



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월15일

(11) 등록번호 10-1330136

(24) 등록일자 2013년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 21/027 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0038870

(22) 출원일자 2007년04월20일

심사청구일자 2010년02월23일

(65) 공개번호 10-2007-0104289

(43) 공개일자 2007년10월25일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00117327 2006년04월21일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006078807 A*

JP2004302078 A*

KR1020050096174 A

JP10148929 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 계원호

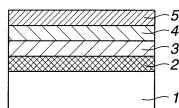
(54) 발명의 명칭 포토마스크 블랭크

(57) 요 약

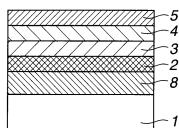
포토마스크 블랭크는 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료의 단일층, 또는 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료로 만들어진 층을 하나 이상 포함하는 복수의 층들로 이루어진 차광막을 가지며, 하나 이상의 크롭계 재료 막을 가진다. 높은 전이금속 함량은 전기 전도성을 보장하여, 포토마스크 제조 공정에서의 쳐지-업을 방지하고, 또한 포토마스크 제조에서 세정에 대한 충분한 화학적 안정성을 제공한다. 차광막은 염소 및 산소의 존재하에 크롭계 재료 막의 드라이 에칭에 대한 양호한 저항성을 가지며, 따라서 높은 가공 정밀도를 보장한다.

대 표 도 - 도1

도.1A



도.1B



(72) 발명자

오카자키 사토시

일본 니이가타켄 조에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시마
28반지 1신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기
노자이료 기쥬츠젠큐쇼내

하라구치 다카시

일본 도쿄도 다이토쿠 다이토 1쵸메 5반 1고 도판
인사츠가부시키가이샤 내

사가 다다시

일본 도쿄도 다이토쿠 다이토 1쵸메 5반 1고 도판
인사츠가부시키가이샤 내

후쿠시마 유이치

일본 도쿄도 다이토쿠 다이토 1쵸메 5반 1고 도판
인사츠가부시키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

투명 기판을 가지며, 그 위에 노광에 투명한 영역 및 노광에 실질적으로 불투명한 영역의 마스크 패턴을 구비한, 포토마스크를 제조하기 위한 포토마스크 블랭크로서,

전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료로 만든 단일 층, 또는 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료로 만든 적어도 하나의 층을 포함하는 복수의 층들로 구성된 차광막과,

하나 이상의 크롬계 재료 막을 포함하며,

여기서 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료는, 규소/전이금속으로 표시한 규소 대 전이금속의 원자비가 1:1 이상 4:1 미만이며, 질소 함량이 5원자% 이상 40원자% 이하인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 차광막은 상기 투명기판과 상기 크롬계 재료막과의 사이에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 크롬계 재료 막은 반사방지막의 일부 또는 전부를 형성하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 크롬계 재료 막은 에칭 마스크 막인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 크롬계 재료 막은 투명 기판과 차광막 사이에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 크롬계 재료 막은 에칭 스토퍼 막인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 7

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0006]

기술분야

[0007]

본 발명은 반도체 집적 회로, 전하 결합 소자(CCD), 액정 표시 소자(LCD)용 컬러 필터, 자기 헤드 등의 제조에 사용되는 포토마스크를 제조하기 위한 포토마스크 블랭크에 관한 것이다.

[0008]

종래기술

[0009]

반도체 제조에 있어서, 특히 대규모 집적 회로의 집적화 수준의 증가는 더욱 소형의 기하학적 구조의 회로 패턴에 대한 증가하는 필요를 이끌었다. 이 필요는 회로를 구성하는 배선 패턴의 특징부의 크기를 감소시키는 기술과 셀을 구성하는 층간 연결부를 위한 컨택홀 패턴의 특징부의 크기를 감소시키는 기술에 대한 요구를 점점 높여 왔다. 따라서, 이러한 배선 패턴이나 컨택홀 패턴을 형성하는 포토리소그래피에서 사용되는 회로 패턴이 기

입된 포토마스크의 제조에서, 상기 더 소형의 기하학적 구조를 향한 경향에 따라 보다 소형의 치수와 더 높은 정밀도를 가지고 회로 패턴을 기입할 수 있는 기술이 요구되고 있다.

[0010] 포토마스크 기판에 보다 더 높은 정밀도의 포토마스크 패턴을 만들기 위해서는, 먼저 포토마스크 블랭크 상에 고정밀도 레지스트 패턴을 형성하는 것이 필요해진다. 실제의 반도체 기판을 가공할 때의 포토리소그래피는 축소 투영을 행하기 때문에, 포토마스크 패턴은 실제로 필요한 패턴 사이즈의 약 4배 정도의 크기이다. 그러나, 그에 따라 정밀도에 대한 필요가 완화될 수 있는 것은 아니다. 실제, 원판으로서의 역할을 하는 포토마스크에는 노광 후의 패턴 정밀도에 요구되는 것보다 높은 정밀도가 요구된다.

[0011] 더욱이, 이미 현재 행해지고 있는 리소그래피에서는, 기입하고자 하는 회로 패턴의 치수는 노출에 사용하는 광의 파장보다 실질적으로 더 작다. 따라서, 회로 형상을 그대로 4배로 확대한 포토마스크 패턴을 사용하면, 실제의 포토리소그래피를 행할 때 발생하는 광 간섭 등의 영향 때문에, 레지스트 막에 포토마스크 패턴과 같은 정밀한 형상이 전사되지 않는다. 이러한 영향을 감소시키기 위해, 포토마스크 패턴은 실제의 회로 패턴보다 더 복잡한 형상 -- 즉, 예를 들면, 광학근접효과 보정(Optical and Process Correction: OPC)의 적용에 의해 얻은 형상을 포토마스크 패턴에 부여하는 가공을 수행하는 것이 때때로 필요하다. 따라서, 포토마스크를 패턴형성하기 위한 리소그래피 기술에 있어서도, 현재 더욱 고정밀도의 가공방법이 요구되고 있다. 리소그래피 성능은 때로 "한계 해상도(minimum resolution)"라고도 한다. 포토마스크 제조 공정에 사용되는 리소그래피 기술은, 포토마스크를 사용한 반도체 제작에서 사용되는 포토리소그래피에 필요한 해상 한계와 동등한 정도, 혹은 그 이상의 정밀도를 나타내는 한계 해상을 가질 것이 요구되고 있다.

[0012] 전형적으로, 포토마스크 패턴의 형성에 있어서는, 포토레지스트 층은 통상적으로, 투명 기판 상에 차광막을 갖는 포토마스크 블랭크 상에 부착된다. 전자빔에의 노출에 의해 포토레지스트 막에 패턴이 기입되고, 현상을 행하여 레지스트 패턴을 얻는다. 다음에, 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 사용하여 차광막을 에칭하여 차광 패턴을 형성한다. 더 소형의 최저 특징부 크기의 차광 패턴을 형성하고자 하고자 할 때는, 치수의 미세화 전에 사용된 것과 대략 같은 두께의 레지스트막으로 가공을 시도하면, 패턴 특징부 크기에 대한 막 두께의 비, 즉 애스펙트 비가 증가하고, 레지스트의 패턴 형상이 열화되어 패턴 전사가 적절히 수행되지 않게 된다. 어떤 경우에는, 레지스트 패턴이 붕괴할 수도 있고 기판으로부터 분리될 수도 있게 된다. 따라서, 특징부 크기의 이러한 감소 추세에 따라 레지스트 막의 두께를 감소시키는 것이 필요하다.

[0013] 레지스트를 에칭 마스크로 하여 에칭을 행하는 차광막 재료에 대해서는 지금까지 많은 것이 제안되었으나, 에칭에 대해 많이 연구되고, 표준 가공 공정이 확립되어 있는 크롬 화합물 막이 실용상 거의 항상 사용되어 왔다.

[0014] 그러나, 크롬 화합물 막과 같은 크롬계 막을 드라이 에칭하기 위해 통상 사용되는 산소를 포함하는 염소계 드라이 에칭은 종종 유기막을 어느 정도 에칭한다. 그 결과, 얇은 레지스트 막을 사용하여 이러한 에칭을 할 때, 레지스트 패턴을 정확하게 전사하기가 어렵다. 고 해상성과 고정밀도의 에칭을 가능하게 하는 에칭 내성을 갖는 것을 레지스트에 요구하는 것은 어려운 문제이다. 따라서, 고 해상성과 고정밀도를 둘 다 달성하기 위해, 레지스트 성능에만 의존하는 방법에서 차광막의 성능도 향상시키는 방법으로 전환하기 위하여 차광막 재료의 재검토가 필요해진다.

[0015] 이 문제를 해결하는 한 방법으로서, 본 발명자들은 금속 실리사이드계 재료가 특히 노출 파장 250nm 이하에서 크롬계 재료보다 단위 막 두께 당 더 높은 차광 성능을 제공하는 것을 발견하였다(JP-A 2006-78807 참조). 또한, 본 발명자들은, 전이금속 실리사이드계 재료는, 낮은 산화 상태에 놓였을 때, 세정시 통상 사용되는 암모니아/과산화수소 수용액 등에 대해 감소된 화학적 안정성을 가질 위험이 있지만, 이러한 재료에서 전이금속의 비율(전이금속/(전이금속 + 규소)을 20% 미만으로 설정함으로써, 이 재료가 포토마스크 제작시에 필요한 화학적 안정성을 갖는 것을 보장할 수 있음을 밝혔다. 게다가, 본 발명자들은 반사방지막을 형성하기 위해 크롬계 재료를 사용할 때, 금속 실리사이드계 재료와 크롬계 재료의 에칭 선택성의 차이가 상호 선택적인 에칭을 수행하도록 할 수 있다는 것을 알게 되었다. 즉, 크롬계 재료 막을 하드마스크로 사용함으로써, 초기에 부착된 레지스트 막 위의 로드가 감소하여, 더 낮은 레지스트 막 두께에서도 고정밀도의 에칭을 수행할 수 있게 된다.

[0016] 포토마스크의 제조에 있어서 전자빔 리소그래피의 사용은 잘 공지되어 있다. 전자빔 리소그래피는, 같은 패턴을 반복해서 기입하기 위해 사용할 때, 마스크와의 포토리소그래피보다 더 낮은 효율을 가지지만, 이것은 더 작은 기하 구조의 패턴을 형성하는데 유리하고, 따라서 포토리소그래피보다는 포토마스크 제조에 보다 적합하게 된다. 전자빔 조사 동안에 전류 밀도를 증가시키는 것이 최근에 시도되었는데, 그 목적은 전자빔 노출 시스템을 개선하여 생산량을 높이기 위한 것이다. 그러나, 이때 전류 밀도를 증가시키는 것은 전자빔 기입 동안 "차지-업(charge-up)" 효과를 일으킬 가능성이 있다.

[0017] 상기 주목한 바와 같이, 본 발명자들은 저파장 노광을 사용하기 위해 채택된 포토마스크에서 더욱 유리한 차광막 재료로서 종래의 크롬계 재료 대신에 전이금속 실리사이드 화합물의 사용을 개시하였다. 그러나, 포토마스크에서 차광막 재료의 원하는 화학적 안정성은 규소/(규소 + 전이금속)으로 표시되는 규소 함량이 80%를 초과할 것을 보장하는 것을 필요로 한다. 또한, 덜 쳐지-업하기 쉬운 재료에 대한 요구는 이제까지 요구된 범위보다 더 높은 전기 전도성에 대한 필요를 가장 일으키기 쉬울 것이다. 본 발명자들은 250nm 이하의 파장을 갖는 광을 사용하여 비교할 만한 기능성을 달성하는 전이금속 실리사이드 화합물로 만든 차광막을 얻기 위해서는, 전이금속 농도를 높임으로써 전도도를 증가시키는 것이 가능할 것이라고 예상하였다. 그러나, 규소 함량이 80% 이하인 차광막 재료가 사용될 때, 화학적 안정성의 보장이 없다는 현재의 지식을 가정하면, 화학적 안정성을 보장하기 위해 새로운 방법이 필요할 것임이 명백해졌다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

발명의 개요

[0019] 그러므로, 본 발명의 목적은 규소/(규소 + 전이금속)으로 표시되는 규소 함량이 80원자% 미만인 전이금속 실리사이드에서 실질적으로 문제없는 화학적 안정성을 갖는 포토마스크 블랭크를 제공하기 위한 것이다. 이러한 전이금속 실리사이드는, 특히 250nm 이하의 파장을 갖는 노광(예를 들면, ArF 엑시머 레이저)을 사용하여 포토리소그래피를 수행할 것이 요구되는 더욱 작은 기하 구조의 포토마스크에서 차광막 재료로서, 더욱 작은 기하 구조의 포토마스크 패턴의 제조에서 사용이 어렵다고 앞서 교시되었을지라도, 높은 전기 전도성을 부여하는 수단으로서 유리하다.

[0020] 본 발명자들은 조성물에 어느 정도의 질소를 또한 포함하는 비교적 낮은 규소 함량을 전이금속 실리사이드에 제공함으로써, 차광 성능에 실질적인 손실 없이 전기 전도성과 화학적 안정성이 모두 달성된다는 것을 발견하였다. 즉, 비교적 다량의 질소 또는 질소와 산소를 전이금속 실리사이드에 첨가하고, 이로써 산화수를 증가시킴으로써 반투명하게 되는 막은 이제까지 하프톤 막으로서 사용되어 왔고 화학적으로 안정한 것으로 확인되었다. 그러나, 본 발명자들은 비교적 낮은 규소 함량을 갖는 전이금속 실리사이드 조차 조성물에 일정량의 질소가 포함될 때, 실리사이드가 차광막으로서 충분히 기능하도록 허용하는 산화 수준에서 화학적 안정성을 유지할 수 있다는 것을 발견하였다. 더욱이, 본 발명자들은 전이금속 실리사이드 차광막이 주어진다면, 질소 함유 조성물은 마스크 세정 조건에 대한 화학적 안정성을 보장할 뿐만 아니라, 염소 및 산소의 존재를 포함하는 드라이 에칭 조건하에서 차광막의 드라이 에칭 저항성을 증가시킨다. 따라서, 이러한 차광막이 크롬계 막과 조합하여 사용될 때, 높은 가공 정밀도가 달성될 수 있다.

[0021] 따라서, 본 발명은 투명 기판을 가지며, 그 위에 노광에 투명한 영역 및 노광에 실질적으로 불투명한 영역의 마스크 패턴을 구비한 포토마스크를 제조하기 위한 포토마스크 블랭크를 제공하는데, 여기서 포토마스크 블랭크는 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료로 만든 단일 층, 또는 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료로 만든 적어도 하나의 층을 포함하는 복수의 층들로 구성된 차광막과, 하나 이상의 크롬계 재료 막을 둘 다 포함한다. 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료는, 규소/전이금속으로 표시한 규소 대 전이금속 원자비가 1:1 이상 4:1 미만이며, 질소 함량이 5원자% 이상 40원자% 이하이다.

[0022] 본 발명의 바람직한 관점으로부터, 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료로 만든 층은, 전이금속과 규소의 합한 양이, 층을 구성하는 재료의 비율로서 적어도 60원자%이다.

[0023] 크롬계 재료 막은 투명 기판으로부터 면 차광막의 쪽에서 형성될 수도 있는데, 이 경우 크롬계 재료 막은 반사 방지막의 일부 또는 전부를 형성할 수도 있고, 또는 에칭 마스크 막일 수도 있다.

[0024] 대안으로는, 크롬계 재료 막은 투명 기판과 차광막 사이에 부착될 수도 있는데, 이 경우 크롬계 재료 막은 에칭 스토퍼 막일 수도 있다.

[0025] 비교적 다량의 질소 또는 질소와 산소를 전이금속 실리사이드에 첨가하고, 이로써 산화수를 증가시킴으로써 반투명하게 되는 막은 이제까지 하프톤 막으로서 사용되어 왔고 화학적으로 안정한 것으로 확인되었다. 그러나, 본 발명에서 사용되는 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료는, 재료가 차광막으로서 충분히 기능하도록 할 수 있는 산화 수준에서 화학적 안정성을 보장한다.

[0026] 높은 전이금속 함량 때문에, 본 발명의 포토마스크 블랭크는 전기 전도성이고, 따라서 포토마스크 제조 공정에서 쳐지-업을 방지하는 능력을 가지며, 이에 더하여 포토마스크 제조 공정에서 세정에 대한 양호한 화학적 안정성을 또한 갖는다. 더욱이, 본 발명의 포토마스크 블랭크에서, 차광막 내의 전이금속, 규소 및 질소를 함유하

는 재료로 만든 층은 적어도 5원자%의 질소 함량을 갖기 때문에, 염소 및 산소를 포함하는 드라이 에칭 조건에 대한 높은 저항성을 나타낸다. 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료로 만든 층이 패턴형성 공정에서 패턴 형성된 후, 포토마스크 블랭크가 또한 이러한 층과 함께, 에칭 마스크 막과 같은 단순히 반사방지막 이외의 크롬계 재료 막, 또는 이어서 기술되는 크롬계 재료로 만든 에칭 스토퍼 막을 가질 때, 이 층과 함께 제공된 크롬계 재료 막은 염소 및 산소의 존재를 포함하는 에칭 조건하에서 드라이 에칭 단계를 받게 하는 것이 필요할 수도 있다. 여전히, 이러한 에칭 단계를 수행할 때조차, 즉 에칭과 같은 문제는 상기한 높은 에칭 저항성에 의해 방지되고, 높은 가공 정밀도를 달성할 수 있게 된다.

발명의 구성 및 작용

[0027] 발명의 상세한 설명

본 발명의 포토마스크 블랭크는 투명 기판을 가지며, 그 위에 노광에 투명한 영역 및 노광에 실질적으로 불투명한 영역의 마스크 패턴을 구비한, 포토마스크를 제조하기 위한 포토마스크 블랭크이다. 본 발명의 포토마스크 블랭크는 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료로 만든 단일 층, 또는 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료로 만든 적어도 하나의 층을 포함하는 복수의 층들로 구성된 차광막과, 하나 이상의 크롬계 재료 막을 둘다 포함한다. 차광막을 구성하는 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료는, 규소/전이금속으로 표시한 규소 대 전이금속 원자비가 1:1 이상 4:1 미만(즉, $1 \leq (\text{규소}/\text{전이금속}) < 4$)이며, 질소 함량이 5원자% 이상 40원자% 이하이다.

본 발명의 포토마스크 블랭크에서, 차광막은 단층막이거나 또는 다층막일 수도 있다. 이 막을 구성하는 층들 중 적어도 하나는 전이금속, 규소 및 질소를 함유하고, 규소/전이금속으로 표시한 규소 대 전이금속의 원자비가 1:1 이상 4:1 미만($1 \leq (\text{규소}/\text{전이금속}) < 4$)이며, 바람직하게는 1:1 내지 3:1($1 \leq (\text{규소}/\text{전이금속}) \leq 3$)이다. 전기 전도성은 전이금속/(전이금속 + 규소)로 표시한 비율로 20% 이상, 바람직하게는 적어도 25%의 전이금속을 포함함으로써 쉽게 주어진다.

[0030] 20% 이상, 특히 25% 이상의 전이금속이 포함될 때, 예를 들면 포토마스크 제조에 사용되는 암모니아/파산화수소 수용액을 사용한 세정 작업에서 요구되는 화학적 안정성이 손실이 일어난다는 것이 앞서 확인되었다. 그러나, 막에 5 내지 40원자%의 질소를 포함시킴으로써, 규소 대 전이금속의 비가 상기 범위 내에 들 때에도 화학적 안정성을 달성할 수 있다.

[0031] 지금까지, 반투명 막으로서 사용된 종류의 높은 산화 상태를 갖는 막은 그것들이 질소를 함유할 때 특히 화학적으로 안정하다(JP-A 10-148929). 더욱이, 몰리브덴, 탄탈, 지르코늄, 하프늄 및 규소와 같은 원소들의 경우에, 이를 산화물은 높은 화학적 안정성을 갖는데, 더 높은 산화 상태에서 더 큰 안정성이 달성가능한 것으로 생각되었다. 그러나, 차광막으로서의 사용과 관련된 종류의 낮은 산화 상태에서 화학적 안정성을 보장하는 것은 이전에는 가능하지 않았다. 반대로, 본 발명에서는, 화학적 안정성이 낮은 산화 상태에서, 즉 전이금속과 규소의 합한 양이 전체 재료의 적어도 60원자%, 특히 적어도 65원자%에 해당할 때 달성될 수 있다.

[0032] 포함된 질소의 양은 5원자% 이상 40원자% 이하이며, 바람직하게는 5원자% 이상 35원자% 이하이다. 5원자% 미만에서는 충분한 화학적 안정성이 보장될 수 없다. 반면에, 40원자% 이상에서는, 특히 막이 ArF 액시머 레이저에의 노출을 위한 포토마스크의 제조를 위한 차광막으로서 사용될 때, 이 용도는 본 발명이 잘 적합하게 되는데, 막 두께가 매우 커서 기판 변형을 일으키고, 미소제작에서 레지스트 막의 두께를 실제 목적에 바람직하지 않은, 예를 들어 250nm 이상으로 증가시키는 것을 필요하게 한다.

[0033] 동시에, 차광막은 세정하는 동안에 막 두께가 변하지 않도록 하는 화학적 안정성을 가질 것이 요구된다. ArF 노출을 위한 포토마스크의 경우에, 세정시의 막 두께 변화는 3nm 이하일 것을 요한다. 그러나, 포토마스크 제조 공정에 필수적인 세정 조건하에서, 특히 황산/파산화수소 수용액(황산 과산화물 혼합물)으로의 세정은 차광막에 손상을 초래하고, 차광 성능의 손실에 주목하는 것을 필수적이도록 만든다. 차광막을 구성하는 재료가 질소의 부재하에서 규소/전이금속으로 표시한 규소 대 전이금속의 원자비가 4:1 미만($\text{규소}/\text{전이금속} < 4$)일 때, 막은 상기 조건에 대한 화학적 안정성을 결핍한다. 특히, 1:1의 규소/전이금속 몰비에서 그것은 쉽게 용해할 것이다. 그러나, 만일 적어도 5원자%의 질소가 포함되면, 상기 실제적인 문제들을 해결하는 정도의 상기 조건에 대한 화학적 안정성이 보장된다.

[0034] 마스크를 패턴형성하기 위한 리소그래피에서 전자빔을 조사할 때에 쳐지-업이 일어나는 것을 방지하도록 막의 전기 전도성에 또한 주목하여야 한다. 규소 대 전이금속 비가 4:1 미만, 즉 규소/전이금속 < 4 인 한, 필요한

전도도가 달성될 수 있다.

[0035] 이 차광막에서 전이금속의 바람직한 예들은 몰리브덴, 탄탈, 지르코늄 및 하프늄을 포함한다. 드라이 에칭에의 순응성의 관점으로부터 몰리브덴이 가장 바람직하다.

[0036] 차광막과 반사방지막을 갖는 통상 사용되는 2-원 마스크 블랭크에서 충분한 차광 능력을 갖는 막으로서 기능하는 포토마스크 상의 막에 대해, 차광막과 반사방지막, 뿐만 아니라 이어서 기술되는 에칭 스토퍼 막(이 경우에는 블랭크도 또한 그 막을 가지며), 그리고 추가로 하프톤 상전이 마스크 블랭크에서 하프톤 상전이 막은 총체적으로 노광에 대한 광학 밀도(OD)가 적어도 약 2.5, 바람직하게는 적어도 2.8, 가장 바람직하게는 적어도 3.0이다

[0037] 차광막을 구성하는 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료는 또한 산소 및 탄소와 같은 경량의 원소들을 추가 성분들로서 포함할 수도 있으나, 주어진 양 이상으로 이들 경량 원소가 포함된다면, 충분한 차광 성질은 달성되지 않을 수도 있다. 따라서, 본 발명이 특히 적용가능한 193 nm 이하의 파장을 갖는 광에의 노출을 위한 포토마스크 블랭크, 특히 193 nm의 파장을 갖는 ArF 엑시머 레이저에의 노출을 위한 포토마스크 블랭크는 바람직하게는 20원자% 이하의 탄소 함량, 바람직하게는 10원자% 이하의 산소 함량, 가장 바람직하게는 40원자% 이하의 질소, 탄소 및 산소의 합한 양을 갖는 것이 바람직하다. 마찬가지로, 전체 재료의 비율로서 전이금속과 규소의 합한 양은 적어도 60원자%, 특히 적어도 65원자%인 것이 바람직하다.

[0038] 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료로 구성된 차광막 층은 공지된 방법들에 의해 부착될 수 있다. 스퍼터링에 의한 부착은 이것이 우수한 균일성의 층을 가장 쉽게 얻을 수 있기 때문에 전통적으로 사용된다. 본 발명에서는 또한 스퍼터링 방법이 부착의 바람직한 방법이다. 스퍼터링은 함유된 규소와 전이금속의 비율이 적당하게 조절된 타깃을 단독으로 사용하여 수행될 수 있다. 또 다르게는, 규소와 전이금속의 비율이, 규소 타깃, 전이금속 타깃 및 규소와 전이금속으로 만든 타깃 중에서 적당히 선택하고, 타깃의 스퍼터링 표면적 또는 타깃에 인가되는 전력을 조절함으로써 조절될 수도 있다. 질소와, 어떤 경우에는 산소 및 탄소와 같은 다른 원소들을 포함하기 위해, 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료로 만든 층에서 질소 함유 기체 또는 산소와 탄소를 추가로 함유하는 기체를 반응성 기체로서 스퍼터링 기체에 알맞게 도입하는 반응성 스퍼터링에 의해 부착이 수행될 수도 있다.

[0039] 전술한 차광막은 크롬계 재료 막과 조합하여 더 유용하다. 만일 크롬계 재료 막이 특히 이어서 기술되는 종류의 에칭 마스크 막 또는 에칭 스토퍼 막이라면, 규소, 전이금속 및 질소를 함유하는 막이 패턴형성된 후, 크롬계 재료는 벗겨내 지거나 패턴형성되어야 할 것이다. 여전히, 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료에서 규소 대 전이금속(규소/전이금속)의 원자비가 1:1 이상 4:1 미만일 때에도, 사용된 재료는 질소를 함유하지 않아야 하고, 크롬계 재료 막에 대한 에칭 조건하에서, 즉 염소와 산소를 포함하는 드라이 에칭에서 패턴의 일부가 에칭될 위험, 특히 측 에칭을 초래하게 될 위험이 있다. 이러한 측 에칭은 규소 대 전이금속(규소/전이금속)의 원자비가 1:1 이상 4:1 미만일 때에도, 적어도 5원자%의 질소를 포함함으로써 효과적으로 억제될 수 있다.

[0040] 본 발명의 포토마스크 블랭크는 투명 기판에 차광막과 하나 이상의 크롬계 재료 막을 갖는데, 크롬계 재료 막은 투명 기판으로부터 면 차광막의 쪽에서 부착될 수 있고, 투명 기판과 차광막 사이에 부착될 수도 있다. 전자의 경우에, 크롬계 재료 막은 반사방지막의 일부 또는 전부를 형성할 수도 있고, 및/또는 에칭 마스크 막을 형성할 수도 있다. 후자의 경우에, 크롬계 재료 막은 에칭 스토퍼 막을 형성할 수도 있다. 더욱이, 필요한 경우, 각각 투명 기판과 차광막 사이, 투명 기판과 크롬계 재료 막 사이, 또는 차광막과 크롬계 재료 막 사이에 다른 막이 제공될 수도 있다. 예를 들면, 반투명 막, 또는 노광에 반투명 또는 투명인 상전이 막이 투명 기판과 차광막 사이에 제공될 수도 있다.

[0041] 에칭 스토퍼 막과 에칭 마스크 막은 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료로 만든 차광막의 에칭 선택성과는 현저히 다른 에칭 선택성을 갖기 때문에, 이를 막은, 불소계 드라이 에칭에서의 에칭 속도가 낮고, 금속 실리사이드계 재료는 드라이 에칭 저항성을 갖는 조건하에서 드라이 에칭될 수 있는 물리적 성질을 갖는 것이 바람직하다. 이 요건을 전제로 하면, 크롬계 재료 중에서의 선택이 바람직하다. 에칭 마스크 막이 사용되지 않는 경우에, 반사방지막의 일부 또는 전부와 또 차광막의 일부(차광막이 복수의 층을 갖는다면 층들의 일부)가 크롬계 재료로 만들어지고, 레지스트 패턴이 먼저 크롬계 재료로 만든 막(층)에 전사되고, 그에 따라서 에칭 조건이 변하고, 드라이 에칭에 의한 패턴 전사가 금속 실리사이드계 재료(크롬계 재료로 만들어지지 않은 반사방지막의 일부, 및 크롬계 재료로 만들어지지 않은 차광막의 일부 또는 전부)에서 수행되는 것이 바람직한데, 이는 레지스트 막을 더욱 얇게 만들 수 있고, 작은 치수의 패턴을 고 정밀도로 형성되게 할 수 있기 때문이다.

- [0042] 예칭 스토퍼 막은 본 발명 포토마스크 블랭크가 상전이 마스크 블랭크일 때 유용하다. 상전이 마스크의 상전이 부분이 노광에 투명하든지 반투명하든지 상전이 마스크를 형성하는데 있어서, 차광막을 패턴형성한 후 상전이 패턴 상의 차광막의 일부를 벗겨내는 것이 통상적이다. 그러나, 전이금속과 규소를 함유하는 재료가 차광막으로 사용될 때, 이러한 재료를 벗겨내는 가장 효과적인 드라이 예칭 방법인 불소계 드라이 예칭은 가공 도중에 상전이 부분과 투명 기판을 손상시킬 수도 있다는 위험이 있다.
- [0043] 이러한 경우에, 전이금속, 규소 및 질소 함유 차광막과 상전이 부분 형성재료(즉, 투명 기판 또는 상전이 막) 사이에 예칭 스토퍼 막을 제공하고, 예를 들면, 상전이 부분의 패턴을 먼저 상전이 막에, 그 다음 예칭 스토퍼 막에 전사하고, 이어서 레지스트 패턴을 형성하여 뒤에 남게 될 차광막의 부분들을 보호한 다음, 상전이 부분의 드라이 예칭 처리를 수행함으로써, 벗겨낼 차광막의 부분들이 동시에 제거된다. 염소와 산소의 존재를 포함하는 드라이 예칭 조건하에 예칭 스토퍼 막을 벗겨냄으로써, 차광막의 불필요한 부분들을 상전이 부분이나 투명 기판의 손상 없이 벗겨낼 수 있다.
- [0044] 예칭 마스크 막(여기서 사용한, "예칭 마스크 막"은 투명 기판 쪽(하층 막)에 제공된 막을 드라이 예칭할 때 예칭 마스크로서 기능하는 막을 일컬으며, 사용 후 완전히 벗겨지기 때문에, 완성된 마스크에 남지 않는다)은, 반사방지막과 예칭 마스크 막을 둘 다 투명 기판으로부터 면 차광막의 쪽에 제공할 때, 투명 기판으로부터 면 반사방지막의 쪽에 배치되는 막이고, 하층 막의 예칭 동안에 예칭 마스크로서 기능한다.
- [0045] 구체적으로, 상전이 마스크 블랭크에서의 반사방지막이 또한 전이금속과 규소를 함유하는 재료로 만들어질 때, 상전이 부분을 가공하는 동안에, 동일한 조건하에서 다른 식으로 예칭을 겪게 되는 반사방지막이 확실히 보호되어야 한다. 그러나, 이러한 보호를 제공하기 위하여 레지스트 막의 두께를 증가시키는 것은, 이 후 레지스트 패턴 자체가 소형 치수들로 제작되기가 더 어렵다는 점에서 불리할 수도 있다. 따라서, 미소제작의 관점으로부터, 반사방지막과는 다른 예칭 성질을 갖는 재료로 반사방지막을 보호하는 것이 바람직한데, 이 경우 먼저 레지스트 패턴을 예칭 마스크 막에 전사한 다음, 하층 막의 예칭을 예칭 마스크로서 예칭 마스크 패턴을 사용하여 수행한다.
- [0046] 예칭 마스크 막과 예칭 스토퍼 막은 각각 단일 층이거나 아니면 복수의 층들로 구성될 수 있고, 또는 구배 조성(즉, 막 두께 방향으로 연속적으로 또는 불연속적으로 변화하는 조성)을 가질 수도 있다. 여기서 사용된 크롬계 재료는 바람직하게는 비조합된 크롬 또는 크롬과, 산소, 질소 및 탄소 중에서 선택된 한 가지 이상을 함유하는 크롬 화합물이고, 더 바람직하게는 크롬, 산소 및/또는 질소를 함유하는 크롬 화합물이다. 규소를 함유하지 않는 크롬 화합물이 바람직하다. 바람직한 크롬 화합물의 예시적 예들은 산화 크롬, 질화 크롬, 옥시질화 크롬, 옥시탄화 크롬, 탄질화 크롬 및 옥시탄질화 크롬을 포함한다.
- [0047] 예칭 마스크 막의 경우에, 예칭 저항성은 또한 막 두께에 따라 다양한데, 비조합된 크롬 또는 전술한 범위로 크롬을 함유하는 크롬 화합물을 사용함으로써 50원자% 이상, 특히 60원자% 이상의 크롬 함량에서 개선되기 때문에, 예칭 마스크 막을 매우 두껍게 하지 않고도 높은 예칭 마스크 효과를 갖는 것으로 예상되는 막이 얻어질 수 있다.
- [0048] 차광막 및/또는 투명 기판에 대한 충분한 예칭 선택성을 제공하는 예칭 마스크 막은, 예칭 마스크 막이 50 내지 100원자%, 특히 60 내지 100원자%의 크롬 함량; 0 내지 50원자%, 특히 0 내지 40원자%의 산소 함량; 0 내지 50 원자%, 특히 0 내지 40원자%의 질소 함량; 및 0 내지 20원자%, 특히 0 내지 10원자%의 탄소 함량으로 만들어진 크롬계 재료로 제공됨으로써 얻어질 수 있다.
- [0049] 예칭 스토퍼 막의 경우에, 기본적으로, 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 막에 관하여 예칭 선택성이 크다면 원하는 목적이 달성가능하기 때문에, 예칭 스토퍼 막은 상기 예칭 마스크 막을 구성하는 것과 유사한 크롬계 재료로 만들어질 수 있다. 그러나, 투명 기판과 차광막 사이에 제공된 예칭 스토퍼 막이, 예를 들면, 무크롬 마스크의 제조를 위한 공정 단계들에서 강한 예칭 마스크 효과를 갖는 것이 바람직할 때, 예칭 마스크 막에 대한 크롬계 재료의 바람직한 예로서 상기한 재료의 하나를 선택하는 것이 바람직하다.
- [0050] 상기한 크롬계 재료로 만들어진 예칭 마스크 필름이 제공될 때, 예칭 마스크 막의 크롬계 재료의 바람직한 예로서 상기 열거한 재료 중 하나를 선택하는 것이 바람직하다.
- [0051] 상기한 크롬계 재료로 만든 예칭 마스크 막이 제공될 때, 예칭 마스크 막의 박리를 용이하게 하기 위해, 반사방지막을 전이금속 및 규소를 함유하는 재료로 만드는 것이 바람직하다. 전이금속과 규소를 함유하는 재료가 반사방지막으로 사용될 때, 반사방지막은 단일 층 또는 복수의 층들로 구성될 수 있고, 또는 조성이 점차 변화되는 재료일 수도 있다.

- [0052] 이 반사방지막에서 전이금속의 바람직한 예들은 몰리브덴, 탄탈, 지르코늄, 및 하프늄을 포함한다. 드라이 에칭에의 막의 순응성의 관점으로부터 몰리브덴이 가장 바람직하다.
- [0053] 반사방지막이 또한 전이금속과 규소를 함유하는 재료로 만들어질 때, 조성물은 10 내지 80원자%, 특히 30 내지 50원자%의 규소 함량; 0 내지 60원자%, 특히 0 내지 40원자%의 산소 함량; 0 내지 57원자%, 특히 20 내지 50원자%의 질소 함량; 0 내지 20원자%, 특히 0 내지 5원자%의 탄소 함량; 및 0 내지 35원자%, 특히 1 내지 20원자%의 전이금속 함량을 갖는 것이 바람직하다. 반사방지막의 조성이 두께 방향으로 점차 변화될 때, 이 반사방지막 조성물은 0 내지 90원자%, 특히 10 내지 90원자%의 규소 함량; 0 내지 67원자%, 특히 5 내지 67원자%의 산소 함량; 0 내지 57원자%, 특히 5 내지 50원자%의 질소 함량; 0 내지 20원자%, 특히 0 내지 5원자%의 탄소 함량; 및 0 내지 95원자%, 특히 1 내지 20원자%의 전이금속 함량을 갖는 것이 바람직하다.
- [0054] 예칭 마스크 막이 제공되지 않을 때는, 투명 기판(표면층 쪽)으로부터 면 쪽에서 반사방지막의 일부 또는 모든 반사방지막이 크롬계 재료로 구성될 수 있으며, 이 크롬계 재료로 만들어지는 막의 부분들에 예칭 마스크 기능이 부여될 수 있다. 더 강한 예칭 마스크 기능이 요망되면, 반사방지막에 더하여, 차광막의 일부가 또한 크롬계 재료로 만들어질 수도 있다. 반사방지막 등에서 다른 예칭 성질을 갖는 재료를 사용함으로써, 전체 차광막을 예칭하는 과정에서 예칭 조건이 변화되는 가공을 수행할 때, 가공에 사용되는 레지스트 막에서 로드는 감소될 수 있고, 레지스트 층의 두께가 더 작아질 수 있고, 더 작은 최소 특징부 크기로의 제작을 가능하게 한다.
- [0055] 반사방지막은 각각 단일 층이거나 아니면 복수의 층들로 구성될 수 있고, 또는 구배 조성을 가질 수도 있다. 반사방지막과 차광막을 구성하는 크롬계 재료는 바람직하게는 비조합된 크롬 또는 크롬과, 산소, 질소 및 탄소 중에 선택된 한 가지 이상을 함유하는 크롬 화합물이고, 더 바람직하게는 산소 및/또는 질소와 조합하여 크롬을 함유하는 크롬 화합물이다. 규소를 함유하지 않는 크롬 화합물이 바람직하다. 바람직한 크롬 화합물의 예시적 예들은 산화 크롬, 질화 크롬, 옥시질화 크롬, 옥시탄화 크롬, 탄질화 크롬 및 옥시탄질화 크롬을 포함한다.
- [0056] 반사방지막이 크롬계 재료로 만들어질 때, 재료는 30 내지 70원자%, 특히 35 내지 50원자%의 크롬 함량; 0 내지 60원자%, 특히 20 내지 60원자%의 산소 함량; 0 내지 50원자%, 특히 3 내지 30원자%의 질소 함량; 및 0 내지 20원자%, 특히 0 내지 5원자%의 탄소 함량을 갖는 것이 바람직하다. 조성이 두께 방향으로 점차 변화될 때, 반사방지막 조성물은 30 내지 100원자%, 특히 35 내지 90원자%의 크롬 함량; 0 내지 60원자%, 특히 3 내지 60원자%의 산소 함량; 0 내지 50원자%, 특히 3 내지 50원자%의 질소 함량; 및 0 내지 30원자%, 특히 0 내지 20원자%의 탄소 함량을 갖는 것이 바람직하다.
- [0057] 차광막의 일부가 크롬계 재료로 만들어질 때, 크롬계 재료는 50 내지 100원자%, 특히 60 내지 100원자%의 크롬 함량; 0 내지 50원자%, 특히 0 내지 40원자%의 산소 함량; 0 내지 50원자%, 특히 0 내지 40원자%의 질소 함량; 및 0 내지 20원자%, 특히 0 내지 10원자%의 탄소 함량을 갖는 것이 바람직하다. 차광막의 일부가 막의 두께 방향으로 점차 변화되는 조성을 가질 때, 차광막 조성물은 50 내지 100원자%, 특히 60 내지 100원자%의 크롬 함량; 0 내지 60원자%, 특히 0 내지 50원자%의 산소 함량; 0 내지 50원자%, 특히 0 내지 40원자%의 질소 함량; 및 0 내지 20원자%, 특히 0 내지 10원자%의 탄소 함량을 갖는 것이 바람직하다.
- [0058] 크롬계 재료로 이루어진 상기 막들의 부착은 크롬계 차광막 및 반사방지막을 부착하는 종래의 방법에 의해 수행될 수 있으며, 이를 방법은 본 분야에 잘 알려져 있다. 예칭 스토퍼 막 및 예칭 마스크 막의 부착 또한 유사한 방법을 이용하여 수행될 수 있다. 통상 이용되는 한 적합한 방법에서, 부착은 아르곤과 같은 불활성 기체, 함산소 기체, 함질소 기체 또는 함탄소 기체와 같은 반응성 기체, 또는 불활성 기체와 반응성 기체로 이루어진 혼합 기체 스트림 중에서 크롬 타깃으로 스펀터링함에 의해서 수행된다(예를 들어 JP-A 7-140635 참조).
- [0059] 만족스러운 차광 성능을 제공하고, 또 상기 나타낸 광학 밀도를 달성하기 위해서, 차광막의 두께는, 사용된 재료, 반사방지막의 광학 밀도 및 다른 특성들, 그리고 예칭 스토퍼 막의 유무에도 의존하여, 일반적으로 10nm 이상인 것이 바람직하고, 기판 모양의 응력-유도 변형 및 예칭성의 악화를 피하기 위해서는 70nm 이하인 것이 바람직하다. 반사방지 효과는 반사방지막의 두께를 일반적으로 5 내지 50nm, 바람직하게는 10 내지 30nm로 함으로써 달성될 수 있으나, 막 두께는 또한 포토마스크 제조나 사용시에 필요한 검사에 사용되는 광의 파장에 따라 변할 것이다. 특히 ArF 엑시머 레이저 노출시에는 15 내지 25nm의 두께가 바람직하다.
- [0060] 예칭 마스크 막의 두께는 막 구성에 따라서 적합하게 선택될 수 있다. 충분한 예칭 마스크 기능은 일반적으로 2 내지 55nm의 두께, 특히 2 내지 30nm의 두께에서 달성된다. 대안적으로, 이 기능은 예칭 스토퍼 막의 두께를 2nm 이상, 특히 5nm 이상으로 함으로써 도출될 수 있다. 상한은 일반적으로 2nm 이하, 특히 15nm 이하로 될 수 있다.

- [0061] 도 1은 본 발명에 따른 포토마스크 블랭크의 예를 도시한다. 도 1A에 도시된 포토마스크 블랭크는 투명 기판(1) 위에 에칭 스토퍼 막(2), 차광막(3), 반사방지막(4) 및 에칭 마스크 막(5)의 순서로 도착되었다. 도 1B에 도시된 포토마스크 블랭크는 투명 기판(1) 위에 상전이 막(8), 에칭 스토퍼 막(2), 차광막(3), 반사방지막(4) 및 에칭 마스크 막(5)의 순서로 부착되었다.
- [0062] 포토마스크는 본 발명의 포토마스크 블랭크의 투명 기판 위에 부착된 막들을 패턴형성하는 드라이 에칭과 같은 에칭 기술을 이용하여, 그리고 투명 기판을 패턴형성할 필요가 있을 때에는 화학 증폭 포지티브-작동 또는 네거티브-작동 레지스트를 사용하여 제작될 수 있다.
- [0063] 다음에, 본 발명에 따른 포토마스크 블랭크의 제조예를 설명한다. 먼저, 도 2와 관련하여, 투명 기판(1) 위에, 예를 들어 질화크롬으로 만들어진 에칭 스토퍼 막(2), 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 차광막(3), 전이금속 및 규소를 함유하는 반사방지막(4), 및 예를 들어 질화크롬으로 만들어진 에칭 마스크 막(5)을 연속 부착하여 얻어진 포토마스크 블랭크를 사용하여 레벤슨 상전이 마스크가 제작되는 예가 설명된다(제조예 A).
- [0064] 이 포토마스크의 제조에서, 제 1 레지스트 막(6)이 포토마스크 블랭크 위에 부착되고(도 2A), 거기에 상전이 패턴 모양의 포토레지스트 패턴이 리소그래피 과정에 의해서 형성된다(도 2B). 레지스트 막은 최소한 에칭 스토퍼 막(5)이 에칭될 수 있을 만큼의 충분히 큰 두께를 가져야 한다. 다음에, 이 레지스트 패턴을 에칭 마스크로서 사용하여, 산소와 염소를 포함하는 종래의 드라이 에칭 조건하에 밑의 크롬계 재료를 드라이 에칭하여, 패턴을 에칭 마스크 막(5)으로 전사한다(도 2C). 다음에, 결과의 에칭 마스크 패턴(5)을 에칭 마스크로서 사용하여, 불소계 드라이 에칭에 의해 패턴을 반사방지막(4) 및 차광막(3)으로 전사한다(도 2D). 에칭 스토퍼 막(2)은 염소와 산소를 포함하는 드라이 에칭 조건하에 다시 한번 연속하여 패턴형성된다(도 2E). 이때, 차광막(3)에 있는 질소의 존재가 차광막(3)이 측 에칭되는 것을 방지하여, 그 결과 작업면(사이드 월)이 수직을 유지한다.
- [0065] 이 시점에서, 초기 형성된 제 1 레지스트(6) 패턴을 벗겨내고, 제 2 레지스트 막(7)을 부착하여, 특징부가 투명 기판(1)으로 에칭될 영역만이 개방되어 있는 레지스트 패턴을 형성한다(도 2F). 이 제 2 레지스트 막(7) 패턴을 에칭 마스크로 사용하여, 불소계 드라이 에칭 과정에 의해 포토마스크 사용시에 이용될 노출광의 상이 약 180° 변하는 깊이까지 투명 기판(1)을 에칭한다(도 2G). 이 에칭 과정 동안, 에칭 마스크 필름(5)으로 사용한 크롬계 재료의 막은 강한 에칭 조건에 노출된다. 그러나, 높은 크롬 함량을 갖는 에칭 마스크 필름(5)을 사용함으로써, 레지스트 패턴(7)의 가장자리가 훼손된 경우조차도 에칭 마스크 필름(5)이 훼손되는 것이 방지되어, 반사방지막(4)이 드라이 에칭으로 인해 손상당하는 것을 피할 수 있다. 다음에, 레지스트 박리용의 황산/파산화물 수용액 또는 암모니아-파산화수소 용액으로 세정하여 제 2 레지스트 막(7)을 벗겨낸다. 레지스트 막(7) 역시 함질소 차광막(3)에 대한 손상 없이 제거될 수 있다. 마지막으로, 염소와 산소를 포함하는 드라이 에칭 과정에 의해서 에칭 마스크 막(5)을 제거한다. 이것은 반사방지막(4) 및 패턴형성 투명 기판(1)이 현저한 손상을 입는 것을 방지함으로써 높은 정밀도의 레벤슨 상전이 마스크를 얻는 것을 가능하게 한다(도 2H).
- [0066] 다음에, 도 3 및 도 4와 관련하여, 상기 포토마스크 블랭크를 사용하여 열룩말-형 무크롬 상전이 마스크를 제조하는 예를 설명한다(제조예 B).
- [0067] 투명 기판(1) 위에 에칭 스토퍼 막(2), 차광막(3), 반사방지막(4) 및 에칭 마스크 막(5)으로 이루어진 포토마스크 블랭크의 최상부에 제 1 레지스트 막(6)을 부착한다(도 3A 및 3B). 다음에, 제 1 레지스트 막(6)을 리소그래피 과정에 의해 패턴형성하여, 특징부가 투명 기판(1)으로 에칭될 장소에 개구를 형성한다(도 3C 및 3D). 제 1 레지스트 막(6)의 패턴을 에칭 마스크로서 사용하여, 염소와 산소를 포함하는 드라이 에칭 조건하에 에칭을 수행하여 패턴을 에칭 마스크 막(5)으로 전사한다(도 3E 및 3F). 다음에, 불소계 드라이 에칭에 의해 에칭 마스크 막(5)의 개구에서 반사방지막(4) 및 차광막(3)을 제거하고(도 3G 및 3H), 뒤이어 염소와 산소를 포함하는 드라이 에칭 조건하에 에칭하여 에칭 스토퍼 막(2)을 제거한다(도 3I 및 3J).
- [0068] 다음에, 제 1 레지스트 막(6)을 벗겨내고, 제 2 레지스트 막(7)을 새로 부착하고, 차광막(3)이 뒤에 남게 될 영역의 모양에 상응하여 제 2 레지스트 막(7) 패턴을 형성한다(도 4A 및 4B). 제 2 레지스트 막(7)의 패턴이 최종적으로 아주 미세한 점들로 되는 경우, 투명 기판(1)이 이미 노출된 구역은 제 2 레지스트 막(7) 패턴을 사용하여 에칭하려는 표적 영역이 아니기 때문에, 제 2 레지스트 막(7)에서 미세 점 패턴의 붕괴를 방지하기 위해서, 제 2 레지스트 막(7)의 패턴은 계획적으로 그러한 구역으로 연장되도록 계획적으로 형성될 수 있다. 다음에, 제 2 레지스트 막(7) 패턴을 에칭 마스크로 사용하여, 염소와 산소를 포함하는 드라이 에칭 조건하에 에칭을 수행하여, 차광막(3)은 제거되나 투명 기판(1)은 에칭되지 않는 영역의 에칭 마스크 막(5)을 제거한다

(도 4C 및 4D).

[0069] 이어서, 제 2 레지스트 막(7)을 벗겨낸다(도 4E 및 4F). 다음에, 불소계 드라이 에칭을 수행하여, 투명 기판(1)을 정해진 깊이까지 에칭함으로써 상전이 특징부를 형성하고, 추가로 제 2 레지스트 막(7) 패턴을 사용하여 수행된 에칭 단계에서 에칭 마스크 막(5)이 제거된 영역에서 반사방지막(4) 및 차광막(3)을 제거하고, 이들 영역에 에칭 스토퍼 막(2)만을 남긴다(도 4G 및 4H). 마지막으로, 염소와 산소를 포함하는 드라이 에칭 조건하에 에칭을 수행하여, 노출된 에칭 스토퍼 막(2)을 제거하는 동시에 차광막(3) 위 반사방지막(4) 위의 아직 제거되지 않은 에칭 마스크 막(5)을 제거하여 상전이 마스크(열룩말-형 무크롬 마스크)를 완성한다(도 4I 및 4J).

[0070] 상기 제조예 A에서 이미 설명된 대로, 단계들의 이 순서에서, 염소와 산소를 포함하는 드라이 에칭 조건하에 에칭하는 동안, 사이드 월이 노출된 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 차광막(3)은 질소의 효과로 인해 측 에칭을 당하지 않는다. 레지스트 막을 제거하기 위한 화학적 처리시에도 측 에칭은 발생하지 않는다.

[0071] 도 5와 관련하여, 예를 들어 전이금속 실리사이드 옥시나이트라이드로 이루어진 하프톤 상전이 막(8), 크롬 화합물로 이루어진 에칭 스토퍼 막(2), 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 차광막(3), 전이금속 및 규소를 함유하는 반사방지막(4), 및 크롬계 재료로 이루어진 에칭 마스크 막(5)이 위에 연속적으로 부착된 투명 기판(1)으로 이루어진 포토마스크 블랭크로부터 트리톤 상전이 마스크를 제조하는 예를 또한 설명한다(제조예 C).

[0072] 상기 포토마스크 블랭크 위에 제 1 레지스트 막(6)을 부착하고(도 5A), 뒤이어 제 1 레지스트 막(6)을 하프톤 상전이 막(8) 위에 남게 될 영역의 모양으로 패턴형성한다(도 5B). 다음, 제 1 레지스트 막(6)의 패턴을 에칭 마스크로서 사용하여, 염소와 산소를 포함하는 드라이 에칭 조건하에 에칭하여 제 1 레지스트 막(6) 패턴을 에칭 마스크 막(5)으로 전사한다(도 5C). 다음, 불소계 드라이 에칭을 수행하여 제 1 레지스트 막(6) 패턴을 반사방지막(4) 및 차광막(3)으로 전사한다(도 5D).

[0073] 다음에, 제 1 레지스트 막(6)을 벗겨내고, 제 2 레지스트 막(7)을 새로 부착하여, 차광막(3)이 유지됨으로써 이들 영역에서 에칭 마스크 막(5)이 보호되는 영역에 패턴을 형성한다(도 5E). 다음에, 염소와 산소를 포함하는 드라이 에칭 조건하에 에칭 스토퍼 막(2)을 에칭하여 제거하여, 하프톤 상전이 막(8)이 제거될 영역에 개구를 형성하고, 추가로 차광막(3)이 제거될 영역의 에칭 마스크 막(5)을 제거한다(도 5F). 다음에, 불소계 드라이 에칭을 수행하여 하프톤 상전이 막(8)의 표적 영역을 제거하고(에칭 스토퍼 막(2)의 개구에서), 또 제 2 레지스트 막(7)으로 보호되지 않은 영역에서 반사방지막(4) 및 차광막(3)을 제거한다(도 5G). 다음에, 제 2 레지스트 막(7)을 벗겨내고, 염소와 산소를 포함하는 드라이 에칭 조건하에서 다시 에칭을 수행하여, 제거 표적인 차광막(3)의 영역에 남아 있는 에칭 스토퍼 막(2)을 제거하고, 또 차광막(3) 위 반사방지막(4) 위의 아직 제거되지 않은 에칭 마스크 막(5)을 제거한다. 이 방식에서, 각 필름에서 제거 표적인 모든 영역들은 투명 기판(1) 또는 하프톤 상전이 막(8)에 손상을 주지 않고 제거되며, 이로써 완성된 트리톤 상전이 마스크가 얻어진다(도 5H).

[0074] 상기 제조예 A에서 이미 설명된 대로, 단계들의 이 순서에서, 염소와 산소를 포함하는 드라이 에칭 조건하에 에칭하는 동안, 사이드 월이 노출된 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 차광막(3)은 질소의 효과로 인해 측 에칭을 당하지 않는다. 레지스트 막을 제거하기 위한 화학적 처리시에도 측 에칭은 발생하지 않는다.

[0075] 또한, 본 발명의 포토마스크 블랭크로부터 하프톤 상전이 마스크 또는 무크롬 상전이 마스크와 같은 상전이 마스크를 제조하는 것이 가능하다.

[0076] 본 발명에 따른 포토마스크 블랭크는 전자빔 리소그래피, 특히 e-빔 노출 동안 전류 밀도가 증가되는 e-빔 리소그래피, 예를 들어 $40A/cm^2$ 이상, 특히 50 내지 $80A/cm^2$ 의 전류 밀도를 사용하는 e-빔 리소그래피에 의한 포토마스크의 제조에 있어서 실제 사용에 적합한 전기 전도성과 화학적 안정성을 모두 갖는 포토마스크 블랭크로서 유리하다.

실시예

[0078] 하기 시험예 및 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명을 제한하지 않는다.

시험예 1 내지 15

[0080] 아르곤 분위기 또는 아르곤 기체와 질소 기체의 분위기 중에서 인가되는 전원을 조정하면서 몰리브덴 및 규소 타깃을 각각 사용하여 스팍터링을 수행하여, 석영으로 만들어진 투명 기판 위에 표 1에 나타낸 MoSi계 재료의 막 1 내지 15(막 두께 39nm)를 부착했다. 다음에, 암모니아-과산화물 혼합물(암모니아수/수성 과산화수소/물 = 1:1:30, 부피비)에 막을 1시간 동안 담가둔 후에, 막 두께 변화(감소)를 측정했다. 각 필름의 막 두께 변화 및 광학 밀도를 아래 표에 나타낸다. 질소 함량 5원자% 이하에서 막은 충분한 화학적 저항성을 결여했으며, 질소

함량 40원자% 이상에서는 광학 밀도가 낮아서, 막은 차광막으로서 사용하기에 부적합했다. 40% 이하의 질소 함량에서는 규소/(규소+전이금속) 비를 75% 이하로 함으로써 시트 고유저항이 $1k\Omega/\square$ 까지 될 수 있음을 확인했다.

표 1

		Mo:Si:N (원자비)	질소 함량 (원자%)	막 두께 변화 (nm)	광학 밀도	전도도 Ω/\square	
시 험 예	1	MoSi 막 1	1:1:0.11	5.2	0.5	2.4	4.6×10^1
	2	MoSi 막 2	1:1:0.33	14.2	0.2	2.2	6.4×10^1
	3	MoSi 막 3	1:1:0.86	30.0	0.4	1.9	1.5×10^2
	4	MoSi 막 4	1:1:1	33.3	0.1	1.9	1.6×10^2
	5	MoSi 막 5	1:3:0.22	5.2	0.1	2.8	2.4×10^2
	6	MoSi 막 6	1:3:0.66	14.2	0.3	2.6	3.3×10^2
	7	MoSi 막 7	1:3:1.72	30.0	0.2	2.3	7.4×10^2
	8	MoSi 막 8	1:3:2	33.3	0.3	2.2	7.5×10^2
	9	MoSi 막 9	1:1:0	0	막 소실됨	2.3	3.8×10^1
	10	MoSi 막 10	1:1:0.05	2.4	11.4	2.4	4.1×10^1
	11	MoSi 막 11	1:1:2	50.0	0.1	1.2	4.0×10^6
	12	MoSi 막 12	1:3:0	0	2.6	2.8	2.0×10^2
	13	MoSi 막 13	1:3:0.10	2.4	0.8	2.8	2.1×10^2
	14	MoSi 막 14	1:3:4	50.0	0.3	0.9	2.5×10^7
	15	MoSi 막 15	1:5:3	33.3	0.4	2.4	4.4×10^3

[0081]

[0082] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 4

[0083]

아르곤 기체와 질소 기체의 분위기 중에서 크롬 타깃을 사용하여 스퍼터링을 수행하여 투명 기판 위에 에칭 스토퍼 막으로서 CrN 막(원자비 Cr:N = 9:1, 막 두께 10nm)를 부착했다. 각 실시예에서, 상기 설명된 MoSi 막 1, 5 내지 10, 12 및 13 중 하나를 에칭 스토퍼 막 위에 부착한 다음, 이것의 최상부에 아르곤 기체, 질소 기체 및 산소 기체 부위기 중에서 크롬 타깃으로 스퍼터링을 수행하여 반사방지막으로서 CrON 막(원자비 Cr:O:N = 4:5:1, 막 두께 20nm)을 부착하여, 포토마스크 블랭크를 얻었다.

[0084]

다음에, 반사방지막 위에 레지스트를 도포하고, e-빔 리소그래피에 의해 $5\mu\text{m}$ 라인 앤 스페이스 패턴을 형성했다. 이 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 사용하여, 염소 기체, 산소 기체 및 헬륨 기체를 각각 20sccm, 9sccm 및 80sccm 유속으로 함께 혼합하여 제조한 에칭 기체를 에칭 챔버로 도입하고, 2Pa의 챔버 내압에서 드라이 에칭을 수행하여 CrON 막(반사방지막)을 에칭했다. 다음에, C2F6 기체 단독으로 20sccm 유속으로 에칭 챔버로 도입하여, 2Pa의 챔버 내압에서 MoSi 막(차광막)의 에칭을 수행했다. 다음에, CrN 막(에칭 스토퍼 막)을 염소와 산소를 포함하는 상기 설명된 드라이 에칭 조건하에 다시 드라이 에칭하여 포토마스크 모델을 얻었다. 주사전자현미경 아래서 패턴 모양을 시험했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

		Mo:Si (원자비)	질소 함량 (원자%)	패턴 모양
실 시 예	1	MoSi 막 1	1:1	특정부들의 좁아짐 없음
	2	MoSi 막 5	1:3	특정부들의 좁아짐 없음
	3	MoSi 막 6	1:3	특정부들의 좁아짐 없음
	4	MoSi 막 7	1:3	특정부들의 좁아짐 없음
	5	MoSi 막 8	1:3	특정부들의 좁아짐 없음
비 교 예	1	MoSi 막 9	1:1	간격 확대
	2	MoSi 막 10	1:1	층이 징
	3	MoSi 막 12	1:3	간격 확대
	4	MoSi 막 13	1:3	층이 징

[0085]

실시예 6

[0086]

도 1A에 나타낸 막 구성을 갖는 포토마스크 블랭크를 스퍼터링 과정을 이용하여 각 막들을 부착함으로써 제조했다. 각 막은 다음과 같았다.

[0087]

투명 기판: 석영 기판

[0088]

예칭 스토퍼 막: CrN ($\text{Cr:N} = 9:1$ (원자비)); 막 두께 10nm

[0089]

차광막: MoSiN ($\text{Mo:Si:N} = 1:3:1.5$ (원자비)); 막 두께 41nm

[0090]

반사방지막: MoSiN (이 조성은 두께 방향으로 점차 변화되었는데, 차광막 쪽에서는 $\text{Mo:Si:N} = 1:3:1.5$ (원자비)이고, 투명 기판으로부터 먼 쪽(예칭 마스크 막 쪽)에서는 $\text{Mo:Si:N} = 1:5:5$ (원자비)이다; 막 두께 18nm)

[0091]

예칭 마스크 막: CrN ($\text{Cr:N} = 9:1$ (원자비)); 막 두께 10nm

[0092]

이 포토마스크 블랭크를 상기 설명된 포토마스크 제조예 A에 따라서 가공하여 레벤슨 마스크를 제조했다.

[0093]

히드록시스티렌 수지, 가교결합체 및 산 발생체로 주로 이루어진 화학 증폭 네거티브 레지스트 막을 제 1 레지스트 막 및 제 2 레지스트 막으로 사용했다. 각 막의 두께를 250nm로 했고, e-빔 리소그래피에 의해서 패턴형성했다. 투명 기판에 형성된 상전이 부분의 깊이는 172nm였으며, 이 깊이에서 상은 약 180° 전이한다.

[0094]

패턴의 성긴 정도나 조밀한 정도에 관계없이 선택된 패턴 크기가 잘 반영된 포토마스크를 얻었으며, 이것은 포토마스크 블랭크가 거의 밀도 의존성이 아니었다는 것을 증명한다. 더욱이, 차광막을 예칭하는 동안 기판은 부식되지 않았다. 이에 따라, 기판에 정해진 양의 상전이를 갖는 상전이 부분을 형성하는 것이 가능했다.

[0095]

실시예 7

[0096]

도 1A에 나타낸 막 구성을 갖는 포토마스크 블랭크를 스퍼터링 과정을 이용하여 각 막들을 부착함으로써 제조했다. 각 막은 다음과 같았다.

[0097]

투명 기판: 석영 기판

[0098]

예칭 스토퍼 막: CrN ($\text{Cr:N} = 9:1$ (원자비)); 막 두께 10nm

[0099]

차광막: MoSiN ($\text{Mo:Si:N} = 1:3:1.5$ (원자비)); 막 두께 41nm

[0100]

반사방지막: MoSiN (이 조성은 두께 방향으로 점차 변화되었는데, 차광막 쪽에서는 $\text{Mo:Si:N} = 1:3:1.5$ (원자비)이고, 투명 기판으로부터 먼 쪽(예칭 마스크 막 쪽)에서는 $\text{Mo:Si:N} = 1:5:5$ (원자비)이다; 막 두께 18nm)

[0101]

예칭 마스크 막: CrN ($\text{Cr:N} = 9:1$ (원자비)); 막 두께 10nm

[0103] 이 포토마스크 블랭크를 상기 설명된 포토마스크 제조예 B에 따라서 가공하여 얼룩말-형 무크롬 마스크를 제조했다.

[0104] 히드록시스티렌 수지, 가교결합체 및 산 발생제로 주로 이루어진 화학 증폭 네거티브 레지스트 막을 제 1 레지스트 막 및 제 2 레지스트 막으로 사용했다. 각 막의 두께를 200nm로 했고, e-빔 리소그래피에 의해서 패턴형성했다. 투명 기판에 형성된 상전이 부분의 깊이는 172nm였으며, 이 깊이에서 상은 약 180° 전이한다.

[0105] 패턴의 성긴 정도나 조밀한 정도에 관계없이 선택된 패턴 크기가 잘 반영된 포토마스크를 얻었으며, 이것은 포토마스크 블랭크가 거의 밀도 의존성이 아니었다는 것을 증명한다. 더욱이, 차광막을 에칭하는 동안 기판은 부식되지 않았다. 이에 따라, 기판에 정해진 양의 상전이를 갖는 상전이 부분을 정밀하게 형성하는 것이 가능했다.

실시예 8

[0107] 도 1B에 나타낸 막 구성을 갖는 포토마스크 블랭크를 스퍼터링 과정을 이용하여 각 막들을 부착함으로써 제조했다. 각 막은 다음과 같았다.

[0108] 투명 기판: 석영 기판

[0109] 하프톤 상전이 막: MoSiON 막 ($\text{Mo:Si:O:N} = 1:4:1:4$ (원자비)); 막 두께 75nm)

[0110] 에칭 스토퍼 막: CrN ($\text{Cr:N} = 9:1$ (원자비)); 막 두께 10nm)

[0111] 차광막: MoSiN ($\text{Mo:Si:N} = 1:3:1.5$ (원자비)); 막 두께 41nm)

[0112] 반사방지막: MoSiN (이 조성은 두께 방향으로 점차 변화되었는데, 차광막 쪽에서는 $\text{Mo:Si:N} = 1:3:1.5$ (원자비)이고, 투명 기판으로부터 먼 쪽(에칭 마스크 막 쪽)에서는 $\text{Mo:Si:N} = 1:5:5$ (원자비)이다; 막 두께 18nm)

[0113] 에칭 마스크 막: CrN ($\text{Cr:N} = 4:1$ (원자비)); 막 두께 10nm)

[0114] 이 포토마스크 블랭크를 상기 설명된 포토마스크 제조예 C에 따라서 가공하여 트리톤 상전이 마스크를 제조했다.

[0115] 히드록시스티렌 수지, 가교결합체 및 산 발생제로 주로 이루어진 화학 증폭 네거티브 레지스트 막을 제 1 레지스트 막 및 제 2 레지스트 막으로 사용했다. 각 막의 두께를 250nm로 했고, e-빔 리소그래피에 의해 패턴형성했다.

[0116] 패턴의 성긴 정도나 조밀한 정도에 관계없이 선택된 패턴 크기가 잘 반영된 포토마스크를 얻었으며, 이것은 포토마스크 블랭크가 거의 밀도 의존성이 아니라는 것을 증명한다. 더욱이, 차광막을 에칭하는 동안 상전이 막과 기판은 부식되지 않았다. 이에 따라, 기판에 정해진 양의 상전이를 갖는 상전이 부분을 형성하는 것이 가능했다.

발명의 효과

[0117] 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료의 단일층, 또는 전이금속, 규소 및 질소를 함유하는 재료로 만들어진 층을 하나 이상 포함하는 복수의 층들로 이루어진 차광막을 가지며, 하나 이상의 크롬계 재료 막을 가는, 본원 발명의 포토마스크 블랭크는 높은 전이금속 함량을 가지므로, 전기 전도성을 보장하고, 포토마스크 제조 공정에서의 쳐지-업을 방지하고, 또한 포토마스크 제조에서 세정에 대한 충분한 화학적 안정성을 제공한다. 또한, 차광막은 염소 및 산소의 존재하에 크롬계 재료 막의 드라이 에칭에 대한 양호한 저항성을 가지며, 따라서 높은 가공 정밀도를 보장한다.

도면의 간단한 설명

[0001] 도 1은 본 발명에 따른 포토마스크 블랭크의 예들을 나타낸다. 도 1A는 차광막이 투명 기판에 직접 놓인 포토마스크 블랭크의 단면도이고, 도 1B는 차광막이 개재하는 상전이 막을 통해서 투명 기판에 놓인 포토마스크 블랭크의 단면도이다.

[0002] 도 2A 내지 도 2H는 본 발명에 따른 포토마스크 블랭크로부터 포토마스크의 제조 단계들을 나타낸다. 각 다이어그램은 레벤슨(Levenson) 마스크의 제조 단계들의 단면도이다(제조예 A).

[0003] 도 3은 본 발명에 따른 포토마스크 블랭크로부터 포토마스크의 제조 단계들을 나타낸다. 각 다이어그램은 얼룩

말-형 무크롬 마스크(제조예 B)의 제조 단계들을 묘사한다. 도 3A, C, E, G 및 I는 단면도이고, 도 3B, D F, H 및 J는 상면도이다.

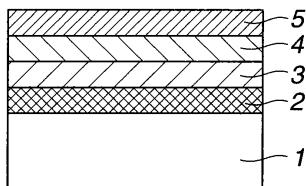
[0004] 도 4는 본 발명에 따른 포토마스크 블랭크로부터 포토마스크의 제조 단계들을 나타낸다. 각 다이어그램은 얼룩 말-형 무크롬 마스크(제조예 B)의 제조 단계들을 묘사한다. 도 4A, C, E, G 및 I는 단면도이고, 도 4B, D, F, H 및 J는 상면도이다.

[0005] 도 5는 본 발명에 따른 포토마스크 블랭크로부터 포토마스크의 제조 단계들을 나타낸다. 다이어그램은 트리톤 상전이 마스크(제조예 C)의 제조 단계들을 묘사한다.

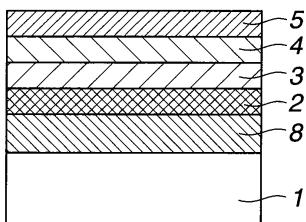
도면

도면1

도 .1A

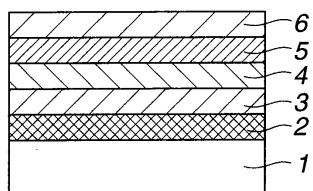


도 .1B

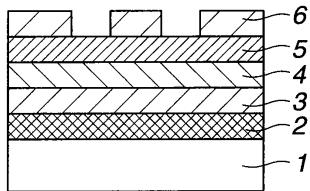


도면2

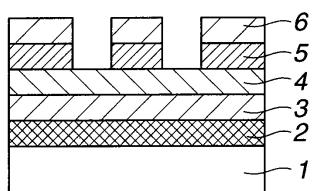
도 .2A



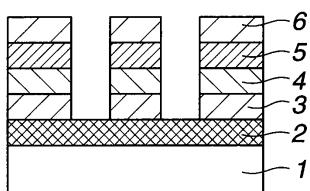
도 .2B



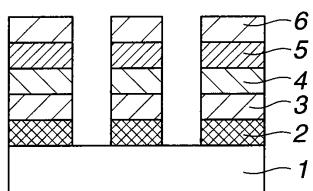
도 .2C



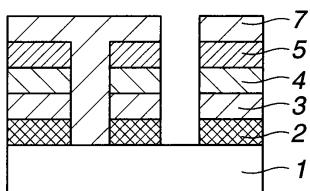
도 .2D



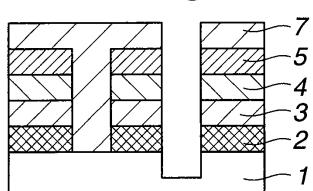
도 .2E



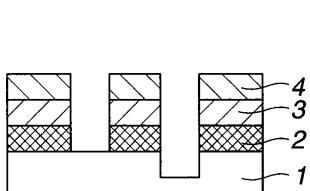
도 .2F



도 .2G

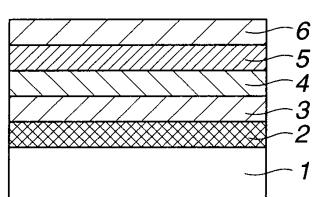


도 .2H

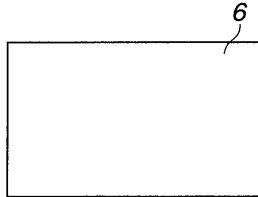


도면3

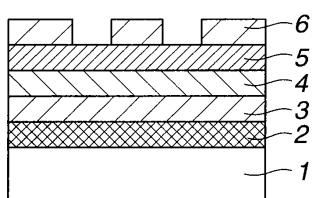
도 .3A



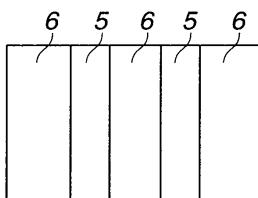
도 .3B



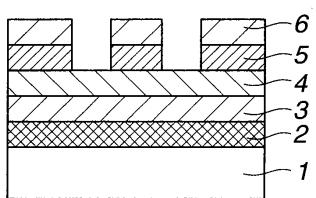
도 .3C



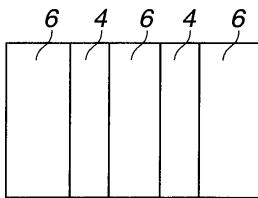
도 .3D



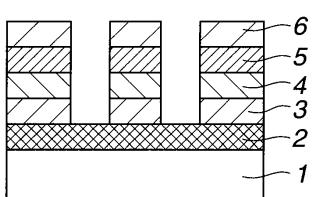
도 .3E



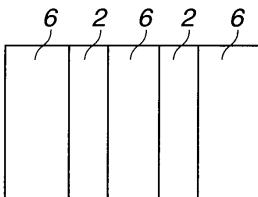
도 .3F



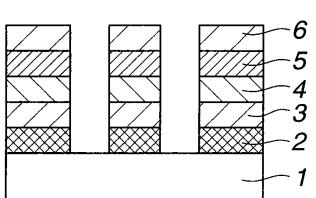
도 .3G



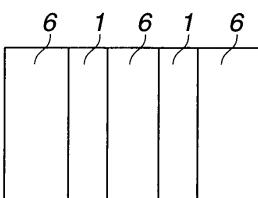
도 .3H



도 .3I

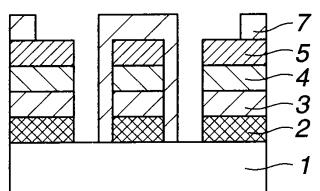


도 .3J

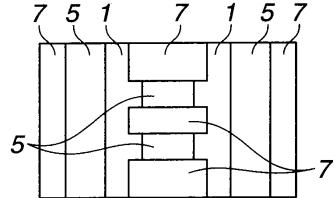


도면4

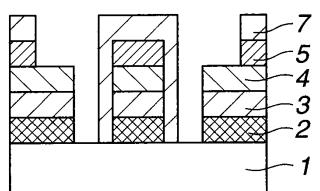
도 .4A



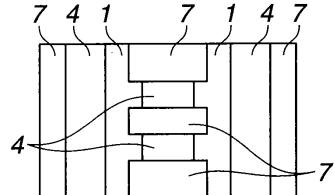
도 .4B



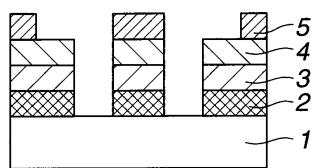
도 .4C



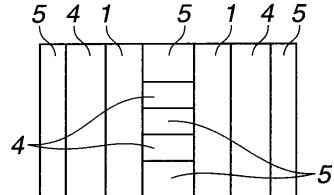
도 .4D



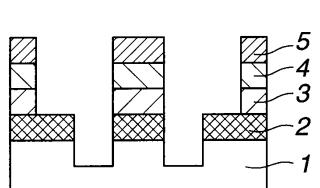
도 .4E



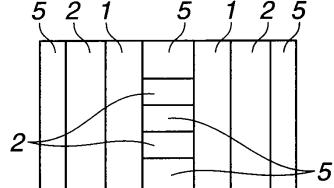
도 .4F



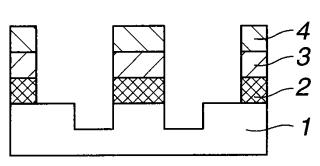
도 .4G



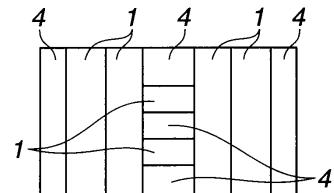
도 .4H



도 .4I

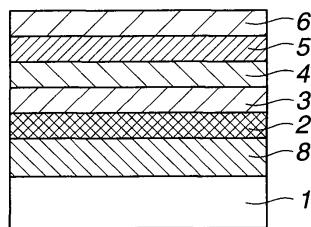


도 .4J

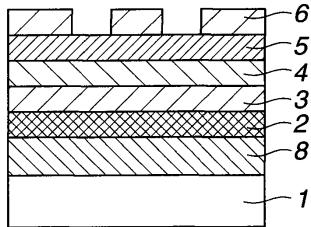


도면5

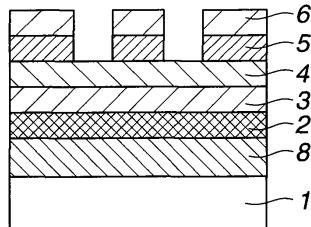
도 .5A



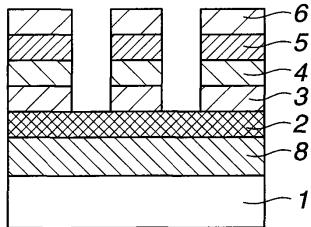
도 .5B



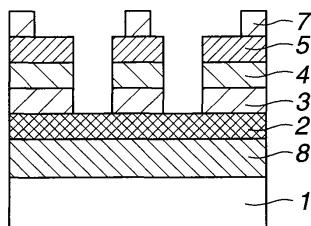
도 .5C



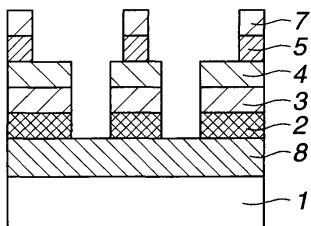
도 .5D



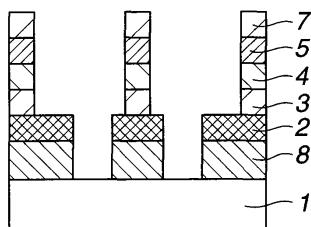
도 .5E



도 .5F



도 .5G



도 .5H

