 형성하였다. 드라이 에칭 가스로서, Cl_2 와 O_2 의 혼합 가스($\text{Cl}_2 : \text{O}_2=4 : 1$)를 이용하였다.
- [0167] 다음으로, 잔존하는 레지스트 패턴을 박리하여, 본 실시예의 바이너리 마스크를 얻었다. 또한, 차광막의 광학 농도(OD)는 ArF 엑시머 레이저 노광광의 파장 193nm에서 마스크 블랭크 제조 시와 거의 변화는 없었다.
- [0168] 얻어진 바이너리 마스크에 대하여, 또한 산소 플라즈마 처리를 실시하였다. 구체적으로는, 챔버 내를 O_2 가스 분위기(O_2 가스 유량 100sccm, 압력 5Pa)로 하여, RF ICP 파워를 750W, 및 RF 바이어스 파워를 250W 인가함으로써, O_2 가스를 플라즈마화하고, 차광막에 산소 플라즈마를 조사하였다. 이 때, 산소 플라즈마의 조사 시간을 5분으로 하였다.
- [0169] 산소 플라즈마 처리 후의 차광막의 단면을 TEM(투과형 전자 현미경)을 이용하여 자세하게 관찰한 바, MoSiON막/MoSi막/MoSiON막으로 이루어지는 패턴 측벽(특히 MoSi막)의 표면 부분에 두께 대략 5nm의 피막이 형성되어 있었다. 또한 이 피막의 조성을 자세하게 분석한 바, Si와 산소를 주성분으로서 함유하는 막인 것을 확인하였다.
- [0170] 산소 플라즈마 처리가 실시된 바이너리 마스크에 대하여, ArF 엑시머 레이저를 총 조사량 $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ 로 되도록 연속 조사하였다. 조사 후의 차광막 패턴의 단면을 TEM(투과형 전자 현미경)을 이용하여 자세하게 관찰한 바, 특히 종래 발생하였던 바와 같은 변질층은 확인되지 않고, 선평의 굽어짐(CD 변화량)에 관해서도 5nm 미만으로 억제되어 있었다. 따라서, 본 실시예의 바이너리 마스크 블랭크 및 바이너리 마스크는, 200nm 이하의 단파장의 노광 광원에 의한 누적 조사에 대하여, 매우 높은 내광성을 구비하고 있는 것을 알 수 있다.
- [0171] <실시예 6>
- [0172] 본 실시예는, 차광막에 관하여, MoSiON막(이면 반사 방지층)을 형성하지 않았던 것, 차광막에서의 MoSi막(차광층) 및 MoSiON막(표면 반사 방지층)에 관하여, 하기 조건에서 성막을 행하여, MoSi막(차광층)을 MoSiN막(차광층)으로 변화시키고, 그 막 두께 및 막 내의 Si 함유율을 변화시킨 것, MoSiON막(표면 반사 방지층)의 막 두께를 변화시킨 것, 차광막의 합계 막 두께를 변화시킨 것을 제외하고, 실시예 5와 마찬가지로 한다.
- [0173] 차광막에서의 MoSiN막(차광층)은, 몰리브덴, 실리콘, 질소로 이루어지는 막(Mo : 9원자%, Si : 72.8원자%, N : 18.2원자%)을 52nm의 막 두께로 형성하였다. 또한, 차광막에서의 MoSiON막(표면 반사 방지층)은, 몰리브덴, 실리콘, 산소, 질소로 이루어지는 막(Mo : 1.6원자%, Si : 38.8원자%, O : 18.8원자%, N : 41.1원자%)을 8nm의 막 두께로 형성하였다.
- [0174] 차광막의 합계 막 두께는 60nm로 하였다. 차광막의 광학 농도(OD)는 ArF 엑시머 레이저 노광광의 파장 193nm에서 3.0이었다.
- [0175] 그 후, 상기 차광막이 형성된 기관에 대하여 가열 처리를 실시하였다. 구체적으로는, 가열로를 이용하여, 대기 중에서 가열 온도를 550°C , 가열 시간을 1시간으로 하여, 가열 처리를 행하였다.
- [0176] 이상과 같이 하여, 본 실시예의 바이너리 마스크 블랭크를 제작하였다.
- [0177] 다음으로, 상기의 바이너리 마스크 블랭크를 이용하여 실시예 5와 마찬가지로 하여 바이너리 마스크를 제작하였다. 또한, 차광막의 광학 농도(OD)는 ArF 엑시머 레이저 노광광의 파장 193nm에서 마스크 블랭크 제조 시와 거의 변화는 없었다.
- [0178] 얻어진 바이너리 마스크에 대하여, 실시예 5와 마찬가지로의 조건에서 산소 플라즈마 처리를 실시하였다.
- [0179] 산소 플라즈마 처리 후의 차광막의 단면을 TEM(투과형 전자 현미경)을 이용하여 자세하게 관찰한 바, MoSiN막/MoSiON막으로 이루어지는 패턴 측벽(특히 MoSiN막)의 표면 부분에 두께 대략 5nm의 피막이 형성되어 있었다. 또한 이 피막의 조성을 자세하게 분석한 바, Si와 산소를 주성분으로서 함유하는 막인 것을 확인하였다.
- [0180] 산소 플라즈마 처리가 실시된 포토마스크에 대하여, ArF 엑시머 레이저를 총조사량 $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ 로 되도록 연속 조사하였다. 조사 후의 차광막 패턴의 단면을 TEM(투과형 전자 현미경)을 이용하여 자세하게 관찰한 바, 특히 종래 발생하였던 바와 같은 변질층은 확인되지 않고, 선평의 굽어짐(CD 변화량)에 관해서도 5nm 미만으로 억제되어 있었다. 따라서, 본 실시예의 바이너리 마스크 블랭크 및 바이너리 마스크는, 200nm 이하의 단파장의 노광 광원에 의한 누적 조사에 대하여, 매우 높은 내광성을 구비하고 있는 것을 알 수 있다.

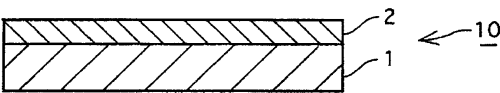
- [0181] <비교예 1>
- [0182] 투광성 기관으로서 사이즈 6인치각, 두께 0.25인치의 합성 석영 글래스 기관을 이용하여, 투광성 기관(1) 위에, 질화된 폴리브덴 및 실리콘으로 이루어지는 광 반투과막을 형성하였다.
- [0183] 구체적으로는, 폴리브덴(Mo)과 실리콘(Si)의 혼합 타깃(Mo : Si=10mol% : 90mol%)을 이용하여, 아르곤(Ar)과 질소(N₂)와 헬륨(He)의 혼합 가스 분위기(가스 유량비 Ar : N₂ : He=5 : 49 : 46)에서, 가스압 0.3Pa, DC 전원의 전력을 3.0kW로 하여, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 폴리브덴, 실리콘 및 질소로 이루어지는 MoSiN 막을 69nm의 막 두께로 형성하였다.
- [0184] 다음으로, 상기 MoSiN막이 형성된 투광성 기관에 대하여 가열 처리를 실시하였다. 구체적으로는, 대기 중에서 가열 온도를 280℃, 가열 시간을 2시간으로 하여, 하프톤형 위상 시프트 마스크 블랭크를 얻었다. 또한, 이 MoSiN막은, ArF 엑시머 레이저에서, 투과율은 6.11%, 위상차는 175.6도로 되어 있었다. 또한, 가열 처리 후의 MoSiN막의 단면을 TEM(투과형 전자 현미경)을 이용하여 자세하게 관찰한 바, MoSiN막의 표층 부분에 특별히 변화는 없고, 피막과 같은 것은 형성되어 있지 않았다.
- [0185] 다음으로, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 상기의 위상 시프트 마스크 블랭크를 이용하여 위상 시프트 마스크를 제작하였다. 또한, 제작한 위상 시프트 마스크에서의 광 반투과막의 투과율, 위상차는 마스크 블랭크 제조 시와 거의 변화는 없었다.
- [0186] 얻어진 본 비교예의 위상 시프트 마스크에 대하여, ArF 엑시머 레이저를 총 조사량 30kJ/cm²로 되도록 연속 조사하였다. 조사 후의 광 반투과막(MoSiN막)의 투과율 및 위상차를 측정한 바, ArF 엑시머 레이저에서, 투과율은 7.69%, 위상차는 170.8도로 되어 있었다. 따라서, 조사 전후의 변화량은, 투과율이 +1.58%, 위상차가 -4.8도로, 변화량은 매우 크고, 이 정도의 변화량이 발생하면 이미 포토마스크로서 사용할 수는 없다. 또한, 광 반투과막 패턴의 단면을 TEM(투과형 전자 현미경)을 이용하여 자세하게 관찰한 바, 종래 발생하였던 바와 같은 변질층이 확인되고, 그에 의한 선폭의 굵어짐(CD 변화량)도 10nm인 것이 인지되었다.
- [0187] <비교예 2>
- [0188] 비교예 1과 마찬가지로 하여 투광성 기관 위에 광 반투과막으로서 MoSiN막을 성막하였다. 다음으로, 상기 MoSiN막이 형성된 투광성 기관에 대하여 가열 처리를 실시하였다. 구체적으로는, 대기 중에서 가열 온도를 400℃, 가열 시간을 2시간으로 하여, 하프톤형 위상 시프트 마스크 블랭크를 얻었다. 또한, 이 MoSiN막은, ArF 엑시머 레이저에서, 투과율은 7.14%, 위상차는 178.1도로 되어 있었다. 또한, 가열 처리 후의 MoSiN막의 단면을 TEM(투과형 전자 현미경)을 이용하여 자세하게 관찰한 바, MoSiN막의 표층 부분에 특별히 변화는 없고, 피막과 같은 것은 형성되어 있지 않았다. 다음으로, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 상기의 위상 시프트 마스크 블랭크를 이용하여 위상 시프트 마스크를 제작하였다. 또한, 제작한 위상 시프트 마스크에서의 광 반투과막의 투과율, 위상차는 마스크 블랭크 제조 시와 거의 변화는 없었다.
- [0189] 얻어진 본 비교예의 위상 시프트 마스크에 대하여, ArF 엑시머 레이저를 총 조사량 30kJ/cm²로 되도록 연속 조사하였다. 조사 후의 광 반투과막(MoSiN막)의 투과율 및 위상차를 측정한 바, ArF 엑시머 레이저에서, 투과율은 7.77%, 위상차는 174.8도로 되어 있었다. 따라서, 조사 전후의 변화량은, 투과율이 +0.63%, 위상차가 -3.3도로, 변화량은 매우 크고, 이 정도의 변화량이 발생하면 이미 포토마스크로서 사용할 수는 없다. 또한, 광 반투과막 패턴의 단면을 TEM(투과형 전자 현미경)을 이용하여 자세하게 관찰한 바, 종래 발생하였던 바와 같은 변질층이 확인되고, 그에 의한 선폭의 굵어짐(CD 변화량)도 8nm인 것이 인지되었다.

도면의 간단한 설명

- [0190] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 위상 시프트 마스크 블랭크의 단면도.
- [0191] 도 2는 도 1의 위상 시프트 마스크 블랭크를 이용하여 위상 시프트 마스크를 제조하는 공정을 도시하는 단면도.
- [0192] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- [0193] 1 : 투광성 기관
- [0194] 2 : 광 반투과막
- [0195] 10 : 위상 시프트 마스크 블랭크

도면

도면1



도면2

