



(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 I463247 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：098145600

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 29 日

(51)Int. Cl. : G03F1/32 (2012.01)

(30)優先權：2008/12/29 日本 2008-335663

(71)申請人：H O Y A 股份有限公司 (日本) HOYA CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：鈴木壽幸 SUZUKI, TOSHIYUKI (JP)；橋本雅廣 HASHIMOTO, MASAHIRO (JP)；小野一法 ONO, KAZUNORI (JP)；大久保亮 OHKUBO, RYO (JP)；酒井和也 SAKAI, KAZUYA (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP	10-3162A	JP	2001-33939A
JP	2002-156742A	JP	2002-229183A
JP	2004-199035A	JP	2008-116570A
US	2002/0058186A1	US	2005/0250018A1
US	2005/0260505A1	US	2006/0257752A1

審查人員：余國正

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：2 共 42 頁

(54)名稱

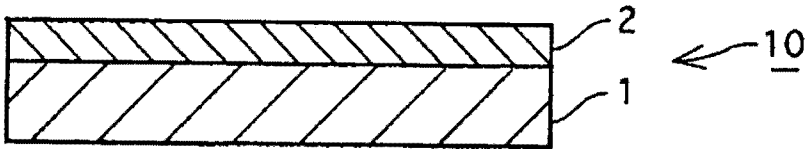
光罩基底之製造方法及光罩之製造方法

PHOTOMASK BLANK MANUFACTURING METHOD AND PHOTOMASK MANUFACTURING METHOD

(57)摘要

本發明之光罩基底之製造方法為：於透光性基板上成膜包括含有金屬及矽之材料之薄膜；繼而，對將該薄膜圖案化所製作之光罩之薄膜圖案累積照射波長 200nm 以下之曝光光時，以不讓薄膜圖案之轉印特性發生規定以上變化之方式而實施使上述薄膜之主表面預先變質之處理。該處理例如係於含有氧之環境中進行 450°C~900°C 之加熱處理來實施。

A thin film made of a material containing a metal and silicon is formed on a light-transmissive substrate. Then, a treatment is performed to modify a main surface of the thin film in advance so that when exposure light having a wavelength of 200nm or less is accumulatively irradiated on a thin film pattern of a photomask to be produced by patterning the thin film, the transfer characteristic of the thin film pattern does not change more than a predetermined degree. This treatment is performed by carrying out, for example, a heat treatment in an atmosphere containing oxygen at 450°C to 900°C.



- 1 . . . 透光性基板
- 2 . . . 半透光膜
- 10 . . . 光罩基底

圖1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 98145600

※ 申請日： 98.12.29

※IPC 分類：G03F 7/32

2012.01.01

一、發明名稱：(中文/英文)

光罩基底之製造方法及光罩之製造方法

PHOTOMASK BLANK MANUFACTURING METHOD AND
PHOTOMASK MANUFACTURING METHOD

二、中文發明摘要：

本發明之光罩基底之製造方法為：於透光性基板上成膜包括含有金屬及矽之材料之薄膜；繼而，對將該薄膜圖案化所製作之光罩之薄膜圖案累積照射波長200 nm以下之曝光光時，以不讓薄膜圖案之轉印特性發生規定以上變化之方式而實施使上述薄膜之主表面預先變質之處理。該處理例如係於含有氧之環境中進行450℃~900℃之加熱處理來實施。

三、英文發明摘要：

A thin film made of a material containing a metal and silicon is formed on a light-transmissive substrate. Then, a treatment is performed to modify a main surface of the thin film in advance so that when exposure light having a wavelength of 200nm or less is accumulatively irradiated on a thin film pattern of a photomask to be produced by patterning the thin film, the transfer characteristic of the thin film pattern does not change more than a predetermined degree. This treatment is performed by carrying out, for example, a heat treatment in an atmosphere containing oxygen at 450°C to 900°C.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	透光性基板
2	半透光膜
10	光罩基底

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種光罩基底及光罩之製造方法。尤其係關於一種用以製造適宜於將波長200 nm以下的短波長之曝光光作為曝光光源之曝光裝置中使用之光罩的光罩基底及光罩之製造方法。

【先前技術】

一般而言，於半導體裝置之製造步驟中，使用光微影法而形成微細圖案。又，於該微細圖案之形成中，通常會使用若干塊被稱為光罩之基板。該光罩一般係於透光性之玻璃基板上設置有包括金屬薄膜等之微細圖案者，於該光罩之製造中亦使用光微影法。

在以光微影法所進行之光罩之製造中，會使用於玻璃基板等之透光性基板上具有用以形成轉印圖案(光罩圖案)之薄膜(例如遮光膜等)的光罩基底。使用有該光罩基底之光罩之製造係包括以下步驟而進行：曝光步驟，其對形成於光罩基底上之抗蝕劑膜進行所期望之圖案描繪；顯影步驟，其根據所期望之圖案描繪而顯影上述抗蝕劑膜，形成抗蝕劑圖案；蝕刻步驟，其根據抗蝕劑圖案而蝕刻上述薄膜；及剝離去除殘存之抗蝕劑圖案之步驟。上述顯影步驟中，在對形成於光罩基底上之抗蝕劑膜實施所期望之圖案描繪之後供給顯影液，使可溶之抗蝕劑膜之部位溶解於顯影液中，形成抗蝕劑圖案。又，上述蝕刻步驟中，將該抗蝕劑圖案作為光罩，使以乾式蝕刻或濕式蝕刻而未形成抗

蝕劑圖案之薄膜所露出之部位溶解，藉此於透光性基板上形成所期望之光罩圖案。以此方式製作出光罩。

在使半導體裝置之圖案微細化之時，除使形成於光罩上之光罩圖案微細化之外，還需要進行光微影中所使用之曝光光源波長之短波長化。作為半導體裝置製造時之曝光光源，近年來正在進行從KrF準分子雷射(波長248 nm)向ArF準分子雷射(波長193 nm)之短波長化發展。

又，作為光罩之種類，除了先前之於透光性基板上具有包括鉻系材料之遮光膜圖案的二元光罩以外，還已知半色調型相位移光罩。該半色調型相位移光罩係於透光性基板上具有半透光膜之結構者。該半透光膜係使實質上不利於曝光之強度之光(例如，相對於曝光波長為1%~20%)穿透且具有特定之相位差者，例如使用含有矽化鉬化合物之材料等。該半色調型相位移光罩係如下所述者：由於將半透光膜圖案化後之半透光部、及未形成有半透光膜且使實質上不利於曝光之強度之光穿透的透光部，故而穿透半透光部之光之相位相對於穿透透光部之光之相位而成為實質上反轉之關係，藉此，通過半透光部與透光部之邊界部附近並因繞射現象而互相繞進對方之區域的光會互相抵消，致使邊界部之光強度幾乎為零，從而使邊界部之對比度、即解像度提高。

又，近年來，亦出現使用含有矽化鉬化合物之材料作為遮光膜之ArF準分子雷射用之二元光罩等。

【發明內容】

然而，伴隨近年來曝光光源波長之短波長化，由光罩之重複使用所導致的光罩劣化變得明顯。尤其對於相位移光罩，由曝光光源之ArF準分子雷射(波長193 nm)照射而引起穿透率或相位差之變化，進而產生線寬變化(粗)之現象。於相位移光罩之情形時，如此之穿透率、相位差之變化係對光罩性能帶來影響之重要的問題。在穿透率之變化變大後，轉印精度惡化，並且在相位差之變化變大後，難以獲得圖案邊界部之相位移效果，圖案邊界部之對比度會降低，從而導致解像度大幅降低。又，線寬變化亦會使光罩之CD精度、最終被轉印之晶圓之CD精度惡化。

根據本發明者之研究，推測如此之由光罩之重複使用所導致的光罩劣化之問題之背景如下。先前，例如在產生霧度後會進行用以去除霧度之清洗，但不可避免的是清洗會引起膜減少(溶析)，可謂清洗次數決定光罩壽命。然而，近年來的霧度之改善使得清洗次數減少，故而光罩之重複使用期間延長，相應地曝光時間亦延長，因此，尤其相對於ArF準分子雷射等之短波長光之耐光性之問題重新明顯化。

先前，為了提高半透光膜之耐光性而進行如下操作：例如，將以金屬及矽為主成分之半透光膜(相位移膜)於大氣中或氧環境中以250~350℃進行90~150分鐘加熱處理(參照日本專利特開2002-156742號公報)、於以金屬及矽為主成分之半透光膜(相位移膜)上形成以金屬及矽為主成分之上覆層(參照日本專利特開2002-258455號公報)，但近年來在

曝光光源之短波長化之進展中，要求膜相對於曝光光之耐光性進一步提高。

又，伴隨圖案之微細化，光罩之製造成本明顯上升，故而光罩之長壽命化之需求提高，自該觀點考慮，亦要求進一步提高光罩之耐光性。

因此，本發明之目的在於提供一種可提高半透光膜等之薄膜相對於波長200 nm以下之曝光光之耐光性、且可改善光罩壽命之光罩基底及光罩之製造方法。

本發明者以如下方式推測，伴隨曝光光源波長之短波長化而使由光罩之重複使用所導致的劣化變得明顯之主要原因。

本發明者對因重複使用而產生穿透率或相位差變化之相位移光罩之半透光膜圖案進行檢查後，結果判明，於MoSi系膜之表層側出現含有Si與O、若干Mo之變質層，此係穿透率或相位差之變化、線寬之變化(粗)的主要原因之一。而且，認為產生如此之變質層之理由(機制)如下。即，先前已濺鍍成膜之MoSi系膜(半透光膜)在結構上存在間隙，即便成膜後進行退火，MoSi膜之結構之變化亦較小，故而於光罩之使用過程中例如大氣中之氧(O₂)或水(H₂O)、氧(O₂)與ArF準分子雷射反應所產生之臭氧(O₃)等會進入該間隙中，與構成半透光膜之Si或Mo發生反應。亦即，於如此之環境中，構成半透光膜之Si與Mo受到曝光光(尤其ArF等短波長光)之照射後被激發而成為過渡狀態，Si會氧化及膨脹(因為SiO₂之體積大於Si)，並且Mo亦氧化而於半透光膜

之表層側生成變質層。而且，認為由於光罩之重複使用，在累積受到曝光光之照射後，Si之氧化及膨脹會進一步進展，並且氧化後之Mo於變質層中擴散，於表面析出，成為例如 MoO_3 而昇華，其結果為，變質層之厚度逐漸變大(MoSi膜中之變質層所佔之比例變大)。如此之變質層之產生、進而擴大之現象，於ArF準分子雷射等短波長之曝光光之情形時得到明顯確認，該ArF準分子雷射具有成為構成半透光膜之Si或Mo之氧化反應之開端、且該等構成原子被激發而成為過渡狀態所必要的能量。

本發明者根據以上之闡明事實、考察，著眼於抑制MoSi膜等薄膜之氧化速度來作為抑制變質層之產生、擴大之對策，並繼續進行了更銳意的研究後，結果完成本發明。

即，為了達成上述目的，本發明具有以下所列舉之態樣。

(態樣1)一種光罩基底之製造方法，其特徵在於：其係製造於透光性基板上具有用以形成轉印圖案之薄膜之光罩基底者，包括如下步驟：於上述透光性基板上，成膜包括含有金屬及矽之材料之薄膜；及繼而對將該薄膜圖案化所製作之光罩之薄膜圖案累積照射波長200 nm以下之曝光光，此時為了不上薄膜圖案之轉印特性發生規定以外的變化而實施使上述已成膜之薄膜之主表面預先變質之處理。

(態樣2)如態樣1之光罩基底之製造方法，其中藉由上述處理而於薄膜之表層形成含有矽及氧之層。

(態樣3)如態樣1或2之光罩基底之製造方法，其中上述

處理係於含有氧之環境中以 $450^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 所進行之加熱處理。

(態樣4)如態樣1或2之光罩基底之製造方法，其中上述處理係於含有氧之環境中以能量密度 $5 \sim 14 \text{ J/cm}^2$ 之閃光燈照射所進行之退火處理。

(態樣5)如態樣1或2之光罩基底之製造方法，其中上述處理係氧電漿處理。

(態樣6)如態樣1至5中任一項之光罩基底之製造方法，其中經上述處理而變質之薄膜之表層之厚度為 10 nm 以下。

(態樣7)一種光罩基底之製造方法，其特徵在於：其係製造於透光性基板上具有用以形成轉印圖案之薄膜之光罩基底者，包括如下步驟：於上述透光性基板上，成膜包括含有金屬及矽之材料之薄膜；及繼而對將該薄膜圖案化所製作之光罩之薄膜圖案累積照射波長 200 nm 以下之曝光光時，以不讓薄膜圖案之轉印特性發生規定以上變化之方式而於上述已成膜之薄膜上形成保護膜。

(態樣8)如態樣7之光罩基底之製造方法，其中上述保護膜包括含有矽及氧之材料。

(態樣9)如態樣7或8之光罩基底之製造方法，其中上述保護膜之厚度為 15 nm 以下。

(態樣10)如態樣1至9中任一項之光罩基底之製造方法，其中上述薄膜係包括含有過渡金屬矽化物之化合物之材料的半透光膜。

(態樣 11)如態樣 1 至 9 中任一項之光罩基底之製造方法，其中上述薄膜係包括含有過渡金屬矽化物之化合物之材料的遮光膜。

(態樣 12)如態樣 10 或 11 之光罩基底之製造方法，其中上述過渡金屬矽化物係矽化鉬。

(態樣 13)一種光罩之製造方法，其特徵在於包括如下步驟：將如態樣 1 至 12 中任一項之光罩基底中之上述薄膜藉由蝕刻而圖案化。

根據態樣 1，實施使薄膜之主表面預先變質之處理，藉此可抑制構成薄膜之 Si 原子之氧化速度，從而可使先前之因 Si 之氧化及膨脹所導致的變質層之產生、擴大受到抑制。因此，即便將 ArF 準分子雷射等之波長 200 nm 以下之短波長光作為曝光光源而重複使用光罩來對光罩之薄膜圖案累積照射波長 200 nm 以下之曝光光，亦可抑制薄膜圖案之轉印特性、例如半透光膜之穿透率或相位差之變化、線寬變化等。

如態樣 2 中所述，上述處理例如係使薄膜之主表面預先變質而於薄膜之表層形成含有矽及氧之層的處理。

例如，MoSi 膜中之變質層之產生機制如上所述，此時 Si 之氧化速度 (dx/dt) 係以 $dx/dt = k \cdot C_0 / N_0$ 來表示。此處， k 為氧化界面之氧化反應係數， C_0 為氧化界面中之 O_2/H_2O 濃度， N_0 為每單位體積之 SiO_2 分子數。因此，例如，藉由使 N_0 之值變大而可抑制 Si 之氧化速度。由此，如態樣 2 所述，實施使薄膜之主表面預先變質之處理，於薄膜之表層

形成含有矽及氧之層，藉以使薄膜表層之 SiO_2 分子數增加，從而抑制Si之氧化速度。因此，即便於含有 H_2O 、 O_2 、 O_3 之環境中對光罩進行ArF準分子雷射等之曝光光照射，亦可使先前之因Si之氧化及膨脹所導致的變質層之產生、擴大受到有效地抑制。所以，即便重複使用光罩來對光罩之薄膜圖案累積照射波長200 nm以下之曝光光，亦可抑制薄膜圖案之轉印特性、例如半透光膜之穿透率或相位差之變化、線寬變化等。

如態樣3中所述，作為使薄膜之主表面預先變質之處理，可適當列舉例如於含有氧之環境中以 $450^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 所進行之加熱處理。又，如態樣4中所述，可適當列舉於含有氧之環境中以能量密度 $5 \sim 14 \text{ J/cm}^2$ 之閃光燈照射所進行之退火處理。進而，如態樣5中所述，亦可適當列舉氧電漿處理。

再者，藉由使薄膜之主表面預先變質之處理而變質後的薄膜之表層之厚度宜為10 nm以下(態樣6)。

根據態樣7，於已成膜之薄膜上形成保護膜，藉此可抑制構成薄膜之Si原子之氧化速度，從而可抑制先前之變質層之產生、擴大。因此，即便將ArF準分子雷射等之波長200 nm以下之短波長光作為曝光光源而重複使用光罩來對光罩之薄膜圖案累積照射波長200 nm以下之曝光光，亦可抑制薄膜圖案之轉印特性、例如半透光膜之穿透率或相位差之變化、線寬變化等。

如態樣8中所述，上述保護膜宜包括含有矽及氧之材

料。例如，在MoSi薄膜上形成包括含有矽及氧之材料之保護膜，藉以使上述薄膜表面之 SiO_2 分子數(N_0)增加，從而可抑制Si之氧化速度。

再者，此時之上述保護膜之厚度宜為15 nm以下(態樣9)。

如態樣10中所述，本發明例如適合於上述薄膜為包括含有過渡金屬矽化物之化合物之材料之半透光膜之相位移光罩基底之製造，或者如態樣11中所述，本發明例如適合於上述薄膜為包括含有過渡金屬矽化物之化合物之材料之遮光膜之二元光罩基底之製造。於上述過渡金屬矽化物中，尤其適合於包括含有矽化鉬之化合物之材料之薄膜之相位移光罩基底或二元光罩基底之製造(態樣12)。

又，如態樣13中所述，利用包括將光罩基底中之上述薄膜藉由蝕刻而圖案化之步驟之光罩的製造方法，可獲得一種能使相對於ArF準分子雷射等短波長之曝光光源之耐光性提高、且使光罩壽命明顯改善之光罩。

【實施方式】

以下，詳細敘述本發明之實施形態。

[第1實施形態]

本實施形態係一種光罩基底之製造方法，其特徵在於：其係製造於透光性基板上具有用以形成轉印圖案之薄膜之光罩基底者，包括如下步驟：於上述透光性基板上，成膜包括含有金屬及矽之材料之薄膜；及繼而對將該薄膜圖案化所製作之光罩之薄膜圖案累積照射波長200 nm以下之曝

光光時，以不讓薄膜圖案之轉印特性發生規定以上變化之方式而實施使上述已成膜之薄膜之主表面預先變質之處理。

透光性基板只要係相對於所使用之曝光波長而具有透明性者則無特別限制。本發明中，可使用石英基板、其他各種玻璃基板(例如，鈉鈣玻璃、鋁矽酸鹽玻璃等)，其中，石英基板於ArF準分子雷射或較其更短之波長之區域內的透明性高，因此特別適合。

用以形成轉印圖案之薄膜係包括含有金屬及矽之材料之薄膜，詳細情形將於下文敘述，可列舉例如包括含有過渡金屬矽化物(尤其是矽化鉬)之化合物之材料的半透光膜或遮光膜。

作為於透光性基板上成膜上述薄膜之方法，可適當列舉例如濺鍍成膜法，但並不限定於濺鍍成膜法。

本實施形態中，作為使上述薄膜之主表面預先變質之處理，係於含有氧之環境中以 450°C ~ 900°C 進行加熱處理。若加熱溫度未滿 450°C ，則存在耐清洗性及耐溫水性降低之問題。另一方面，若加熱溫度高於 900°C ，則會產生薄膜自身劣化之虞。

尤以 550°C ~ 650°C 之範圍之加熱處理為佳。其原因認為，於 600°C 左右，Si-N之鍵合會增加。

用於加熱處理之加熱裝置例如為加熱爐、烘箱、加熱板等任意者。

加熱處理係於含有氧之環境中進行，但適合在例如將加

熱爐內進行氧置換後之環境中進行。當然，亦可於大氣中進行加熱處理。

又，關於加熱處理時間，可兼顧加熱溫度及經加熱處理而變質之薄膜之表層之厚度來決定，但大致宜為1小時~3小時左右。

再者，本實施形態中，藉由使薄膜之主表面預先變質之加熱處理而變質後的薄膜之表層之厚度宜為10 nm以下，尤以5 nm以下為佳。若該已變質的表層之厚度厚於10 nm，則所變質的表層之穿透率之變化量會變大，從而難以預先估計其穿透率變化量而進行膜設計。又，關於已變質的表層之厚度之下限，較佳者為1 nm以上。若未滿1 nm，則無法充分獲得構成薄膜之Si之氧化速度的抑制效果。

根據本實施形態，實施於含有氧之環境中以450°C~900°C進行之加熱處理來作為使薄膜之主表面預先變質之處理，藉此可使薄膜之主表面預先變質，且於薄膜之表層形成含有矽及氧之層。於薄膜之表層形成含有矽及氧之層，藉以使薄膜表層之SiO₂分子數增加，從而抑制Si之氧化速度。因此，即便於含有H₂O、O₂之環境中對光罩進行ArF準分子雷射等之曝光光照射，亦可使先前之因Si之氧化及膨脹所導致的變質層之產生、擴大受到有效地抑制。所以，即便重複使用光罩來對光罩之薄膜圖案累積照射波長200 nm以下之曝光光，亦可抑制薄膜圖案之轉印特性、例如半透光膜之穿透率或相位差之變化、線寬變化等。

根據由本實施形態所獲得之光罩基底，在對使用該光罩基底所製作之光罩連續照射例如ArF準分子雷射以使總照射量達 30 kJ/cm^2 時，例如對於MoSi系半透光膜之照射前後之光學特性變化量而言，可使穿透率變化量為0.60%以內，且使相位差變化量為3.0度以內。進而，可使穿透率變化量為0.05%以內，使相位差變化量為1.0度以內。如此將光學特性變化量抑制得較小，該程度之變化量不會影響光罩之性能。另外，關於半透光膜圖案之線寬之粗度(CD變化量)，亦可抑制為5 nm以下。

又，在對使用具有由本實施形態而獲得之例如MoSi系遮光膜之二元光罩基底所製作的光罩同樣地連續照射ArF準分子雷射以使總照射量達 30 kJ/cm^2 時，遮光膜圖案之線寬之粗度(CD變化量)可抑制為5 nm以下。

再者，照射量 30 kJ/cm^2 (能量密度約 25 mJ/cm^2)相當於將光罩使用約100,000次，相當於以通常之光罩之使用頻率使用約3個月，根據本發明，可謂能使半透光膜等薄膜相對於波長200 nm以下之曝光光之耐光性較先前有更大提高，從而能明顯改善光罩壽命。

[第2實施形態]

本實施形態中，於含有氧之環境中以能量密度5~14 J/cm^2 之閃光燈照射進行退火處理來作為使上述薄膜之主表面預先變質之處理。若照射能量密度未滿 5 J/cm^2 ，則存在耐清洗性及耐溫水性降低之問題。另一方面，若照射能量密度高於 14 J/cm^2 ，則會產生薄膜自身劣化之虞。

本發明中，尤以於含有氧之環境中進行能量密度為8~12 J/cm²之範圍內之閃光燈退火處理為佳。

本實施形態之閃光燈退火處理例如宜於大氣中、於含有氧之環境中進行，特別適合於含有氧之環境(例如氧與氮之混合環境)中進行。

又，閃光燈退火處理中，適宜加熱附薄膜之基板。基板加熱溫度例如在150~350℃左右之範圍為宜。

又，關於閃光燈照射之處理時間(照射時間)，可兼顧上述照射能量密度及經上述處理而變質之薄膜之表層之厚度來決定，但大致宜為1~5 ms左右。

再者，本實施形態中，藉由使薄膜之主表面預先變質之閃光燈退火處理而變質後的薄膜之表層之厚度宜為10 nm以下，尤以5 nm以下為佳。若該已變質的表層之厚度厚於10 nm，則所變質的表層之穿透率之變化量會變大，從而難以預先估計其穿透率變化量而進行膜設計。又，關於已變質的表層之厚度之下限，較佳者為1 nm以上。若未滿1 nm，則無法充分獲得構成薄膜之Si之氧化速度的抑制效果。

根據本實施形態，於含有氧之環境中以能量密度5~14 J/cm²之閃光燈照射進行退火處理來作為使薄膜之主表面預先變質之處理，藉此可使薄膜之主表面預先變質而於薄膜之表層形成含有矽及氧之層。在薄膜之表層形成含有矽及氧之層，藉以使薄膜表層之SiO₂分子數增加，從而抑制Si之氧化速度。因此，即便於含有H₂O、O₂或O₃之環境中

對光罩進行ArF準分子雷射等之曝光光照射，亦可使先前之因Si之氧化及膨脹所導致的變質層之產生、擴大受到有效地抑制。所以，即便重複使用光罩來對光罩之薄膜圖案累積照射波長200 nm以下之曝光光，亦可抑制薄膜圖案之轉印特性、例如半透光膜之穿透率或相位差之變化、線寬變化等。

根據由本實施形態所獲得之光罩基底，在對使用該光罩基底所製作之光罩以使總照射量達 30 kJ/cm^2 連續照射例如ArF準分子雷射時，可較上述第1實施形態更抑制轉印特性之變化量，例如對於MoSi系半透光膜之照射前後之光學特性變化量而言，可使穿透率變化量為0.50%以內，且使相位差變化量為3.0度以內，又，關於半透光膜圖案之線寬之粗度(CD變化量)，亦可抑制為5 nm以下。另外，在對使用由本實施形態所獲得之例如具有MoSi系遮光膜之二元光罩基底所製作之光罩同樣地以使總照射量達 30 kJ/cm^2 連續照射ArF準分子雷射時，遮光膜圖案之線寬之粗度(CD變化量)可抑制為5 nm以下。

再者，於實施閃光燈退火處理之前，亦可對附有薄膜之基板進行例如 280°C 以下之低溫加熱處理。

[第3實施形態]

本實施形態中，進行氧電漿處理來作為使上述薄膜之主表面預先變質之處理。具體而言，例如，氧電漿處理係使腔室內為氧氣環境下施加特定之RFICP(radio frequency inductively coupled plasma，射頻感應耦合電漿)功率、及

RF(radio frequency, 射頻)偏壓功率, 藉以使氧氣電漿化, 並對設置於腔室內之薄膜照射氧電漿而進行。

氧電漿處理中, 適宜加熱附有薄膜之基板。

又, 關於氧電漿照射之處理時間(照射時間), 可兼顧氧電漿處理條件及經該處理而變質之薄膜之表層厚度來決定, 但大致宜為1~10分鐘左右。

本實施形態中, 藉由使薄膜之主表面預先變質之氧電漿處理而變質後的薄膜之表層厚度宜為10 nm以下, 尤以5 nm以下為佳。若該已變質的表層厚度厚於10 nm, 則所變質的表層之穿透率之變化量會變大, 從而難以預先估計其穿透率變化量而進行膜設計。又, 關於已變質的表層厚度之下限, 較佳者為1 nm以上。若未滿1 nm, 則無法充分獲得構成薄膜之Si之氧化速度的抑制效果。

根據本實施形態, 實施氧電漿處理來作為使薄膜之主表面預先變質之處理, 藉此可使薄膜之主表面預先變質, 於薄膜之表層形成含有矽及氧之層。在薄膜之表層形成含有矽及氧之層, 藉以使薄膜表層之 SiO_2 分子數增加, 從而抑制Si之氧化速度。因此, 即便於含有 H_2O 、 O_2 或 O_3 之環境中對光罩進行ArF準分子雷射等之曝光光照射, 亦可使先前之因Si之氧化及膨脹所導致的變質層之產生、擴大受到有效地抑制。所以, 即便重複使用光罩來對光罩之薄膜圖案累積照射波長200 nm以下之曝光光, 亦可抑制薄膜圖案之轉印特性、例如半透光膜之穿透率或相位差之變化、線寬變化等。



根據由本實施形態所獲得之光罩基底，在對使用該光罩基底所製作之光罩連續照射例如ArF準分子雷射以使總照射量達 30 kJ/cm^2 時，可較上述第1實施形態而更抑制轉印特性之變化量，例如對於MoSi系半透光膜之照射前後之光學特性變化量而言，可使穿透率變化量為0.1%以內，且使相位差變化量為1.0度以內，又，關於半透光膜圖案之線寬之粗度(CD變化量)，亦可抑制為5 nm以下。另外，在對使用由本實施形態所獲得之例如具有MoSi系遮光膜之二元光罩基底所製作之光罩同樣地連續照射ArF準分子雷射以使總照射量為 30 kJ/cm^2 時，遮光膜圖案之線寬之粗度(CD變化量)可抑制為5 nm以下。

再者，於實施上述氧電漿處理之前，亦可對附薄膜之基板進行例如 280°C 以下之低溫加熱處理。

[第4實施形態]

本實施形態中，於透光性基板上，成膜包括含有金屬及矽之材料之薄膜，繼而，對將該薄膜圖案化所製作之光罩之薄膜圖案累積照射波長200 nm以下之曝光光時，以不讓薄膜圖案之轉印特性發生規定以上變化之方式於已成膜之薄膜上形成保護膜。於已成膜之薄膜上形成保護膜，藉此可抑制構成薄膜之Si原子之氧化速度，且可使先前之因Si之氧化及膨脹所導致的變質層之產生、擴大受到抑制。

上述保護膜宜包括含有矽及氧之材料。例如在MoSi系薄膜上形成包括含有矽及氧之材料之保護膜，藉以使上述薄膜表面之 SiO_2 分子數(N_0)增加，從而可抑制Si之氧化速

度。作為包括含有矽及氧之材料之保護膜，可列舉例如 SiON 、 SiO_2 、 SiOC 、 SiOCN 等。尤以 SiON 、 SiO_2 為佳。

作為於薄膜上形成上述保護膜之方法，可適當使用例如濺鍍成膜法。當然，未必限定於濺鍍成膜法，亦可使用其他成膜法。

本實施形態中，形成於薄膜上之保護膜之厚度以 15 nm 以下為宜，尤以 10 nm 以下更佳。若該保護膜之厚度厚於 15 nm，則所形成之保護膜之穿透率之變化量會變大，從而難以預先估計其穿透率變化量而進行膜設計。又，關於保護膜之厚度之下限，較佳者為 3 nm 以上。若未滿 3 nm，則無法充分獲得構成薄膜之 Si 之氧化速度的抑制效果。

根據本實施形態，在薄膜上形成例如含有矽與氧之保護膜，藉以使上述薄膜之表層之 SiO_2 分子數增加，從而可抑制 Si 之氧化速度。因此，即便於含有 H_2O 、 O_2 或 O_3 之環境中對光罩進行 ArF 準分子雷射等之曝光光照射，亦可使先前之因 Si 之氧化及膨脹所導致的變質層之產生、擴大受到有效地抑制。所以，即便重複使用光罩來對光罩之薄膜圖案累積照射波長 200 nm 以下之曝光光，亦可抑制薄膜圖案之轉印特性、例如半透光膜之穿透率或相位差之變化、線寬變化等。

根據由本實施形態所獲得之光罩基底，在對使用該光罩基底所製作之光罩連續照射例如 ArF 準分子雷射以使總照射量達 30 kJ/cm^2 時，可較上述第 1 實施形態而更抑制轉印特性之變化量，例如對於 MoSi 系半透光膜中之照射前後之

光學特性變化量而言，可使穿透率變化量為0.1%以內，且使相位差變化量為1.0度以內，又，關於半透光膜圖案之線寬之粗度(CD變化量)，亦可抑制為5 nm以下。另外，在對使用由本實施形態所獲得之例如具有MoSi系遮光膜之二元光罩基底所製作之光罩同樣地連續照射ArF準分子雷射以使總照射量達30 kJ/cm²時，遮光膜圖案之線寬之粗度(CD變化量)可抑制為5 nm以下。

以上，如若干實施形態所說明，本發明特別適合於用以製造以波長200 nm以下之短波長之曝光光作為曝光光源之曝光裝置中所使用的光罩的光罩基底之製造，例如特別適合於以下之光罩基底之製造。

(1)上述薄膜為包括含有過渡金屬矽化物(尤其矽化鉬)之化合物之材料之半透光膜的相位移光罩基底。

對上述相位移光罩基底而言，在使用其而形成相位移光罩時，即便以例如ArF準分子雷射等之短波長光作為曝光光源而重複使用光罩，亦可抑制半透光膜之穿透率或相位差之變化、線寬變化等，且性能不會劣化，可明顯改善光罩之壽命。

作為該相位移光罩基底，其係於透光性基板上具有半透光膜之形態者，其中包括將該半透光膜圖案化而設置偏移部之類型即半色調型相位移光罩用之光罩基底。

上述半透光膜係使實質上不利於曝光之強度之光(例如，相對於曝光波長為1%~20%)穿透者，且係具有特定之相位差(例如180度)者，由於將該半透光膜圖案化後之半透

光部、及未形成半透光膜且使實質上有利於曝光之強度之光穿透的透光部，故而穿透半透光部之光之相位相對於穿透透光部之光之相位而成為實質上反轉的關係，藉此，通過半透光部與透光部之邊界部附近並因繞射現象而互相繞進對方之區域的光會互相抵消，致使邊界部之光強度幾乎為零，從而使邊界部之對比度、即解像度提高。

又，作為相位移光罩基底，其係於透光性基板上具有遮光膜或半透光膜之形態者，可列舉以蝕刻等方法挖入透光性基板內部而設置偏移部之基板挖入型即雷文生(Levenson)型相位移光罩用或增強器型相位移光罩用之光罩基底。

進而，作為相位移光罩基底，可列舉如下形態者等：為了防止根據穿透半透光膜之光而形成於轉印區域之半透光膜圖案所導致的被轉印基板之圖案不良而於透光性基板上具有半透光膜及其上之遮光膜。

該半透光膜包括含有過渡金屬矽化物之化合物之材料，可列舉以該等過渡金屬矽化物與氧及/或氮為主要構成要素之材料。過渡金屬可使用鉬、鈮、鎢、鈦、鈳、鎳、鈳、鋳、鈮、鈹、鈳、鈳等。

尤其在由氮矽化鉬(MoSiN)形成半透光膜而進行加熱處理來作為使MoSiN膜之主表面預先變質之處理時，為了具有所期望之相位差及穿透率、且能抑制加熱處理所導致的穿透率變化，MoSiN膜中之Mo與Si之含有比宜為，Mo為10%以上且為14%以下(較好者為11%以上且為13%以下)。



又，在半透光膜上具有遮光膜之形態時，由於上述半透光膜之材料含有過渡金屬矽化物，因此遮光膜之材料係由相對於半透光膜而具有蝕刻選擇性(具有耐蝕刻性)之鉻或者於鉻中添加有氧、氮、碳等元素之鉻化合物所構成。

進而，在半透光膜上具有遮光膜之形態時，可於形成半透光膜之後，實施使上述半透光膜之主表面預先變質之處理，其後成膜遮光膜。

(2)上述薄膜為包括含有過渡金屬矽化物(尤其矽化鉬)之化合物之材料之遮光膜的二元光罩基底。

對於上述遮光膜為過渡金屬矽化物系之二元光罩基底，當使用其而形成二元光罩時，即便將例如ArF準分子雷射等之短波長光作為曝光光源而重複使用光罩，亦可抑制遮光膜之遮光性之降低、線寬變化等而性能不會劣化，從而可明顯改善光罩之壽命。

該二元光罩基底係於透光性基板上具有遮光膜之形態者，該遮光膜包括含有過渡金屬矽化物化合物之材料，可列舉以該等過渡金屬矽化物與氧及/或氮為主要構成要素之材料。過渡金屬可適用鉬、鉭、鎢、鈦、鉛、鎳、鈮、鋁、鈳、鈹、鈳、鈳等。

尤其對於以矽化鉬之化合物而形成遮光膜之情形且於形成為遮光層(MoSi等)與表面反射防止層(MoSiON等)之2層結構、進而於遮光層與基板之間增加背面反射防止層(MoSiON等)之3層結構之情形時，遮光層之矽化鉬化合物中之Mo與Si之含有比自遮光性之觀點考慮宜為，Mo為9%

以上且為40%以下(較佳者為15%以上且為40%以下，更佳者為20%以上且為40%以下)。

又，亦可形成為遮光膜之膜厚方向之組成連續地或階段地不同之組成傾斜膜。

進而，為了使抗蝕劑膜之膜厚薄膜化以形成微細圖案，亦可製作成於遮光膜上具有蝕刻遮罩膜之構成。該蝕刻遮罩膜係由包括如下成分之材料所構成：相對於含有過渡金屬矽化物之遮光膜之蝕刻而具有蝕刻選擇性(具有耐蝕刻性)之鉻或者於鉻中添加有氧、氮、碳等元素之鉻化合物。

又，在遮光膜上具有蝕刻遮罩膜之形態時，可於成膜遮光膜之後，實施使上述遮光膜之主表面預先變質之處理，之後成膜蝕刻遮罩膜。

又，亦可實施包括如下步驟之光罩之製造方法：藉由蝕刻而將光罩基底中之上述薄膜圖案化。此時之蝕刻適宜使用對微細圖案之形成有效的乾式蝕刻。

根據該光罩之製造方法，可獲得如下之光罩：能使相對於ArF準分子雷射等短波長之曝光光源之耐光性提高，即便重複使用光罩亦可抑制由曝光光照射所導致的轉印特性之劣化，從而可明顯改善光罩之壽命。

再者，亦可對光罩再次實施使薄膜之主表面變質之處理。亦即，可對使用由上述第1~第4實施形態之任一者所獲得之光罩基底所製作之光罩，再次進行例如於含有氧之環境中之450℃~900℃之加熱處理、形成SiON等之保護膜



之處理、及氧電漿照射之處理中的任一處理。

即，(1)對使用形成有SiON等之保護膜之光罩基底所製作之光罩實施加熱處理或氧電漿處理；(2)對使用已實施氧電漿處理之光罩基底所製作之光罩實施加熱處理、保護膜形成處理或氧電漿處理；(3)對使用已實施閃光燈退火處理之光罩基底所製作之光罩實施加熱處理、氧電漿處理或保護膜形成處理；(4)亦可對使用已實施加熱處理之光罩基底所製作之光罩實施氧電漿處理、加熱處理或保護膜形成處理。

如此，除光罩基底階段之本發明之處理之外，還對所形成之薄膜圖案進行本發明之處理，藉此可特別保護圖案之側壁，謀求圖案側壁之膜強化，且更減少線寬變化。

[實施例]

以下，根據實施例來更具體地說明本發明之實施形態。

(實施例1)

圖1係本實施例之相位移光罩基底10之剖面圖。

使用尺寸為6吋見方、厚度0.25吋之合成石英玻璃基板作為透光性基板1，於透光性基板1上，成膜包括氮化後之鉬及矽之半透光膜2。

具體而言，使用鉬(Mo)與矽(Si)之混合靶材(Mo：Si=12 mol%：88 mol%)，於氬(Ar)、氮(N₂)及氦(He)之混合氣體環境(氣體流量比Ar：N₂：He=8：72：100)下，使氣體壓力為0.3 Pa，使DC(direct current，直流)電源之電力為3.0 kW，並藉由反應性濺鍍(DC濺鍍)而以69 nm之膜厚形成包

括鉬、矽及氮之MoSiN膜。再者，對於ArF準分子雷射，該MoSiN膜之穿透率為4.52%，相位差為182.5度。

繼而，對形成有上述MoSiN膜之基板實施加熱處理。具體而言，使用加熱爐，於大氣中進行加熱溫度為550℃、加熱時間為1小時之加熱處理。利用TEM(Transmission Electron Microscopy，透射型電子顯微鏡)詳細觀察加熱處理後之MoSiN膜之剖面，結果發現於MoSiN膜之表層部分形成有厚度約1 nm之覆膜。進而，詳細分析該覆膜之組成後，確認其係包含Si與氧作為主成分之膜。對於ArF準分子雷射，該加熱處理後之MoSiN膜之穿透率為6.16%，相位差為184.4度。因此，加熱處理前後之變化量為，穿透率為+1.64%，相位差為+1.9度。再者，可預先估計該變化量以獲得所期望之光學特性而進行膜設計。

以上述方式，製作出本實施例之相位移光罩基底10。

其次，使用上述相位移光罩基底來製作半色調型相位移光罩。圖2係表示使用相位移光罩基底製造相位移光罩之步驟之剖面圖。首先，於光罩基底10上，形成電子束描繪用化學放大型正性抗蝕劑膜(FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.製造 PRL009)(參照該圖(a))來作為抗蝕劑膜3。該抗蝕劑膜3之形成係使用旋轉器(旋轉塗佈裝置)進行旋轉塗佈。

接著，對形成於上述光罩基底10上之抗蝕劑膜3，使用電子束描繪裝置進行所期望之圖案描繪之後，以特定之顯影液進行顯影而形成抗蝕劑圖案3a(參照該圖(b)、(c))。

其次，將上述抗蝕劑圖案3a作為光罩，進行半透光膜2(MoSiN膜)之蝕刻而形成半透光膜圖案2a(參照該圖(d))。使用SF₆與He之混合氣體作為乾式蝕刻氣體。

接著，剝離殘存之抗蝕劑圖案，獲得相位移光罩20(參照該圖(e))。再者，半透光膜之穿透率、相位差與光罩基底製造時幾乎未產生變化。

對所獲得之相位移光罩連續照射ArF準分子雷射，以使總照射量達30 kJ/cm²。如上所述，所謂照射量為30 kJ/cm²(能量密度約為25 mJ/cm²)係相當於使用光罩大致100,000次，並相當於以通常之光罩之使用頻率而使用約3個月。

測定上述照射後之半透光膜(MoSiN膜)之穿透率及相位差，結果發現對於ArF準分子雷射，穿透率為6.70%，相位差為181.9度。因此，照射前後之變化量為，穿透率為+0.54%，相位差為-2.5度，變化量被抑制得較小，該程度之變化量不會影響光罩之性能。又，利用TEM(透射型電子顯微鏡)詳細觀察半透光膜圖案之剖面後，並未確認出特別如先前所產生之較厚之變質層，關於線寬之粗度(CD變化量)，亦被抑制為未滿5 nm。由此可知，本實施例之相位移光罩基底及相位移光罩相對於200 nm以下之短波長之曝光光源之累積照射而具備極高的耐光性。

(實施例2)

除了改變混合靶材之MoSi比之外，與實施例1同樣地於透光性基板上成膜MoSiN膜作為半透光膜。

具體而言，使用鉬(Mo)與矽(Si)之混合靶材(Mo：Si=10 mol%：90 mol%)，於氬(Ar)、氮(N₂)及氦(He)之混合氣體環境(氣體流量比Ar：N₂：He=8：72：100)下，使氣體壓力為0.3 Pa，使DC電源之電力為3.0 kW，並藉由反應性濺鍍(DC濺鍍)而以69 nm之膜厚形成包括鉬、矽及氮之MoSiN膜。

對於ArF準分子雷射，該MoSiN膜之穿透率為4.86%，相位差為177.6度。

繼而，對形成有上述MoSiN膜之基板實施閃光燈照射之退火處理。具體而言，使腔室內成為O₂及N₂之混合氣體環境(氣體流量比O₂：N₂=30：70)，對MoSiN膜照射能量密度為10 J/cm²之閃光燈光。此時，使閃光燈光之照射時間為5 msec，使基板加熱溫度為300℃。利用TEM(透射型電子顯微鏡)詳細觀察閃光燈照射後之MoSiN膜之剖面，結果發現於MoSiN膜之表層部分形成有厚度約2 nm之覆膜。進而，詳細分析該覆膜之組成後，確認其係包含Si與氧作為主成分之膜。對於ArF準分子雷射，該閃光燈照射後之MoSiN膜之穿透率為5.79%，相位差為182.8度。因此，閃光燈照射前後之變化量為，穿透率為+0.93%，相位差為+5.2度。

以上述方式，製作出本實施例之相位移光罩基底。

其次，與實施例1同樣地，使用上述相位移光罩基底來製作半色調型相位移光罩。再者，所製作出的相位移光罩中之半透光膜之穿透率、相位差與光罩基底製造時幾乎未產生變化。

對所獲得之本實施例之相位移光罩連續照射ArF準分子雷射，以使總照射量達 30 kJ/cm^2 。測定照射後之半透光膜(MoSiN膜)之穿透率及相位差，結果發現對於ArF準分子雷射，穿透率為6.25%，相位差為180.6度。因此，照射前後之變化量為，穿透率為+0.46%，相位差為-2.2度，變化量被抑制得較小，該程度之變化量不會影響光罩之性能。又，利用TEM(透射型電子顯微鏡)詳細觀察半透光膜圖案之剖面後，並未確認出特別如先前所產生之較厚之變質層，關於線寬之粗度(CD變化量)，亦被抑制為未滿5 nm。由此可知，對本實施例之相位移光罩基底及相位移光罩而言，相對於200 nm以下之短波長之曝光光源之累積照射亦具備極高的耐光性。

(實施例3)

與實施例2完全同樣地於透光性基板上成膜MoSiN膜作為半透光膜。對於ArF準分子雷射，該MoSiN膜之穿透率及相位差與實施例2大致相同。

繼而，對形成有上述MoSiN膜之基板實施氧電漿處理。具體而言，使腔室內為 O_2 環境(O_2 氣體流量為100 sccm，壓力為5 Pa)，施加750 W之RF ICP功率及250 W之RF偏壓功率，藉以使 O_2 氣體電漿化，對MoSiN膜照射氧電漿。此時，使氧電漿之照射時間為5分鐘、10分鐘，測定各情形時之光學特性之變化。

該氧電漿照射後之MoSiN膜在照射時間為5分鐘時，對於ArF準分子雷射，穿透率為5.16%，相位差為184.7度。

因此，氧電漿照射前後之變化量為，穿透率為+0.27%，相位差為+3.7度。

又，該氧電漿照射後之MoSiN膜在照射時間為10分鐘時，對於ArF準分子雷射，穿透率為5.27%，相位差為180.2度。因此，氧電漿照射前後之變化量為，穿透率為+0.36%，相位差為-0.3度。

又，利用TEM(透射型電子顯微鏡)詳細觀察氧電漿照射後之MoSiN膜之剖面，結果發現於任一照射時間時，均會於MoSiN膜之表層部分形成厚度約5~10 nm之覆膜。進而，詳細分析該覆膜之組成後，確認其係包含Si與氧作為主成分之膜。

以上述方式，製作出本實施例之相位移光罩基底。

其次，與實施例1同樣地，使用上述相位移光罩基底來製作各半色調型相位移光罩。再者，所製作之相位移光罩中之半透光膜之穿透率、相位差與光罩基底製造時幾乎未產生變化。

對所獲得之本實施例之相位移光罩連續照射ArF準分子雷射，以使總照射量達 30 kJ/cm^2 。測定照射後之半透光膜(MoSiN膜)之穿透率及相位差。

當氧電漿之照射時間為5分鐘時，對於ArF準分子雷射，穿透率為5.13%，相位差為184.2度。因此，照射前後之變化量為，穿透率為+0.03%，相位差為-0.5度。

又，當照射時間為10分鐘時，對於ArF準分子雷射，穿透率為5.31%，相位差為179.9度。因此，氧電漿照射前後

之變化量為，穿透率為+0.04%，相位差為-0.3度。

因此，變化量被抑制得較小，該程度之變化量不會影響光罩之性能。又，利用TEM(透射型電子顯微鏡)詳細觀察半透光膜圖案之剖面後，並未確認出特別如先前所產生之較厚之變質層，關於線寬之粗度(CD變化量)，亦被抑制為未滿5 nm。由此可知，對本實施例之相位移光罩基底及相位移光罩而言，相對於200 nm以下之短波長之曝光光源之累積照射亦具備極高的耐光性。

(實施例4)

與實施例2完全同樣地於透光性基板上成膜MoSiN膜作為半透光膜。對於ArF準分子雷射，該MoSiN膜之穿透率及相位差與實施例2大致相同。

繼而，於上述MoSiN膜上，藉由濺鍍而形成SiON膜。具體而言，使用Si靶材，在Ar與一氧化氮(NO)之混合氣體環境(氣體流量比Ar:NO=1:4)下，使氣體壓力為0.2 Pa，使DC電源之電力為3.0 kW，藉由反應性濺鍍(DC濺鍍)而以10 nm之膜厚形成包括矽、氧及氮之SiON膜。對於ArF準分子雷射，具有該SiON膜之MoSiN膜之穿透率為6.23%，相位差為184.8度。因此，SiON膜形成後之變化量為，穿透率為+1.36%，相位差為+3.7度。

以上述方式，製作出本實施例之相位移光罩基底。

其次，與實施例1同樣地，使用上述相位移光罩基底來製作半色調型相位移光罩。再者，所製作出的相位移光罩中之半透光膜之穿透率、相位差與光罩基底製造時幾乎未

產生變化。

對所獲得之本實施例之相位移光罩連續照射ArF準分子雷射，以使總照射量達 30 kJ/cm^2 。測定照射後之半透光膜(MoSiN膜)之穿透率及相位差，結果發現對於ArF準分子雷射，穿透率為6.22%，相位差為184.3度。因此，照射前後之變化量為，穿透率為-0.01%，相位差為-0.5度，變化量被抑制得較小，該程度之變化量不會影響光罩之性能。又，利用TEM(透射型電子顯微鏡)詳細觀察半透光膜圖案之剖面後，並未確認出特別如先前所產生之較厚之變質層，關於線寬之粗度(CD變化量)，亦被抑制為未滿5 nm。由此可知，對本實施例之相位移光罩基底及相位移光罩而言，相對於200 nm以下之短波長之曝光光源之累積照射亦具備極高的耐光性。

(實施例5)

使用尺寸為6吋見方、厚度為0.25吋之合成石英玻璃基板作為透光性基板，於透光性基板上，分別形成MoSiON膜(背面反射防止層)、MoSi膜(遮光層)、MoSiON膜(表面反射防止層)來作為遮光膜。

具體而言，使用Mo與Si之混合靶材(Mo：Si=21 mol%：79 mol%)，於Ar、O₂、N₂及He之混合氣體環境(氣體流量比Ar：O₂：N₂：He=5：4：49：42)下，使氣體壓力為0.2 Pa，使DC電源之電力為3.0 kW，以7 nm之膜厚形成包括鉬、矽、氧、氮之膜(Mo：0.3原子%，Si：24.6原子%，O：22.5原子%，N：52.6原子%)。



繼而，使用 Mo：Si=21 mol%：79 mol%之靶材，在 Ar 與 He 之混合氣體環境(氣體流量比 Ar：He=20：120)下，使氣體壓力為 0.3 Pa，使 DC 電源之電力為 2.0 kW，以 30 nm 之膜厚形成包括鉬及矽之膜(Mo：21.0 原子%，Si：79 原子%)。

繼而，使用 Mo：Si=4 mol%：96 mol%之靶材，於 Ar、O₂、N₂ 及 He(氣體流量比 Ar：O₂：N₂：He=6：5：11：16)下，使氣體壓力為 0.1 Pa，使 DC 電源之電力為 3.0 kW，以 15 nm 之膜厚形成包括鉬、矽、氧、氮之膜(Mo：1.6 原子%，Si：38.8 原子%，O：18.8 原子%，N：41.1 原子%)。

遮光膜之合計膜厚設為 52 nm。對於 ArF 準分子雷射曝光光之波長 193 nm，遮光膜之光學密度(OD，optical density)為 3.0。

之後，對形成有上述遮光膜之基板實施加熱處理。具體而言，使用加熱爐，於大氣中進行加熱溫度為 550℃、加熱時間為 1 小時之加熱處理。

以上述方式，製作出本實施例之二元光罩基底。

其次，使用上述二元光罩基底來製作二元光罩。首先，於光罩基底上，形成與上述相同之電子束描繪用化學放大型正性抗蝕劑膜(FUJIFILM Electronic Materials Co., Ltd. 製造 PRL009)。

其次，對形成於上述光罩基底上之抗蝕劑膜，使用電子束描繪裝置進行所期望之圖案描繪之後，以特定之顯影液進行顯影而形成抗蝕劑圖案。

接著，將上述抗蝕劑圖案作為光罩，進行3層結構之遮光膜之蝕刻而形成遮光膜圖案。使用 Cl_2 與 O_2 之混合氣體($\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$)作為乾式蝕刻氣體。

其次，剝離所殘存之抗蝕劑圖案，獲得本實施例之二元光罩。再者，對於ArF準分子雷射曝光光之波長193 nm，遮光膜之光學密度(OD)與光罩基底製造時幾乎未產生變化。

對所獲得之二元光罩進一步實施氧電漿處理。具體而言，使腔室內為 O_2 環境(O_2 氣體流量為100 sccm，壓力為5 Pa)，施加750 W之RF ICP功率及250 W之RF偏壓功率，藉以使 O_2 氣體電漿化，對遮光膜照射氧電漿。此時，使氧電漿之照射時間為5分鐘。

利用TEM(透射型電子顯微鏡)詳細觀察氧電漿處理後之遮光膜之剖面，結果發現於包括MoSiON膜/MoSi膜/MoSiON膜之圖案側壁(尤其MoSi膜)之表面部分形成厚度約5 nm之覆膜。進而，詳細分析該覆膜之組成後，確認出其係包含Si與氧作為主成分之膜。

對已實施氧電漿處理之二元光罩連續照射ArF準分子雷射，以使總照射量達 30 kJ/cm^2 。利用TEM(透射型電子顯微鏡)詳細觀察照射後之遮光膜圖案之剖面後，並未確認出特別如先前所產生之變質層，關於線寬之粗度(CD變化量)，亦被抑制為未滿5 nm。由此可知，本實施例之二元光罩基底及二元光罩相對於200 nm以下之短波長之曝光光源之累積照射亦具備極高的耐光性。

(實施例6)

本實施例中，關於遮光膜，未形成MoSiON膜(背面反射防止層)；關於遮光膜中之MoSi膜(遮光層)及MoSiON膜(表面反射防止層)，於下述條件下進行成膜，將MoSi膜(遮光層)改變為MoSiN膜(遮光層)，使其膜厚及膜中之Si含有率變化；使MoSiON膜(表面反射防止層)之膜厚變化；及使遮光膜之合計膜厚變化，除此以外，餘與實施例5相同樣。

遮光膜中之MoSiN膜(遮光層)係以52 nm之膜厚形成包括鉬、矽、氮之膜(Mo：9原子%，Si：72.8原子%，N：18.2原子%)。又，遮光膜中之MoSiON膜(表面反射防止層)係以8 nm之膜厚形成包括鉬、矽、氧、氮之膜(Mo：1.6原子%，Si：38.8原子%，O：18.8原子%，N：41.1原子%)。

遮光膜之合計膜厚設為60 nm。對於ArF準分子雷射曝光光之波長193 nm，遮光膜之光學密度(OD)為3.0。

之後，對形成有上述遮光膜之基板實施加熱處理。具體而言，使用加熱爐，於大氣中進行加熱溫度為550℃、加熱時間為1小時之加熱處理。

以上述方式，製作出本實施例之二元光罩基底。

其次，使用上述二元光罩基底，與實施例5同樣地製作二元光罩。再者，對於ArF準分子雷射曝光光之波長193 nm，遮光膜之光學密度(OD)與光罩基底製造時幾乎未產生變化。

對所獲得之二元光罩，以與實施例5同樣之條件而實施

氧電漿處理。

利用TEM(透射型電子顯微鏡)詳細觀察氧電漿處理後之遮光膜之剖面，結果於包括MoSiN膜/MoSiON膜之圖案側壁(尤其MoSiN膜)之表面部分形成有厚度約5 nm之覆膜。進而，詳細分析該覆膜之組成後，確認出其係包含Si與氧作為主成分之膜。

對已實施氧電漿處理之光罩連續照射ArF準分子雷射，以使總照射量達 30 kJ/cm^2 。利用TEM(透射型電子顯微鏡)詳細觀察照射後之遮光膜圖案之剖面後，並未確認出特別如先前所產生之變質層，關於線寬之粗度(CD變化量)，亦被抑制為未滿5 nm。由此可知，本實施例之二元光罩基底及二元光罩相對於200 nm以下之短波長之曝光光源之累積照射而具備極高的耐光性。

(比較例1)

使用尺寸為6吋見方、厚度為0.25吋之合成石英玻璃基板作為透光性基板，於透光性基板1上，形成包括氮化後之鉬及矽光之半透光膜。

具體而言，使用鉬(Mo)與矽(Si)之混合靶材(Mo: Si=10 mol%: 90 mol%)，於氬(Ar)、氮(N₂)及氦(He)之混合氣體環境(氣體流量比Ar: N₂: He=5: 49: 46)下，使氣體壓力為0.3 Pa，使DC電源之電力為3.0 kW，藉由反應性濺鍍(DC濺鍍)，以69 nm之膜厚而形成包括鉬、矽及氮之MoSiN膜。

繼而，對形成有上述MoSiN膜之透光性基板實施加熱處



理。具體而言，於大氣中使加熱溫度為 280°C 、加熱時間為2小時而獲得半色調型相位移光罩基底。再者，對於ArF準分子雷射，該MoSiN膜之穿透率為6.11%，相位差為 175.6° 。又，利用TEM(透射型電子顯微鏡)詳細觀察加熱處理後之MoSiN膜之剖面，結果發現MoSiN膜之表層部分並無特別變化，並未形成如覆膜者。

其次，與實施例1同樣地，使用上述相位移光罩基底來製作相位移光罩。再者，所製作出的相位移光罩中之半透光膜之穿透率、相位差與光罩基底製造時幾乎未產生變化。

對所獲得之本比較例之相位移光罩連續照射ArF準分子雷射，以使總照射量達 30 kJ/cm^2 。測定照射後之半透光膜(MoSiN膜)之穿透率及相位差，結果發現對於ArF準分子雷射，穿透率為7.69%，相位差為 170.8° 。因此，照射前後之變化量為，穿透率為+1.58%，相位差為 -4.8° ，變化量非常大，在產生該程度之變化量後，已無法用作光罩。又，利用TEM(透射型電子顯微鏡)詳細觀察半透光膜圖案之剖面後，確認出如先前所產生之變質層，並且認為由其所引起之線寬之粗度(CD變化量)亦為 10 nm 。

(比較例2)

與比較例1同樣地於透光性基板上成膜MoSiN膜作為半透光膜。繼而，對形成有上述MoSiN膜之透光性基板實施加熱處理。具體而言，於大氣中使加熱溫度為 400°C 、加熱時間為2小時而獲得半色調型相位移光罩基底。再者，

對於ArF準分子雷射，該MoSiN膜之穿透率為7.14%，相位差為178.1度。又，利用TEM(透射型電子顯微鏡)詳細觀察加熱處理後之MoSiN膜之剖面，結果發現MoSiN膜之表層部分並無特別變化，並未形成如覆膜者。其次，與實施例1同樣地，使用上述相位移光罩基底來製作相位移光罩。再者，所製作出的相位移光罩中之半透光膜之穿透率、相位差與光罩基底製造時幾乎未產生變化。

對所獲得之本比較例之相位移光罩連續照射ArF準分子雷射，以使總照射量達30 kJ/cm²。測定照射後之半透光膜(MoSiN膜)之穿透率及相位差，結果發現對於ArF準分子雷射，穿透率為7.77%，相位差為174.8度。因此，照射前後之變化量為，穿透率為+0.63%，相位差為-3.3度，變化量非常大，在產生該程度之變化量後，已無法用作光罩。又，利用TEM(透射型電子顯微鏡)詳細觀察半透光膜圖案之剖面後，確認出如先前所產生之變質層，並且認為由其所引起之線寬之粗度(CD變化量)亦為8 nm。

【圖式簡單說明】

圖1係本發明之實施例之相位移光罩基底之剖面圖。

圖2(a)~(e)係表示使用圖1之相位移光罩基底來製造相位移光罩之步驟之剖面圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|----|--------|
| 1 | 透光性基板 |
| 2 | 半透光膜 |
| 2a | 半透光膜圖案 |



3	抗蝕劑膜
3a	抗蝕劑圖案
10	光罩基底
20	相位移光罩

七、申請專利範圍：

1. 一種光罩基底之製造方法，其特徵在於：

其係製造於透光性基板上具有用以形成轉印圖案之薄膜之光罩基底者，包括如下步驟：

於上述透光性基板上，成膜包括含有金屬及矽之材料之薄膜；及

繼而，對將該薄膜圖案化所製作之光罩之薄膜圖案累積照射波長 200 nm 以下之曝光光時，以使薄膜圖案之轉印特性之穿透率變化量成為 0.05% 以內、相位差變化量成為 1.0 度以內之方式而實施使上述已成膜之薄膜之主表面預先變質之處理；

上述處理為使上述已成膜之薄膜表層之 SiO_2 分子數增加，從而於薄膜之表層形成含有矽及氧之層的處理。

2. 如請求項 1 之光罩基底之製造方法，其中上述處理係於含有氧之環境中以 $450^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 所進行之加熱處理。
3. 如請求項 1 之光罩基底之製造方法，其中上述處理係於含有氧之環境中以能量密度 $5 \sim 14 \text{ J/cm}^2$ 之閃光燈照射所進行之退火處理。
4. 如請求項 1 之光罩基底之製造方法，其中上述處理係氧電漿處理。
5. 如請求項 1 之光罩基底之製造方法，其中經上述處理而變質之薄膜之表層厚度為 10 nm 以下。
6. 如請求項 1 之光罩基底之製造方法，其中上述處理為經由已變質之表層使上述薄膜之穿透率及相位差變化為正

103 年2月6日修正補充

(+)值之處理，且預先估計上述薄膜之穿透率及相位差的變化量而進行上述薄膜之膜設計。

7. 如請求項1之光罩基底之製造方法，其中上述處理係以下述方式進行：對將上述薄膜圖案化而製作之光罩的薄膜圖案連續照射ArF準分子雷射以使總照射量達30 kJ/cm²時，使上述薄膜之照射後之圖案之線寬之粗度(線寬變化量)成為5 nm以下。

8. 一種光罩基底之製造方法，其特徵在於：

其係製造於透光性基板上具有用以形成轉印圖案之薄膜之光罩基底者，包括如下步驟：

於上述透光性基板上，成膜包括含有金屬及矽之材料之薄膜；及

繼而，對將該薄膜圖案化所製作之光罩之薄膜圖案累積照射波長200 nm以下之曝光光時，以使薄膜圖案之轉印特性之穿透率變化量成為0.1%以內、相位差變化量成為1.0度以內之方式，於上述已成膜之薄膜上形成保護膜；

上述保護膜包括含有較上述已成膜之薄膜表層之SiO₂分子數更多的矽及氧之材料。

9. 如請求項8之光罩基底之製造方法，其中上述保護膜之厚度為15 nm以下。
10. 如請求項8之光罩基底之製造方法，其中上述保護膜係使用Si靶材，在Ar與一氧化氮(NO)之混合氣體環境下，藉由反應性濺鍍(DC濺鍍)而成膜。

6-3 修正稿

11. 如請求項8之光罩基底之製造方法，其中上述處理係以下述方式進行：對將上述薄膜圖案化而製作之光罩的薄膜圖案連續照射ArF準分子雷射以使總照射量達30 kJ/cm²時，使上述薄膜之照射後之圖案之線寬之粗度(線寬變化量)成為5 nm以下。
12. 如請求項1或8之光罩基底之製造方法，其中上述薄膜係包括含有過渡金屬矽化物之化合物之材料的半透光膜。
13. 如請求項8之光罩基底之製造方法，其中上述過渡金屬矽化物係矽化鉬。
14. 如請求項1或8之光罩基底之製造方法，其中上述薄膜係包括含有過渡金屬矽化物之化合物之材料的遮光膜。
15. 如請求項14之光罩基底之製造方法，其中上述過渡金屬矽化物係矽化鉬。
16. 一種光罩之製造方法，其特徵在於包括如下步驟：將如請求項1或8之光罩基底中之上述薄膜藉由蝕刻而圖案化。

八、圖式：

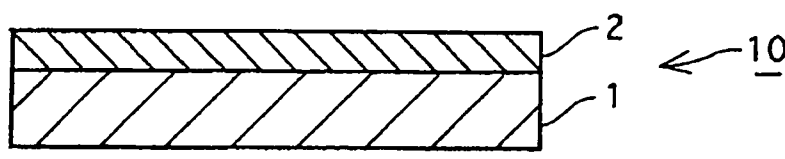


圖1

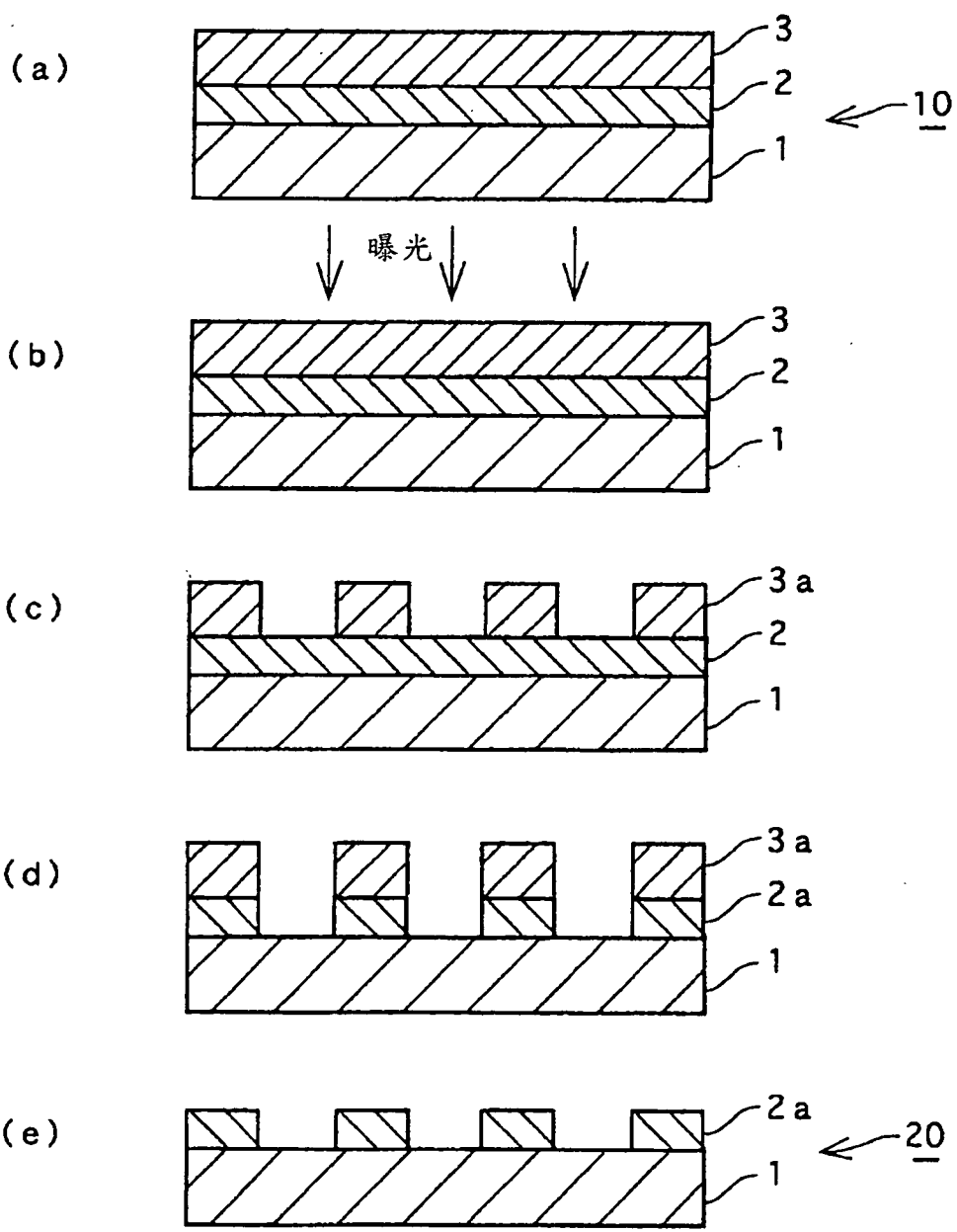


圖2