



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I610125 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：105125497

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 21 日

(51)Int. Cl. : G03F1/62 (2012.01)

(30)優先權：2012/03/23 日本

2012-066742

(71)申請人：HOYA 股份有限公司 (日本) HOYA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：鈴木壽幸 SUZUKI, TOSHIYUKI (JP) ; 石原重德 ISHIHARA, SHIGENORI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201142486A

TW 201202840A

JP 2003-248291A

JP 2004-318184A

審查人員：吳彥華

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：4 共 36 頁

(54)名稱

光罩基底、轉印用光罩及其等之製造方法

MASK BLANK, TRANSFER MASK AND METHOD OF MANUFACTURING THEM

(57)摘要

本發明之光罩基底之特徵在於：於透光性基板之主表面上包括轉印圖案形成用之薄膜，且上述薄膜包括含有過渡金屬及矽、且進而含有氧或氮中之至少任一者之材料，上述薄膜於其表層包括與除上述表層以外之區域之薄膜相比氧含量較多之氧化層，上述薄膜係形成為主表面側之中央部之厚度比外周部之厚度厚，且上述氧化層係形成為主表面側之中央部之厚度比外周部之厚度厚。

A mask blank according to this invention has a transparent substrate and a thin film formed on a main surface of the transparent substrate and adapted to be patterned into a transfer pattern. The thin film is made of a material containing a transition metal and silicon and further containing at least one of oxygen and nitrogen. The thin film has an oxidized layer formed as a surface layer and having an oxygen content greater than that of a remaining region except the surface layer. The thin film has a center portion greater in thickness than an outer peripheral portion on the main surface. The oxidized layer has a center portion greater in thickness than an outer peripheral portion on the main surface.

指定代表圖：

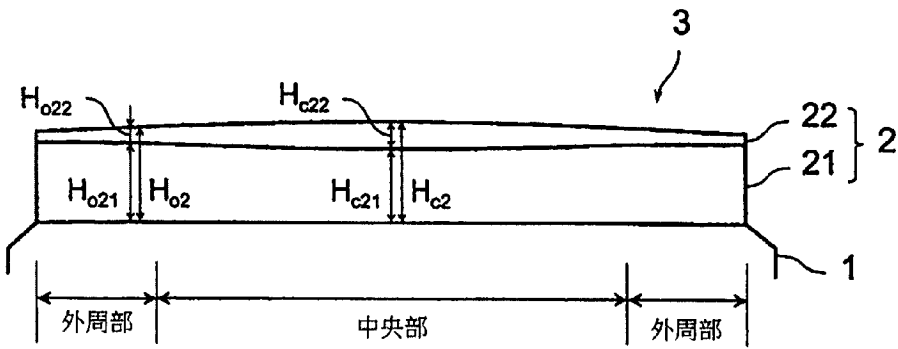


圖1

符號簡單說明：

- 1 . . . 透光性基板
- 2 . . . 薄膜
- 3 . . . 光罩基底
- 21 . . . 除表層以外之區域之薄膜
- 22 . . . 氧化層
- H<sub>c2</sub> . . . 厚度
- H<sub>c21</sub> . . . 厚度
- H<sub>c22</sub> . . . 厚度
- H<sub>o2</sub> . . . 厚度
- H<sub>o21</sub> . . . 厚度
- H<sub>o22</sub> . . . 厚度

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

光罩基底、轉印用光罩及其等之製造方法

MASK BLANK, TRANSFER MASK AND METHOD OF  
MANUFACTURING THEM

## 【技術領域】

本發明係關於一種光罩基底、轉印用光罩及其等之製造方法等。

## 【先前技術】

先前，眾所周知包括含有MoSiN或MoSiON等之半色調式相位偏移膜(以下稱為相位偏移膜)之光罩基底。於該光罩基底之製造中，一般係藉由單片式濺鍍裝置，而使相位偏移膜成膜於透光性基板之主表面。通常之單片式濺鍍裝置係於成膜室內之下方設置有載置透光性基板之旋轉台，於旋轉台之正上方配置有靶材。然而，於半色調式相位偏移膜之成膜中使用通常之單片式濺鍍裝置之情形時，由於透光性基板之主表面形狀為矩形，故而存在主表面之外周側之膜厚與中心側之膜厚相比容易變得相對較薄之問題。對相位偏移膜同時要求使曝光之光以特定穿透率透過之功能、及於透過之曝光之光、與以與該相位偏移膜之膜厚相同之距離於空氣中通過之曝光之光之間使特定相位差產生之功能。若於所成膜之相位偏移膜之面內之膜厚分佈中存在偏差，則有產生面內之穿透率分佈之偏差、或於面內之相位差分佈中產生偏差之虞。又，於將如MoSiN或MoSiON般含有矽之材料用於靶材，利用DC(Direct Current，直流)濺鍍法使含有氧或氮之材料之相位偏移膜成膜於透光性基板上之情形時，由於矽之氮化物或矽之氧化物之導電

性較低，故而於靶材表面容易因充電而產生微粒。有因該微粒落下至位於靶材表面之正下方之透光性基板上、進入至相位偏移膜而成為缺陷之虞。即，亦存在缺陷產生率會上升之問題。

為解決於利用濺鍍法使上述矩形狀之光罩基底成膜之情形時產生之特有之問題，而使用如日本專利特開2002-090978號公報(專利文獻1)所揭示般之單片式濺鍍裝置。該濺鍍裝置係相對於載置透光性基板之旋轉台而將靶材配置於斜上方，而於透光性基板與靶材之間取得水平距離及垂直距離之兩者(參照圖2)。藉由使用此種構成之濺鍍裝置(所謂斜入射濺鍍方式之濺鍍裝置)，使相位偏移膜成膜於透光性基板上，可抑制基板之中心側之膜厚變得相對較厚，且可減少靶材表面之因充電而產生之缺陷。

另一方面，包括如MoSiN或MoSiON般之含有金屬及矽之材料之薄膜於利用包括該薄膜之光罩基底製作轉印用光罩時，該轉印用光罩有對照射至光罩之曝光之光之耐光性不那麼高之問題。又，對在利用光罩基底製作轉印用光罩之製程中使用之化學藥品、或當對製成之轉印用光罩進行清洗時使用之清洗液的耐受性也不那麼高。進而，該材料之薄膜亦有具有相對較大之壓縮應力之傾向。為解決該等問題，例如，如日本專利特開2002-162726號公報(專利文獻2)所揭示般，對使含有金屬、矽及氮之光半透過膜成膜而成之玻璃基板進行加熱處理。

另一方面，藉由對包括含有金屬、矽及氮之光半透過膜之光罩基底，於空氣中或含有氧之氣體中進行加熱處理，可使耐光性提昇。於對該光罩基底進行加熱處理之情形時，若自然冷卻加熱處理後之光罩基底，則存在光半透過膜之光學特性之面內偏差變大之問題。為解決該問題，例如，如日本專利特開2006-323236號公報(專利文獻3)所揭示般，對進行加熱處理之後之光罩基底，利用冷卻機構強制性地進行冷卻處理。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開2002-090978號公報

專利文獻2：日本專利特開2002-162726號公報

專利文獻3：日本專利特開2006-323236號公報

### 【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

包括含有過渡金屬、矽及氮之材料之薄膜(光半透過膜等)係當於空氣中或含有氧之氣體中進行加熱處理時，自薄膜之表面獲取氧，而形成與膜中之其他區域相比氧濃度較高之層(氧化層)。於對該薄膜進行加熱處理之情形時，而且於進而亦進行強制冷卻處理之情形時，分別對1片光罩基底進行處理之所謂單片式處理可使薄膜之氧化層之面內的膜厚分佈之均勻性提高，其結果，可使處理後之薄膜中之光學特性之面內偏差更小。然而，若考慮產出量(throughput)，則較理想為一次性對複數片光罩基底進行處理之所謂批次式處理。於對複數片光罩基底以批次式進行加熱處理之情形時，作為加熱裝置，例如使用如專利文獻2之圖5所揭示之立式爐。

該立式爐係於石英管之內部設置有石英板。藉由將複數片光罩基底載置於該石英板，而於石英管之內部，複數片光罩基底相互隔開特定間隔而縱向堆積地配置。於此種光罩基底之配置狀態下，藉由配置於石英管之外周之加熱器，而進行加熱處理。此時，由於相對於光罩基底而加熱器位於端面側(外周側)之位置，故而自光罩基底之外周側施加來自加熱器之熱。又，於加熱處理結束後，於以自然冷卻之方式冷卻光罩基底之情形時，來自石英管之餘熱較多地賦予至光罩基底之外周側，因而變得難以冷卻。又，於自然冷卻之情形時，一面薄膜之表面溫度緩慢降低，一面自薄膜之表面獲取氧。因此，薄膜之表面

之氧之獲取量於面內較大地產生偏差，而容易產生薄膜之氧化層之面內之膜厚分佈之偏差。由於上述內容，而於應用對複數片光罩基底利用立式爐進行加熱處理、其後進行自然冷卻之方法之情形時，難以抑制薄膜之光學特性之偏差。

因此，本發明者等人銳意研究如當於光罩基底之加熱處理中使用立式爐之情形時可繼加熱處理之後繼續進行強制冷卻處理般之立式爐。其結果，發現如圖3所示之立式爐100之構成。圖3之立式爐100與專利文獻2所揭示之立式爐於以下方面較大地不同，即，藉由將冷媒導入至2層構造之石英管10之外管10A之內壁與內管10B之外壁所夾之空間，而具有可強制性地冷卻內管10B之功能(冷卻器)。藉由該功能，可強制性地冷卻內管10B之內部空間即加熱冷卻室17內(爐內)之氣體或光罩基底5。於外管10A之上部及下部，包括用以使冷媒流入、流出空間內之冷媒流入管11、冷媒流出管12。又，立式爐100包括用以使對光罩基底5進行加熱處理時暴露之氣體(空氣、含有氧之氣體等)流入、流出加熱冷卻室17內的氣體流入管13及氣體流出管14。於外管10A之外周設置有於對光罩基底5進行加熱處理時使用之加熱器(加熱器)15。而且，於爐內設置有用以載置複數片光罩基底5之石英板16。

藉由使用上述立式爐100，可實現以批次式對複數片光罩基底5進行加熱處理及強制冷卻處理。然而，判明即便於進行上述批次式之加熱處理及強制冷卻處理之情形時，亦難以抑制處理後之光罩基底5中之薄膜之光學特性之面內偏差。該立式爐100於進行強制冷卻處理時，利用冷媒冷卻石英管10之內管10B，進而，經由內管10B之內壁而冷卻加熱冷卻室17之氣體。由於複數片光罩基底5沿水平方向配置，故而最初強制冷卻光罩基底(薄膜)5之端面側(外周側)。而且，對薄膜4自端面側向中央側依次進行強制冷卻。薄膜4於表面溫度為特定

以上之狀態下較多地獲取氧，但若薄膜4之表面溫度快速降低，則獲取氧之量大幅度地降低。

圖4表示利用立式爐100進行加熱處理及強制冷卻處理後之光罩基底5之剖面。該光罩基底5係於在透光性基板1上形成包括含有過渡金屬、矽及氮之材料之薄膜4之步驟中，利用如圖2所示之斜入射濺鍍方式之濺鍍裝置，於如成為主表面內之膜厚均勻性較高之薄膜般之條件下形成有薄膜4者。即，薄膜4之中央部(中央側之區域)之膜厚 $H_{c4}$ 與外周部(外周側之區域)之膜厚 $H_{o4}$ 大致相同。如上所述，對該光罩基底5，於薄膜4之成膜後，利用立式爐100進行加熱處理及強制冷卻處理。該等處理後之光罩基底5係於薄膜4之外周部，氧化層42之厚度相對較薄，於薄膜之中央部，氧化層42之厚度相對較厚(除氧化層42以外之薄膜4之區域41係於外周部，厚度相對較厚，於中央部，厚度相對較薄)。即，中央部之氧化層42之膜厚 $H_{c42}$ 厚於外周部之氧化層42之膜厚 $H_{o42}$ (除氧化層42以外之薄膜4之區域41之中央部之膜厚 $H_{c41}$ 薄於外周部之膜厚 $H_{o41}$ )。此處，於圖4中，以透光性基板1之中心為基準之一邊規定特定長度之四邊形，將該四邊形之內側之區域設為中央部，將該四邊形之外側之區域設為外周部。例如於先前廣泛使用之光罩基底之尺寸、即透光性基板之一邊為約152 mm之方形狀之情形時，上述四邊形之一邊之長度例如設為132 mm即可。再者，該四邊形之一邊之長度並不限定於此。又，中央部與外周部之邊界線之形狀並不限定於四邊形。

先前，較理想為設置於光罩基底5之透光性基板1上之薄膜4之膜厚於主表面上儘量均勻。又，較理想為薄膜4之膜組成於主表面內亦儘量均勻。而且，以更接近均勻之膜厚之分佈及均勻之膜組成之分佈之方式，設定使薄膜4成膜之成膜裝置之條件，而執行薄膜形成步驟。因此，加熱處理及強制冷卻處理前之薄膜4的主表面內之穿透率

分佈之均勻性變高。於進行加熱處理及強制冷卻處理後形成於薄膜4之表層之氧化層42係與除該氧化層42以外之區域41之薄膜之材料相比穿透率大幅度地較高之材料。上述光罩基底5由於氧化層42之膜厚分佈之均勻性較低，故而薄膜4整體之穿透率之面內分佈之均勻性亦會變得較低(面內偏差會變大)。於薄膜4為不僅具有特定穿透率、而且亦具有相對於透過之曝光之光使特定量之相位偏移產生之功能的相位偏移膜之情形時，對主表面內之相位偏移量之分佈尤其要求較高之均勻性。因此，於薄膜4為相位偏移膜之情形時，尤其成為問題。進而，利用包括該薄膜4之光罩基底5製作之轉印用光罩於照射至光罩之曝光之光為波長較短之ArF準分子雷射之情形時，明顯表現出影響，因此成為問題。

#### [解決問題之技術手段]

為解決上述技術問題，本發明者等人進行了銳意研究。首先，判明於對複數片光罩基底之薄膜，利用立式爐100以批次式進行加熱處理及強制冷卻處理之情形時，難以使形成於薄膜之表層的氧化層之膜厚分佈均勻。因此，本發明者等人嘗試以氧化層之膜厚分佈於主表面之中央部較厚、於外周部較薄為前提條件，且以形成氧化層後之薄膜之穿透率分佈變得均勻之方式，於薄膜形成步驟之階段進行調整。首先，對於薄膜之膜組成，本發明者等人銳意研究了如於中央部穿透率較低、於外周部穿透率較高般之成膜條件。然而，判明不易以於形成薄膜之步驟中已成為上述穿透率分佈之方式進行控制。其次，本發明者等人銳意研究了利用形成薄膜時之膜厚分佈，使形成氧化層後之薄膜之穿透率分佈之均勻性提高。其結果，判明於形成薄膜之步驟中，只要將中央部形成得較厚、將外周部形成得較薄，即便於後續步驟中以批次式進行加熱處理及強制冷卻處理，亦可使最終形成氧化層後之薄膜之穿透率分佈之面內均勻性提高。

本發明係作為以上之本發明者等人銳意研究之結果而完成者，且具有以下構成。

(構成1)

一種光罩基底，其特徵在於：

於透光性基板之主表面上包括轉印圖案形成用之薄膜，且

上述薄膜包括含有過渡金屬及矽、且進而含有氧或氮中之至少任一者之材料，

上述薄膜於其表層包括與除上述表層以外之區域之薄膜相比氧含量較多之氧化層，

上述薄膜係形成為主表面側之中央部之厚度比外周部之厚度厚，且

上述氧化層係形成為主表面側之中央部之厚度比外周部之厚度厚。

(構成2)

如構成1之光罩基底，其特徵在於：上述薄膜係相對於曝光之光具有1%以上之穿透率之半透過膜。

(構成3)

如構成1之光罩基底，其特徵在於：上述薄膜對曝光之光具有1%以上之穿透率，且係使透過上述薄膜之曝光之光、與以與上述薄膜之膜厚相同之距離於空氣中通過之曝光之光之間產生相位差的半色調式相位偏移膜。

(構成4)

如構成2或3之光罩基底，其特徵在於：上述薄膜之上述穿透率之面內分佈為0.6%之範圍內。

(構成5)

如構成3之光罩基底，其特徵在於：上述薄膜之上述相位差之面

內分佈為4度之範圍內。

(構成6)

一種光罩基底之製造方法，其特徵在於：該光罩基底於透光性基板之主表面上包括轉印圖案形成用之薄膜，該光罩基底之製造方法包括：

薄膜形成步驟，其係於上述透光性基板之主表面上，利用含有過渡金屬及矽之靶材，於含有氧或氮中之至少任一者之濺鍍氣體中，利用濺鍍法形成上述薄膜；及

加熱冷卻處理步驟，其係對在上述薄膜形成步驟中形成的上述薄膜，於含有氧之氣體中進行加熱處理及強制冷卻處理；且

上述薄膜形成步驟係以主表面側之中央部之厚度厚於外周部之厚度之方式形成上述薄膜之步驟，

上述加熱冷卻處理步驟係於上述薄膜之表層形成與除該表層以外之區域之薄膜相比氧含量較多之氧化層之步驟，且係以主表面側之中央部之厚度厚於外周部之厚度之方式形成上述氧化層之步驟。

(構成7)

如構成6之光罩基底之製造方法，其特徵在於：上述加熱冷卻處理步驟係如下步驟，即，於加熱冷卻室內，以主表面為上下方向且於基板彼此間隔開間隔而縱向堆積地配置形成有上述薄膜之複數片上述透光性基板，利用配置於加熱冷卻室外、且透光性基板之端面側之加熱器及冷卻器，進行加熱處理及強制冷卻處理。

(構成8)

如構成7之光罩基底之製造方法，其特徵在於：上述加熱冷卻處理步驟係如下步驟，即，於利用加熱器進行加熱處理後，且於加熱冷卻室內之溫度為300℃以上時，利用冷卻器進行強制冷卻處理。

(構成9)

如構成6至8中任一項之光罩基底之製造方法，其特徵在於：上述薄膜形成步驟係使上述透光性基板繞經過主表面之中心之旋轉軸旋轉，將濺鍍靶材之濺鍍面配置於與上述透光性基板之主表面對向且相對於上述主表面具有角度之位置、且上述透光性基板之旋轉軸與經過上述濺鍍面之中心而與上述透光性基板之旋轉軸平行之直線錯開之位置，且利用濺鍍法形成上述薄膜。

(構成10)

如構成6至9中任一項之光罩基底之製造方法，其特徵在於：上述薄膜係相對於曝光之光具有1%以上之穿透率之半透過膜。

(構成11)

如構成6至9中任一項之光罩基底之製造方法，其特徵在於：上述薄膜對曝光之光具有1%以上之穿透率，且係使透過上述薄膜之曝光之光、與以與上述薄膜之膜厚相同之距離於空氣中通過之曝光之光之間產生相位差的半色調式相位偏移膜。

(構成12)

如構成10或11之光罩基底之製造方法，其特徵在於：上述薄膜之上述穿透率之面內分佈為0.6%之範圍內。

(構成13)

如構成11之光罩基底之製造方法，其特徵在於：上述薄膜之上述相位差之面內分佈為4度之範圍內。

(構成14)

一種轉印用光罩，其特徵在於：於如構成1至5中任一項之光罩基底之上述薄膜形成有轉印圖案。

(構成15)

一種轉印用光罩之製造方法，其特徵在於包括：圖案形成步驟，其係於利用如構成6至13中任一項之光罩基底之製造方法製造之

光罩基底之上述薄膜，形成轉印圖案。

**[發明之效果]**

根據本發明，於包括在表層包括氧化層之薄膜之光罩基底中，即便於上述氧化層之膜厚係形成為中央部比外周部厚之情形時，亦可將薄膜整體之穿透率等光學特性之主表面側之均勻性設為特定之容許範圍內。又，對包括薄膜之光罩基底進行加熱處理及強制冷卻處理，結果，即便於薄膜之表層形成氧化層，亦可將包括該表層之薄膜整體之穿透率等光學特性之主表面內之均勻性設為特定之容許範圍內。

**【圖式簡單說明】**

圖1係本發明之實施形態中之光罩基底之模式剖面圖。

圖2係於薄膜形成步驟中使用之濺鍍裝置之模式圖。

圖3係於加熱處理及強制冷卻處理中使用之立式爐之模式圖。

圖4係對先前之膜厚分佈之薄膜進行加熱處理及強制冷卻處理後之光罩基底之模式剖面圖。

**【實施方式】**

以下，對本發明詳細地進行說明。

如構成1般，本發明之光罩基底之特徵在於：於透光性基板之主表面上包括轉印圖案形成用之薄膜，且

上述薄膜包括含有過渡金屬及矽、且進而含有氧或氮中之至少任一者之材料，

上述薄膜於其表層包括與除上述表層以外之區域之薄膜相比氧含量較多之氧化層，

上述薄膜係形成為主表面側之中央部之厚度比外周部之厚度厚，且

上述氧化層係形成為主表面側之中央部之厚度比外周部之厚度厚。

又，如構成6般，本發明之光罩基底之製造方法之特徵在於：該光罩基底於透光性基板之主表面上包括轉印圖案形成用之薄膜，該光罩基底之製造方法包括：

薄膜形成步驟，其係於上述透光性基板之主表面上，利用含有過渡金屬及矽之靶材，於含有氧或氮中之至少任一者之濺鍍氣體中，利用濺鍍法形成上述薄膜；及

加熱冷卻處理步驟，其係對在上述薄膜形成步驟中形成的上述薄膜，於含有氧之氣體中進行加熱處理及強制冷卻處理；且

上述薄膜形成步驟係以主表面側之中央部之厚度厚於外周部之厚度之方式形成上述薄膜之步驟，

上述加熱冷卻處理步驟係於上述薄膜之表層形成與除該表層以外之區域之薄膜相比氧含量較多之氧化層之步驟，且係以主表面側之中央部之厚度厚於外周部之厚度之方式形成上述氧化層之步驟。

於本發明中，上述薄膜於其表層包括與除上述表層以外之區域之薄膜相比氧含量較多之氧化層。如圖1所示，該光罩基底3為於透光性基板1之主表面上包括轉印圖案形成用之薄膜2之構成，薄膜2於其表層包括與除上述表層以外之區域之薄膜21相比氧含量較多之氧化層22。又，上述薄膜2係形成為主表面側之中央部之厚度比外周部之厚度厚。如圖1所示，薄膜2係形成為主表面側之中央部之厚度 $H_{c2}$ 比外周部之厚度 $H_{o2}$ 厚。詳細而言，薄膜2係自薄膜2之外周部向中央部而膜厚增加。

此處，於圖1中，亦係以透光性基板1之中心為基準之一邊規定特定長度之四邊形，將該四邊形之內側之區域設為中央部，將該四邊形之外側之區域設為外周部。例如於先前廣泛使用之光罩基底之尺寸、即透光性基板之一邊為約152 mm之方形狀之情形時，上述四邊形之一邊之長度例如設為132 mm或142 mm即可。再者，該四邊形之

一邊之長度並不限定於此。又，中央部與外周部之邊界線之形狀並不限定於四邊形。薄膜2之中央部之厚度 $H_{c2}$ 尤佳為於薄膜2之中央部之中心測定之膜厚。又，薄膜2之外周部之厚度 $H_{o2}$ 較佳為於薄膜2之外周部與內周部之邊界線附近測定之膜厚。進而，於邊界線係一邊為132 mm之四邊形狀之情形時，薄膜2之外周部之厚度 $H_{o2}$ 更佳為於該四邊形之角部附近之薄膜2之外周部測定之膜厚。

上述氧化層22係形成為主表面側之中央部之厚度比外周部之厚度厚。如圖1所示，氧化層22係形成為主表面側之中央部之厚度 $H_{c22}$ 比外周部之厚度 $H_{o22}$ 厚。詳細而言，氧化層22係自薄膜2之外周部向中央部而膜厚增加。氧化層22之中央部之厚度 $H_{c22}$ 較佳為於薄膜2之主表面側之中心測定之膜厚。又，氧化層22之外周部之厚度 $H_{o22}$ 較佳為於氧化層22之外周部與內周部之邊界線附近測定之膜厚。進而，於邊界線係一邊為132 mm之四邊形狀之情形時，氧化層22之外周部之厚度 $H_{o22}$ 更佳為於該四邊形之角部附近之薄膜2之外周部測定之膜厚。

上述薄膜2之主表面側之外周部及中央部之各膜厚、以及上述氧化層22之主表面側之外周部及中央部之各膜厚取決於對利用光罩基底3製作轉印用光罩後之形成有轉印圖案之薄膜(薄膜圖案)要求之光學特性(對曝光之光之穿透率、應對曝光之光賦予之相位偏移量等)。以上述薄膜2滿足所要求之光學特性為前提條件，根據形成於該薄膜2之氧化層22之膜厚之面內分佈(上述氧化層22之主表面側之外周部之膜厚 $H_{o22}$ 、與中央部之膜厚 $H_{c22}$ 之差)、及因於該薄膜2形成氧化層22而改變之光學特性之變化量，決定於透光性基板1形成薄膜2時之膜厚分佈(上述薄膜之主表面側之外周部之膜厚 $H_{o2}$ 、及中央部之膜厚 $H_{c2}$ )。

本發明中之轉印圖案形成用之薄膜2由含有過渡金屬M及矽(Si)、進而含有氧(O)或氮(N)中之至少任一者之材料形成。一般而言，形成

於包含該等材料之薄膜2之表層的氧化層22成為矽及氧之含量較多之層之傾向較大。此種氧化層22與除氧化層22以外之薄膜之部分21相比，穿透率較高(材料之消光係數 $k$ 較小)，相對於透過之曝光之光產生之相位偏移量較小(材料之折射率 $n$ 較小)。然而，氧化層22使透過之曝光之光略衰減，且使透過之曝光之光之相位略偏移。為使薄膜2整體之主表面側之穿透率分佈及相位偏移量之分佈之均勻性提高，不可忽視因氧化層22而產生之影響。因此，於透光性基板1上，最初形成之薄膜2之膜厚分佈必需考慮於後續步驟中形成於該薄膜2之表層的氧化層22之膜厚分佈及該氧化層22對穿透率或相位偏移量造成之影響而決定。由此，並非單純地於形成氧化層後，以除氧化層以外之薄膜之區域之外周部之膜厚( $H_{o21}$ )與中央部之膜厚( $H_{c21}$ )成為同一之方式，選定薄膜之膜厚分佈即可。再者，較佳為除氧化層22以外之薄膜2之區域21之中央部之膜厚 $H_{c21}$ 薄於該區域21之外周部之膜厚 $H_{o21}$ 之構成。

上述氧化層22不包括因自然氧化或以轉印用光罩之形式使用(曝光之光之長時間照射)而形成者。於薄膜2之自然氧化或以轉印用光罩之形式使用之過程中形成於薄膜圖案之氧化層(以下稱為因自然氧化等而產生之氧化層)的表層之氧化均等地進行之傾向較強。因此，形成之表層之膜厚之均勻性相對較高，而難以成為如構成1或構成6之發明般之膜厚分佈之氧化層22。由此，於僅將因自然氧化等而產生之氧化層設為問題之情形時，於形成薄膜之步驟中，於主表面內改變膜厚分佈之必要性較低。於僅將因自然氧化等而產生之氧化層設為問題之情形時，若設為如本發明般之薄膜之構成，則反而有光學特性之面內偏差變大之虞。

於薄膜2中，中央部之厚度 $H_{c2}$ 與外周部之厚度 $H_{o2}$ 之比率無法以與上述薄膜2之組成、或上述薄膜2之穿透率、上述薄膜2之膜厚等之

關係一概而論，例如較佳為 $H_{O_2}/H_{C_2} = 0.94 \sim 0.99$ 之範圍，更佳為 $0.95 \sim 0.98$ 之範圍。於該情形時，氧化層22之中央部之厚度 $H_{C_{22}}$ 與外周部之厚度 $H_{O_{22}}$ 之比率例如較佳為 $H_{O_{22}}/H_{C_{22}} = 0.17 \sim 0.88$ 之範圍，更佳為 $0.25 \sim 0.75$ 之範圍。又，氧化層22之膜厚較佳為於最厚之部分(中央部)亦為4 nm以下，更佳為3 nm以下。

上述轉印圖案形成用之薄膜2包括含有過渡金屬M及矽(Si)、進而含有氧(O)或氮(N)中之至少任一者之材料。作為過渡金屬M，可列舉鉬(Mo)、鉭(Ta)、鎢(W)、鈦(Ti)、鉻(Cr)、鈦(Hf)、鎳(Ni)、釩(V)、鋯(Zr)、鈦(Ru)、銻(Rh)、鈮(Nb)、鉍(Pb)等中之任一者或合金等。包括如下情形，即，上述轉印圖案形成用之薄膜2除上述成分以外，亦包括含有碳、氫、惰性氣體(氮、氬、氦等)等之材料。

作為上述轉印圖案形成用之薄膜2，更具體而言，可列舉過渡金屬矽化物、過渡金屬矽化氮化物、過渡金屬矽化氮氧化物、過渡金屬矽化氧化物等。又，上述薄膜2包括單層構造、多層構造。上述薄膜2亦可為包括反射防止層之態樣。上述薄膜2包括組成傾斜膜。

上述薄膜2包括半透過膜。半透過膜包括單層構造、具有低穿透率層及高穿透率層之2層構造、多層構造。

又，半透過膜包括高穿透率型。高穿透率型係指例如相對於通常未達1~10%之穿透率而具有10~30%之相對較高之穿透率者。

上述薄膜2可設為相位偏移光罩或增強型光罩之半透過膜、或二元光罩之遮光膜。於二元光罩之遮光膜中，就EMF偏置(electromagnetic field bias，電磁場偏置)之觀點而言，要求相位差減小，例如於嚴格地問及相位差之面內分佈之情形時，具有本案發明之應用效果。

於本發明中，上述過渡金屬較佳為鉬。其原因在於：如上所述，包含MoSiN或MoSiON等材料之薄膜2有具有相對較大之壓縮應力

之傾向，而為使壓縮應力減少有效的是進行加熱處理，本案課題於該情形時變得尤其明顯。作為上述轉印圖案形成用之薄膜2，例如可列舉鉬矽化物(MoSi)、鉬矽化氮化物(MoSiN)、鉬矽化氮化氧化物(MoSiNO)、鉬矽化氧化物(MoSiO)、鉬矽化氮化碳化物(MoSiCN)、鉬矽化氧化碳化物(MoSiOC)、鉬矽化氧化氮化碳化物(MoSiOCN)等。

如構成6亦記載般，上述氧化層22較佳為於在含有氧之氣體中進行加熱處理及強制冷卻處理之加熱冷卻處理步驟之過程中形成於薄膜2。其原因在於：藉由利用強制冷卻對在加熱處理中受到加熱之薄膜2進行急冷，而容易控制薄膜表層之氧獲取量之面內偏差程度。

於本發明中，上述氧化層22較佳為藉由如構成6所示之加熱冷卻處理步驟而形成。該加熱冷卻處理係對包括薄膜2之光罩基底3，於含有氧之氣體中進行加熱處理，且進行於自然冷卻之前強制性地進行冷卻之強制冷卻處理。藉由加熱冷卻處理步驟而形成之氧化層22係加熱處理時之加熱溫度更高者成為高氧化度之覆膜，對在光罩基底製造時之清洗處理中使用之清洗液的耐受性、對在利用該光罩基底製作轉印用光罩之製程中使用之清洗液的耐受性、對清洗轉印用光罩時之清洗液的耐受性分別變高。為於包括含有過渡金屬及矽之材料之薄膜2之表層形成各種清洗耐受性較高之氧化層22，必需於至少300℃以上之加熱溫度下進行加熱處理。又，對薄膜2之加熱處理較佳為400℃以上之加熱溫度，更佳為450℃以上。另一方面，若考慮對透光性基板1之影響，較理想為對薄膜2之加熱處理之加熱溫度為900℃以下。

為實現對複數片光罩基底3同時進行上述加熱冷卻處理步驟，而如上述構成7所示，於加熱冷卻室內，以主表面為上下方向且於基板彼此間隔開間隔而縱向堆積地配置形成有薄膜2之複數片透光性基板1，較佳為設為於加熱冷卻室外、且透光性基板1之端面側(外周側)配

置加熱器及冷卻器，而進行加熱處理及強制冷卻處理之步驟。作為實現該步驟之加熱冷卻裝置，例如可列舉圖3所示之立式爐100。該立式爐100係將相較石英管10之內管10B為內側之空間設為加熱冷卻室17。於該加熱冷卻室17內配置有石英板16(由石英製成之支架)。該石英板16設置有基板支撐部16A，以可於對向之主表面彼此相互隔開間隔地配置形成有薄膜2之透光性基板1(光罩基底3)。又，於加熱冷卻室17連接有氣體流入管13及氣體流出管14。於加熱冷卻處理步驟中，使含有氧之氣體(空氣等)自氣體流入管13流入，且自氣體流出管14流出，而一直更換加熱處理室17內之氣體。

石英管10形成為外管10A與內管10B之2重管構造。於外管10A連接有冷媒流入管11、冷媒流出管12。藉由利用該冷媒流入管11、冷媒流出管12，使冷媒流入、流出外管10A之內壁與內管10B之外壁所夾之空間，可強制性地使內管10B之內部空間、即加熱冷卻室17冷卻。即，冷卻器包括石英管10、冷媒流入管11、冷媒流出管12及未圖示之冷媒供給源。根據配置於石英板16之光罩基底3與冷媒之位置關係，而自光罩基底3之外周側進行強制冷卻處理。於外管10A之外周設置有加熱器15作為加熱器。根據配置於石英板16之光罩基底3與加熱器15之位置關係，亦自光罩基底3之外周側進行加熱處理。

較理想為加熱冷卻處理中之強制冷卻處理至少於經加熱處理之光罩基底3之薄膜2以自然冷卻之方式下降至於氧化層22之形成中產生較大之偏差之溫度前進行。如上述構成8所示，較理想為將加熱冷卻處理步驟設為於利用加熱器進行加熱處理後、且於加熱冷卻室17內之溫度為300℃以上時利用冷卻器進行強制冷卻處理之步驟。此處所指之進行加熱處理後並不限於使作為加熱處理之熱源的加熱器停止之後，亦包括於使加熱器停止之前利用冷卻器開始進行強制冷卻之步驟。對上述薄膜2之加熱處理及強制冷卻處理較理想為如自薄膜2之外

周部向中央部進行加熱及冷卻般之加熱器及冷卻器之配置。藉由設為此種加熱器及冷卻器之配置，關於自於加熱處理中達到與自然氧化相比將氧獲取至膜中之速度大幅度地上升之溫度(約300℃)起、至於強制冷卻處理中薄膜2之表面溫度降低至將氧獲取至膜中之速度大幅度地降低之溫度為止之時間，可使中央部長於薄膜2之外周部。藉此，可使形成於薄膜2之表層的氧化層22之膜厚於主表面側為中央部厚於外周部。

於加熱處理中、及至少薄膜2之表面溫度降低到將氧獲取至膜中之速度大幅度地降低之溫度之前之期間之強制冷卻處理中，於光罩基底3之薄膜2之周圍必需存在含有氧之氣體。作為含有氧之氣體，亦可為空氣，較佳為經過化學過濾器之乾燥空氣。

上述薄膜形成步驟較佳為於如構成6所示之透光性基板1之主表面上，利用含有過渡金屬及矽之靶材，於含有氧或氮中之至少任一者之濺鍍氣體中，利用濺鍍法形成薄膜2之步驟。由於希望加熱冷卻處理步驟前之薄膜2之主表面側之膜組成之均勻性較高，故而較佳為利用單片式濺鍍裝置形成薄膜2。本發明中之薄膜2必需控制主表面側之膜厚分佈，但並非使膜厚分佈均勻，反而使外周部之膜厚相對較薄。因此，亦可使用與透光性基板1之形成薄膜2之側之主表面之正上方對向地配置有靶材面之構成之單片式濺鍍裝置。

另一方面，若考慮使所形成之薄膜2之缺陷品質(因微粒而導致之缺陷之減少)進一步提高，則上述薄膜形成步驟較佳為如構成9般，使上述透光性基板1繞經過主表面之中心之旋轉軸旋轉，將濺鍍靶材之濺鍍面配置於與上述透光性基板1之主表面對向且相對於上述主表面具有角度之位置、且上述透光性基板1之旋轉軸與經過上述濺鍍面之中心而與上述透光性基板1之旋轉軸平行之直線錯開之位置，且利用濺鍍法形成上述薄膜2。更具體而言，較佳為應用揭示於上述日本專

利特開2002-090978號公報中、且亦表示於圖2中之斜入射濺鍍法式之濺鍍裝置。再者，於該情形時，必需以所形成之薄膜2成為本發明之膜厚分佈之方式，調整靶材-基板間垂直距離(T/S)或偏移距離。較佳為一面使透光性基板1旋轉一面進行上述薄膜形成步驟。其原因在於：與未使透光性基板1旋轉之情形相比，可使薄膜2之膜厚等均勻地成膜。作為形成薄膜2之方法，可應用DC濺鍍法、RF(Radio Frequency，射頻)濺鍍法、離子束濺鍍法。上述薄膜形成步驟尤佳為DC濺鍍法。其原因在於：DC濺鍍法之成膜速度較大，且量產性優異。

於本發明中，作為上述薄膜2，可列舉如構成2或構成10般之對曝光之光具有1%以上之穿透率之半透過膜。作為此種半透過膜，例如可列舉增強型光罩製作用之相位差為零之半透過膜、或若僅利用半透過膜則無法獲得可使相位偏移效果產生之程度之相位差、但藉由自透光部之基板表面刻蝕特定深度而可獲得使相位偏移效果產生之相位差且用以製作相位偏移光罩的半透過膜。再者，於薄膜2為該半透過膜時，較佳為對薄膜2之曝光之光之穿透率為30%以下。

於本發明中，作為上述薄膜2，可列舉如構成3及構成11般之對曝光之光具有1%以上之穿透率、且可獲得使透過上述薄膜2之曝光之光、與以與上述薄膜2之膜厚相同之距離於空氣中通過之曝光之光之間產生相位偏移效果之特定相位差的半色調式相位偏移膜。再者，於薄膜2為半色調式相位偏移膜之情形時，較佳為對薄膜2之曝光之光之穿透率為30%以下。又，於薄膜2為半色調式相位偏移膜之情形時，藉由曝光之光透過該薄膜2而產生之相位差較佳為160度～200度之範圍，更佳為170度～190度之範圍。

於本發明中，於上述薄膜2為二元光罩之遮光膜之情形時，其膜厚較佳為65 nm以下，進而較佳為55 nm以下。又，於上述薄膜2為半

色調式相位偏移光罩之半色調式相位偏移膜之情形時，其膜厚較佳為75 nm以下，進而較佳為70 nm以下。又，於上述薄膜2為增強型光罩之半透過膜之情形時，其膜厚較佳為40 nm以下，進而較佳為30 nm以下。

於本發明中，上述薄膜2較佳為如構成4及構成12所示般上述穿透率之面內分佈為0.6%之範圍內。例如若為相對於穿透率之目標值而面內各處之穿透率為+0.6%之範圍內之情形、為-0.6%之範圍內之情形、相對於穿透率之目標值而面內各處之穿透率之最大值及最小值存在於 $\pm 0.3\%$ 之範圍內之情形，則上述穿透率之面內分佈成為0.6%之範圍內。進而較佳為上述薄膜2係相對於穿透率之目標值而面內各處之穿透率(穿透率之最大值及最小值)存在於 $\pm 0.3\%$ 之範圍內。

於本發明中，上述薄膜2較佳為如構成5及構成13所示般上述相位差之面內分佈為4度之範圍內。例如若為相對於相位差之目標值而面內各處之相位差為+4度之範圍內之情形、為-4度之範圍內之情形、相對於相位差之目標值而面內各處之相位差之最大值及最小值存在於 $\pm 2$ 度之範圍內之情形，則上述相位差之面內分佈成為4度之範圍內。進而較佳為上述薄膜2係相對於相位差之目標值而面內各處之相位差(相位差之最大值及最小值)存在於 $\pm 2$ 度之範圍內。

如構成14所示，本發明之轉印用光罩之特徵在於：於如構成1至5中任一項之光罩基底3之上述薄膜2形成有轉印圖案。

如構成15所示，本發明之轉印用光罩之製造方法之特徵在於包括：圖案形成步驟，其係於利用如構成6至13中任一項之光罩基底製造方法製造之光罩基底3之上述薄膜2，形成轉印圖案。

於本發明中，於利用光罩基底3製作轉印用光罩時，形成於光罩基底3之薄膜2上之光阻劑較佳為化學增幅型光阻劑。其原因在於適合高精度之加工。又，光阻劑較佳為電子束繪圖用之光阻劑。其原因在

於適合高精度之加工。

本發明適合用於藉由電子束繪圖而形成光阻圖案之電子束繪圖用之光罩基底。

於本發明中，透光性基板1只要係相對於使用之曝光波長具有透明性者，便無特別限制。於本發明中，作為透光性基板1，可使用石英基板、其他各種玻璃基板(例如CaF<sub>2</sub>基板、鹼石灰玻璃、無鹼玻璃基板、鋁矽酸鹽玻璃等)，其中，石英基板因於ArF準分子雷射之波長區域內透明性較高，故而尤其適合本發明。

於本發明中，轉印用光罩包括相位偏移光罩、未使用相位偏移效果之二元光罩。轉印用光罩包括光柵(reticle)。相位偏移光罩包括半色調型(三色調型，tritone type)等之相位偏移光罩、增強型光罩。

於本發明中，除上述半透過膜及其圖案以外，亦可形成其他薄膜及其圖案。例如於在上述半透過膜之上或下包括遮光膜之形態之情形時，由於上述半透過膜之材料包含過渡金屬矽化物，故而遮光膜之材料可包括對上述半透過膜具有蝕刻選擇性(具有蝕刻耐受性)之鉻、或向鉻中添加有氧、氮、碳等元素之鉻化合物。藉此，可於光半透過膜圖案之上或下形成遮光膜圖案。含有該鉻之材料除鉻單質(Cr)以外，亦包括於鉻(Cr)中含有氮(N)、氧(O)、碳(C)、氫(H)、氦(He)等元素中之一種以上之材料。例如包括Cr、CrN、CrO、CrNO、CrNC、CrCON等、或向該等中添加而使其分別含有氫(H)、氦(He)之材料。

於本發明中，於包含過渡金屬及矽之薄膜2之乾式蝕刻中，例如可使用SF<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CHF<sub>3</sub>等氟系氣體、其等與He、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Ar、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>等之混合氣體。又，於鉻系薄膜之乾式蝕刻中，可使用包括包含氯系氣體及氧氣之混合氣體之乾式蝕刻氣體。作為用於乾式蝕刻之氯系氣體，例如可列舉Cl<sub>2</sub>、SiCl<sub>4</sub>、HCl、CCl<sub>4</sub>、CHCl<sub>3</sub>等。

另一方面，於本發明之光罩基底3中，設置於透光性基板1上之

轉印圖案形成用之薄膜2由含有過渡金屬及矽、進而含有氧或氮中之至少任一者之材料形成。然而，即便於將包括矽及氮之材料、或於包括矽及氮之材料中含有選自半金屬元素、非金屬元素及稀有氣體中之1者以上之元素之材料用於形成本發明之圖案形成用薄膜2之材料之情形時，亦可應用本發明之圖案形成用之薄膜2之構成，且可獲得相同之效果。

作為具體之構成，光罩基底3於透光性基板1之主表面上包括轉印圖案形成用之薄膜2，且上述薄膜2包括含有矽及氮之材料、或於含有矽及氮之材料中含有選自半金屬元素、非金屬元素及稀有氣體中之1者以上之元素之材料，上述薄膜2於其表層包括與除上述表層以外之區域21之薄膜相比氧含量較多之氧化層22，上述薄膜2係形成為主表面側之中央部之厚度比外周部之厚度厚，上述氧化層22係形成為主表面側之中央部之厚度比外周部之厚度厚。

於應用有包括矽及氮之材料等之轉印圖案形成用之薄膜之情形時，雖未達到含有為折射率及消光係數較高之元素的過渡金屬之本發明之轉印圖案形成用之薄膜2之程度，但因亦加熱冷卻處理而使形成於薄膜之表層的氧化層之膜厚分佈不均勻，因而產生薄膜整體之穿透率分佈或相位偏移量之分佈之均勻性降低之情況。由此，於應用有包括矽及氮之材料等之轉印圖案形成用之薄膜之情形時，亦可藉由將薄膜2及氧化層22之各厚度設為本發明中規定之構成，而使薄膜整體之穿透率分佈或相位偏移量之分佈之均勻性提高。

同樣地，於本發明之光罩基底之製造方法中，即便於將薄膜形成步驟替換為如下步驟之情形時，即，利用矽靶材或包括於矽中含有選自半金屬元素及非金屬元素中之1者以上之元素之材料之靶材，利用於包括氮系氣體及稀有氣體之濺鍍氣體中實施之濺鍍法，而形成薄膜2，亦可獲得與利用本發明之光罩基底之製造方法獲得之效果相同

之效果。

作為具體之構成，光罩基底3於透光性基板1之主表面上包括轉印圖案形成用之薄膜2，該光罩基底之製造方法包括：薄膜形成步驟，其係於上述透光性基板1之主表面上，利用矽靶材或包括於矽中含有選自半金屬元素及非金屬元素中之1者以上之元素之材料之靶材，於包括氮系氣體及稀有氣體之濺鍍氣體中，利用濺鍍法形成上述薄膜2；及加熱冷卻處理步驟，其係對在上述薄膜形成步驟中形成之上述薄膜2，於含有氧之氣體中進行加熱處理及強制冷卻處理；且上述薄膜形成步驟係以主表面側之中央部之厚度厚於外周部之厚度之方式形成上述薄膜2之步驟，上述加熱冷卻處理步驟係於上述薄膜2之表層形成與除該表層以外之區域21之薄膜2相比氧含量較多之氧化層22之步驟，且係以主表面側之中央部之厚度厚於外周部之厚度之方式形成上述氧化層22之步驟。

上述薄膜2中含有之半金屬元素並無特別限定。半金屬元素中，若含有選自硼、銻、銻及碲中之一者以上之元素，則可令用作濺鍍靶材之矽含有該等半金屬元素，而可期待使靶材之導電性提高，故而較佳。於該光罩基底之製造方法之薄膜形成步驟中，亦可應用任一濺鍍法。由於靶材之導電性與含有過渡金屬之薄膜之情形相比較低，故而更佳為應用RF濺鍍法或離子束濺鍍法。

上述薄膜2中亦可含有任一非金屬元素。非金屬元素中，較佳為選自碳、氟及氫中之一者以上之元素。於上述薄膜形成步驟中使用之氮系氣體只要為含有氮之氣體，亦可應用任一氣體。由於較佳為將形成氧化層22前之上述薄膜2之氧含量抑制得較低，故而較佳為應用不含氧之氮系氣體，更佳為應用氮氣。於上述薄膜形成步驟中使用之稀有氣體可應用任一稀有氣體，若考慮成膜速度，則較佳為應用氬、氫、氙。又，若考慮緩解形成之薄膜2之應力，則較佳為應用原子量

較小之氬、氮，且積極地獲取至薄膜2。

再者，關於與包括由不含過渡金屬之材料形成之薄膜的上述光罩基底或該光罩基底之製造方法相關之其他構成，與本發明之光罩基底3或本發明之光罩基底3之製造方法之情形相同。又，關於利用包括由不含過渡金屬之材料形成之薄膜的上述光罩基底製作之轉印用光罩或該轉印用光罩之製造方法，亦與本發明之轉印用光罩或本發明之轉印用光罩之製造方法相同。

### 實施例

以下，基於實施例對本發明更具體地進行說明。

#### (實施例1)

作為透光性基板1，使用主表面為約152 mm×約152 mm之四邊形、且厚度為約6.25 mm之合成石英玻璃基板，於該透光性基板1上使用包括鉬、矽及氮之半透過膜(薄膜)2成膜。於半透過膜2之成膜中，使用圖2所示之所謂斜入射濺鍍方式且單片處理方式之DC濺鍍裝置。具體而言，利用鉬(Mo)與矽(Si)之混合靶材(Mo:Si = 12at%:88at%)，於氬(Ar)、氮(N<sub>2</sub>)與氦(He)之混合氣體環境(氣體流量比Ar:N<sub>2</sub>:He = 8:72:100)中，利用反應性濺鍍(DC濺鍍)，於透光性基板1上形成包括鉬、矽及氮之MoSiN膜(相位偏移膜)2。此時，以所形成之半透過膜2之平均膜厚為69 nm，且中央部之膜厚與外周部之膜厚相比厚18Å左右之方式，設定DC濺鍍裝置之成膜條件(T/S距離、偏移距離、濺鍍電壓之諸條件)。此處，形成之薄膜2之中央部與外周部之邊界設為以合成石英玻璃基板1之中心為基準之一邊為132 mm之四邊形。又，將該邊界之內側之區域設為中央部，將該邊界之外側之區域設為外周部。再者，此處，以形成氧化層22後之相位偏移膜(光罩基底3完成時之相位偏移膜)2對ArF準分子雷射之波長為193 nm之曝光之光的穿透率為6%，且相位偏移量成為177度之方式設定成膜條件。

關於所形成之MoSiN膜(相位偏移膜)2，對薄膜2之中央部(透光性基板之主表面之中心)，利用相位偏移量測定裝置(Lasertec公司製MPM193)，分別測定對作為ArF準分子雷射之波長的波長為193 nm之光之穿透率及相位偏移量，結果，穿透率為4.52%，相位偏移量為182.5度。又，作為相位偏移膜2之中央部之膜厚，利用X射線反射率法(XRR，X-Ray Reflectivity)測定透光性基板1之主表面之中心之膜厚，結果為702Å。作為相位偏移膜2之外周部之平均膜厚，利用X射線反射率法(XRR)測定邊界之四邊形之4個角部附近之各外周部之膜厚，算出平均值，結果為684Å。再者，於X射線反射率法之測定中使用Rigaku公司製GXR300RD。

其次，將以相同之順序成膜有製作成之MoSiN膜(相位偏移膜)2之5片透光性基板1隔開間隔且縱向堆積地載置於圖3之立式爐100之石英板16之各段之基板支撐部16A。此處，於石英板16之最上段與最下段之基板支撐部16A，載置有未使相位偏移膜2成膜之透光性基板(虛設基板)。其原因在於：最上段及最下段容易受到外界干擾等之影響，而難以控制氧化層22之膜厚。對薄膜2之加熱處理自於開始利用加熱器(加熱器)15加熱後加熱冷卻室17內之溫度達到450℃時起進行1小時。而且，藉由自使自加熱器15之加熱停止之後起，開始自冷媒流入管11注入冷媒，強制性地對加熱冷卻室17內進行冷卻，直至成為常溫。而對薄膜2進行強制冷卻處理。藉由該加熱處理及強制冷卻處理，而於MoSiN膜(相位偏移膜)之表層形成氧化層22。

對5片包括強制冷卻處理後之相位偏移膜2之透光性基板，以相同之方式測定對波長為193 nm之光的穿透率及相位偏移量。薄膜2之中央部(透光性基板之主表面之中心)之測定結果係穿透率平均為6.16%，相位偏移量平均為178.1度。又，於作為相位偏移膜之外周部的於形成氧化層22前測定過膜厚之4處外周部，分別以相同之方式測

定穿透率及相位偏移量，算出穿透率之平均值及相位偏移量之平均值。其結果，相位偏移膜2之外周部之平均穿透率為6.07%，平均相位偏移量為177.3。又，5片包括強制冷卻處理後之相位偏移膜2之透光性基板1係薄膜之中央部、外周部之穿透率之測定值均存在於自設計穿透率之 $6\% \pm 0.3\%$ 之範圍內。同時，5片光罩基底3之相位偏移膜2之中央部、外周部之相位偏移量之測定值均存在於自設計相位偏移量之 $177^\circ \pm 2^\circ$ 之範圍內。

進而，對包括該強制冷卻處理後之相位偏移膜2之透光性基板1，利用X射線反射率法(XRR)測定氧化層22之膜厚。其結果，相位偏移膜2之中央部之氧化層22膜厚比外周部厚。又，氧化層22之外周部與中央部之膜厚之差平均為 $15\text{\AA}$ 。

(比較例1)

以與實施例1相同之方式於透光性基板1上使包括鉬、矽、及氮之半透過膜(薄膜)4成膜。但，於該比較例中，於利用DC濺鍍裝置使半透過膜成膜時，應用如膜厚於主表面側儘量均勻般之成膜條件。因此，形成於透光性基板1上之MoSiN膜(相位偏移膜)4之外周部與中央部之膜厚差為 $5\text{\AA}$ 左右，與實施例1相比大幅度地減小。以相同之順序製作5片成膜有比較例1之MoSiN膜(相位偏移膜)4之透光性基板1。進而，對5片包括比較例1之相位偏移膜4之透光性基板，於與實施例1相同之條件下進行加熱處理及強制冷卻處理。藉由進行該加熱處理及強制冷卻處理，而於MoSiN膜(相位偏移膜)4之表層形成有氧化層42。

對5片包括強制冷卻處理後之相位偏移膜4之透光性基板，以相同之方式測定對波長為193 nm之光之穿透率及相位偏移量。薄膜4之中央部(透光性基板1之主表面之中心)之測定結果係穿透率為6.44%，相位偏移量為174.3度。又，於作為相位偏移膜4之外周部的於形成氧化層42前測定過膜厚之4處外周部，分別以相同之方式測定穿透率及

相位偏移量，算出穿透率之平均值及相位偏移量之平均值。其結果，相位偏移膜4之外周部之平均穿透率為5.72%，平均相位偏移量為180.1。又，5片包括強制冷卻處理後之相位偏移膜4之透光性基板1係薄膜4之中央部、外周部之穿透率之測定值均為自設計穿透率之 $6\% \pm 0.3\%$ 之範圍外。同時，5片光罩基底5係相位偏移膜4之中央部、外周部之相位偏移量之測定值均為自設計相位偏移量之 $177^\circ \pm 2^\circ$ 之範圍外。

#### (相位偏移光罩之製作)

於在上述實施例1中製造之相位偏移光罩基底3之相位偏移膜2上，使包括含有鉻之材料之遮光膜成膜，而製作包括遮光膜之相位偏移光罩基底。成膜之遮光膜設為自相位偏移膜2側依次積層有CrCON膜(膜厚為30 nm)、CrN膜(膜厚為4 nm)、CrOCN膜(膜厚為14 nm)之構造。於包括該MoSiN之相位偏移膜2及包括Cr系材料之遮光膜之積層構造中，對ArF準分子雷射之波長(193 nm)之光學濃度為3.1。

利用包括該製作之遮光膜之相位偏移光罩基底，製作半色調型相位偏移光罩。具體而言，首先，於光罩基底之遮光膜上形成電子束繪圖用化學增幅型正型光阻膜(富士軟片電子材料(Fujifilm Electronic Materials)公司製PRL009)作為光阻膜。光阻膜之形成係利用旋轉器(旋轉塗佈裝置)進行旋轉塗佈。

其次，對形成於上述光罩基底上之光阻膜，利用電子束繪圖裝置進行應形成於相位偏移膜之轉印圖案之繪圖後，利用特定之顯影液進行顯影，而形成光阻圖案。

繼而，以上述光阻圖案為光罩，進行遮光膜之蝕刻而形成遮光膜圖案。使用 $\text{Cl}_2$ 與 $\text{O}_2$ 之混合氣體作為乾式蝕刻氣體。

其次，以上述光阻圖案或遮光膜圖案為光罩，進行相位偏移膜之蝕刻而形成相位偏移圖案。使用 $\text{SF}_6$ 與He之混合氣體作為乾式蝕刻

氣體。

其次，除去殘存之光阻圖案，藉由旋轉塗佈而新形成電子束繪圖用化學增幅型正型光阻膜(富士軟片電子材料公司製PRL009)。進而，對所形成之光阻膜，利用電子束繪圖裝置進行應形成於遮光膜之轉印圖案(遮光帶等)之繪圖後，利用特定之顯影液進行顯影而形成光阻圖案。

其次，以該光阻圖案為光罩，進行遮光膜之蝕刻而形成遮光帶等圖案。最後，除去殘存之光阻圖案，實施特定之清洗處理，而獲得相位偏移光罩。該相位偏移光罩之相位偏移圖案之穿透率及相位差之面內均勻性較高，而可以高精度進行曝光轉印。

【符號說明】

|       |             |
|-------|-------------|
| 1     | 透光性基板       |
| 2、4   | 薄膜          |
| 3、5   | 光罩基底        |
| 10    | 石英管         |
| 10A   | 外管          |
| 10B   | 內管          |
| 11    | 冷媒流入管       |
| 12    | 冷媒流出管       |
| 13    | 氣體流入管       |
| 14    | 氣體流出管       |
| 15    | 加熱器(加熱器)    |
| 16    | 石英板         |
| 16A   | 基板支撐部       |
| 17    | 加熱冷卻室       |
| 21、41 | 除表層以外之區域之薄膜 |

|                  |     |
|------------------|-----|
| 22、42            | 氧化層 |
| 100              | 立式爐 |
| H <sub>c2</sub>  | 厚度  |
| H <sub>c4</sub>  | 膜厚  |
| H <sub>c21</sub> | 厚度  |
| H <sub>c22</sub> | 厚度  |
| H <sub>c41</sub> | 膜厚  |
| H <sub>c42</sub> | 膜厚  |
| H <sub>o2</sub>  | 厚度  |
| H <sub>o4</sub>  | 膜厚  |
| H <sub>o21</sub> | 厚度  |
| H <sub>o22</sub> | 厚度  |
| H <sub>o41</sub> | 膜厚  |
| H <sub>o42</sub> | 膜厚  |

## 發明摘要

※ 申請案號：105125497(由102106075分割)

※ 申請日：102/02/21

※IPC 分類：G03F 1/62 (2012.01)

## 【發明名稱】

光罩基底、轉印用光罩及其等之製造方法

MASK BLANK, TRANSFER MASK AND METHOD OF  
MANUFACTURING THEM

## 【中文】

本發明之光罩基底之特徵在於：於透光性基板之主表面上包括轉印圖案形成用之薄膜，且上述薄膜包括含有過渡金屬及矽、且進而含有氧或氮中之至少任一者之材料，上述薄膜於其表層包括與除上述表層以外之區域之薄膜相比氧含量較多之氧化層，上述薄膜係形成為主表面側之中央部之厚度比外周部之厚度厚，且上述氧化層係形成為主表面側之中央部之厚度比外周部之厚度厚。

## 【英文】

A mask blank according to this invention has a transparent substrate and a thin film formed on a main surface of the transparent substrate and adapted to be patterned into a transfer pattern. The thin film is made of a material containing a transition metal and silicon and further containing at least one of oxygen and nitrogen. The thin film has an oxidized layer formed as a surface layer and having an oxygen content greater than that of a remaining region except the surface layer. The thin film has a center portion greater in thickness than an outer peripheral portion on the main surface. The oxidized layer has a center portion greater in thickness than an outer peripheral portion on the main surface.

圖式

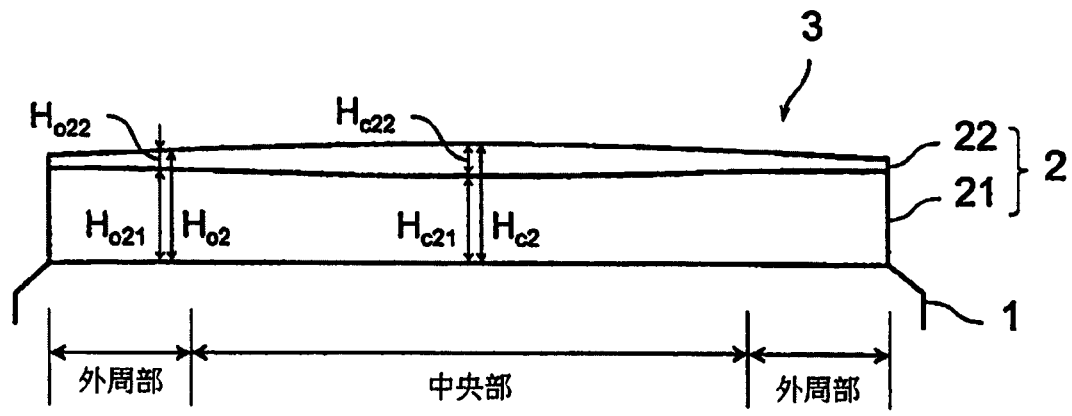


圖1

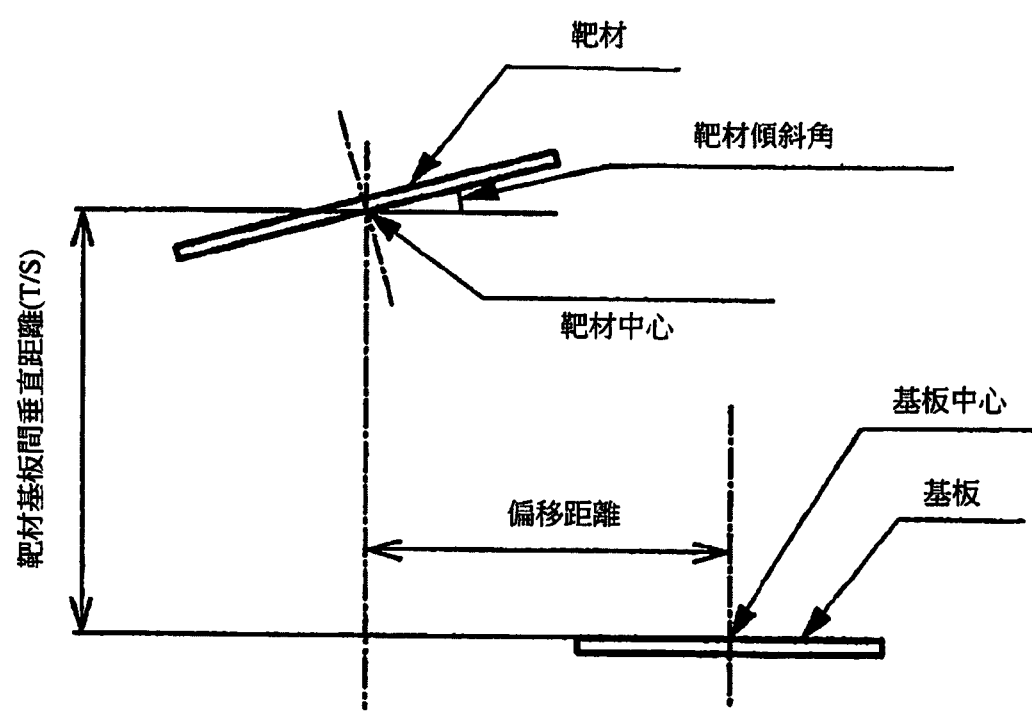
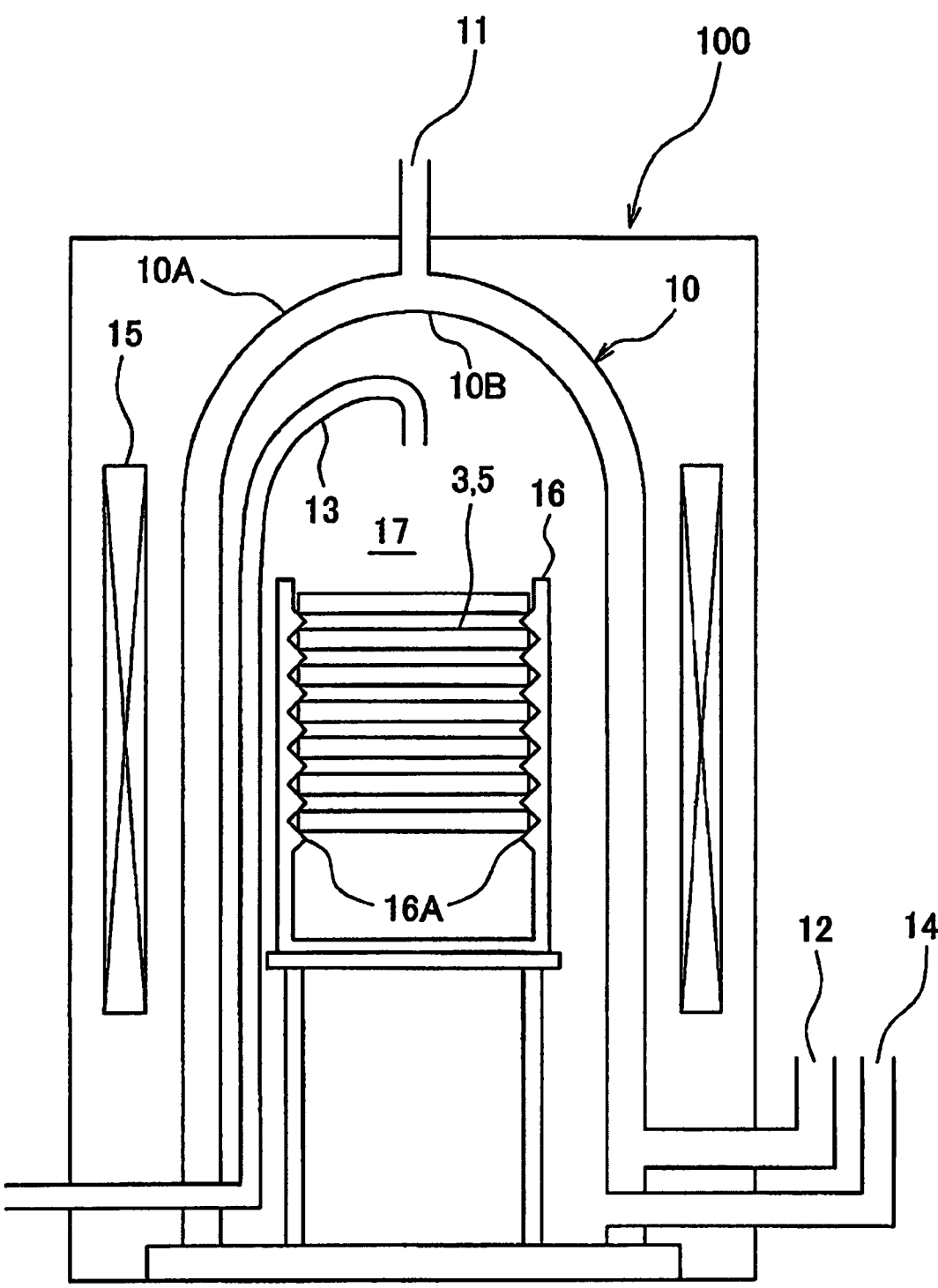


圖2



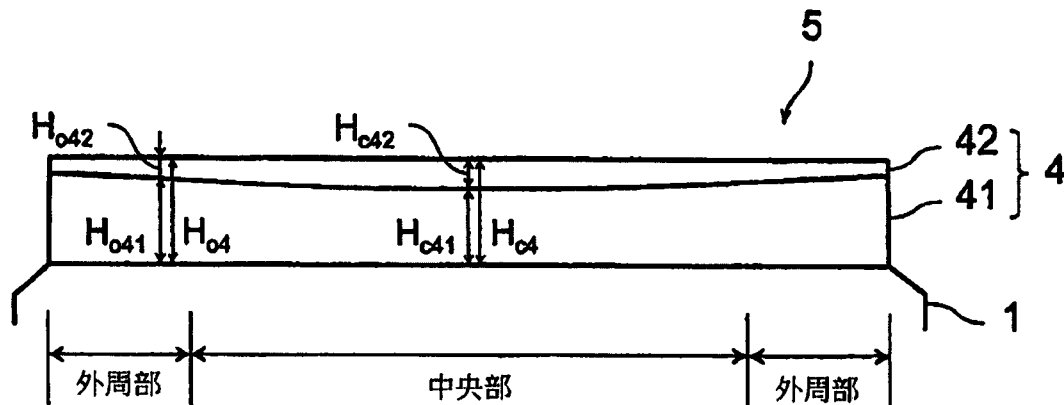


圖4

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**第（1）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

|           |             |
|-----------|-------------|
| 1         | 透光性基板       |
| 2         | 薄膜          |
| 3         | 光罩基底        |
| 21        | 除表層以外之區域之薄膜 |
| 22        | 氧化層         |
| $H_{c2}$  | 厚度          |
| $H_{c21}$ | 厚度          |
| $H_{c22}$ | 厚度          |
| $H_{o2}$  | 厚度          |
| $H_{o21}$ | 厚度          |
| $H_{o22}$ | 厚度          |

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無

## 申請專利範圍

1. 一種光罩基底，其特徵在於：

於透光性基板之主表面上包括轉印圖案形成用之薄膜，且

上述薄膜包括含有包含矽及氮之材料、或於包含矽及氮之材料中含有選自半金屬元素、非金屬元素及稀有氣體中之一種以上元素之材料，

上述薄膜於其表層包括與除上述表層以外之區域之薄膜相比氧含量較多之氧化層，

上述薄膜係形成為主表面側之中央部之厚度比外周部之厚度厚，且

上述氧化層係形成為主表面側之中央部之厚度比外周部之厚度厚。

2. 如請求項1之光罩基底，其中上述薄膜係相對於曝光之光具有1%以上之穿透率之半透過膜。
3. 如請求項1之光罩基底，其中上述薄膜對曝光之光具有1%以上之穿透率，且係使透過上述薄膜之曝光之光、與以與上述薄膜之膜厚相同之距離於空氣中通過之曝光之光之間產生特定相位差的半色調式相位偏移膜。
4. 如請求項2之光罩基底，其中上述薄膜之上述穿透率之面內分佈為0.6%之範圍內。
5. 如請求項3之光罩基底，其中上述薄膜之上述相位差之面內分佈為4度之範圍內。
6. 一種光罩基底之製造方法，其特徵在於：該光罩基底於透光性基板之主表面上包括轉印圖案形成用之薄膜，該光罩基底之製造方法包括：

薄膜形成步驟，其係於上述透光性基板之主表面上，利用矽靶材或包括於矽中含有選自半金屬元素及非金屬元素中之1種以上元素之材料之靶材，於包含含有氮之氣體及稀有氣體之濺鍍氣體中，利用濺鍍法形成上述薄膜；及

加熱冷卻處理步驟，其係對在上述薄膜形成步驟中形成的上述薄膜，於含有氧之氣體中進行加熱處理及強制冷卻處理；且

上述薄膜形成步驟係以主表面側之中央部之厚度厚於外周部之厚度之方式形成上述薄膜之步驟，

上述加熱冷卻處理步驟係於上述薄膜之表層形成與除該表層以外之區域之薄膜相比氧含量較多之氧化層之步驟，且係以主表面側之中央部之厚度厚於外周部之厚度之方式形成上述氧化層之步驟。

7. 如請求項6之光罩基底之製造方法，其中上述加熱冷卻處理步驟係如下步驟：於加熱冷卻室內，以主表面為上下方向且於基板彼此間隔開間隔而縱向堆積地配置形成有上述薄膜之複數片上述透光性基板，利用配置於加熱冷卻室外、且透光性基板之端面側之加熱器及冷卻器，進行加熱處理及強制冷卻處理。
8. 如請求項7之光罩基底之製造方法，其中上述加熱冷卻處理步驟係如下步驟：於利用加熱器進行加熱處理後，且於加熱冷卻室內之溫度為300℃以上時，利用冷卻器進行強制冷卻處理。
9. 如請求項6之光罩基底之製造方法，其中上述薄膜形成步驟係使上述基板繞著經過主表面之中心之旋轉軸旋轉，將濺鍍靶材之濺鍍面配置於與上述基板之主表面對向且相對於上述主表面具有特定角度之位置、且上述基板之旋轉軸與經過上述濺鍍面之中心而與上述基板之旋轉軸平行之直線錯開之位置，且利用濺鍍法形成上述薄膜。

10. 如請求項6之光罩基底之製造方法，其中上述薄膜係相對於曝光之光具有1%以上之穿透率之半透過膜。
11. 如請求項6之光罩基底之製造方法，其中上述薄膜對曝光之光具有1%以上之穿透率，且係使透過上述薄膜之曝光之光、與以與上述薄膜之膜厚相同之距離於空氣中通過之曝光之光之間產生特定相位差的半色調式相位偏移膜。
12. 如請求項10之光罩基底之製造方法，其中上述薄膜之上述穿透率之面內分佈為0.6%之範圍內。
13. 如請求項11之光罩基底之製造方法，其中上述薄膜之上述相位差之面內分佈為4度之範圍內。
14. 一種轉印用光罩，其特徵在於：於如請求項1至5中任一項之光罩基底之上述薄膜上形成有轉印圖案。
15. 一種轉印用光罩之製造方法，其特徵在於包括圖案形成步驟，該圖案形成步驟係於利用如請求項6至13中任一項之光罩基底之製造方法製造之光罩基底之上述薄膜上，形成轉印圖案。