



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1983028 B

(45) 授权公告日 2012.07.25

(21) 申请号 200610172701.9

B05D 1/40(2006.01)

(22) 申请日 2004.09.24

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2003-338533 2003.09.29 JP

US 4748053, 1988.05.31, 说明书第2栏第54-58行, 第2栏第64-67行, 第3栏第1行, 附图5.

(62) 分案原申请数据

200410011872.4 2004.09.24

US 5762709 A, 1998.06.09, 说明书第2栏第43-35行, 第7栏第64-67行, 第8栏第18-20行.

(73) 专利权人 HOYA 株式会社

地址 日本东京都

EP 1031877 A1, 2000.08.30,

(72) 发明人 小林英雄 樋口孝雄

US 4748053, 1988.05.31, 说明书第2栏第54-58行, 第2栏第64-67行, 第3栏第1行, 附图5.

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

JP 特开平 11-297771 A, 1999.10.29,

代理人 刘晓峰

审查员 杜叔亚

(51) Int. Cl.

G03F 1/48(2012.01)

G03F 1/00(2012.01)

G03F 7/004(2006.01)

G03F 7/16(2006.01)

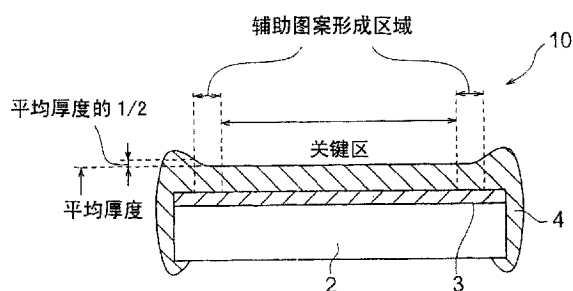
权利要求书 1 页 说明书 23 页 附图 3 页

(54) 发明名称

掩膜坯及变换掩膜的制造方法

(57) 摘要

一种具有衬底的掩膜坯,包括:衬底为6英寸×6英寸衬底尺寸的方形衬底;在衬底上形成以能变成变换为目标的变换图案的薄膜;和在薄膜上形成的保护膜;其中通过涂覆抗蚀溶液形成所述保护膜,并且涂覆抗蚀溶液时抗蚀溶液具有在10mPa·s以下的粘度;形成主图案的关键区域为所述衬底中心的132mm×132mm的方形区域;在辅助图案形成区域中保护膜的最大厚度和关键区中保护膜的厚度之间的差值不大于该平均厚度的一半,辅助图案形成区域环绕关键区。在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程中旋转衬底时,排气件执行排气操作,以能沿着衬底的上表面从衬底的中心到衬底的外周缘部产生气流,以便能够抑制通过旋转衬底在衬底的外周缘部形成的抗蚀溶液的浆液移向衬底的中心。



1. 一种具有衬底的掩膜坯,包括:

衬底为 6 英寸 ×6 英寸衬底尺寸的方形衬底;

在衬底上形成以能变成变换为目标的变换图案的薄膜;和

在薄膜上形成的保护膜;

其中通过涂覆抗蚀溶液形成所述保护膜,并且涂覆抗蚀溶液时抗蚀溶液具有在 10mPa·s 以下的粘度;

形成主图案的关键区域为所述衬底中心的 132mm×132mm 的方形区域;

在辅助图案形成区域中保护膜的最大厚度和关键区中保护膜的厚度之间的差值不大于该平均厚度的一半,辅助图案形成区域环绕关键区。

2. 根据权利要求 1 所述的掩膜坯,其中:

去除在衬底上形成的多余部分保护膜,该多余的部分位于衬底的周缘端部,不参与图案形成。

3. 根据权利要求 2 所述的掩膜坯,其中:

在去除位于衬底的周缘端部上多余的部分保护膜后,剩余部分保护膜具有端部轮廓,该端部轮廓通常具有直角或卷边形状。

4. 根据权利要求 2 所述的掩膜坯,其中:

从衬底端部到去除端部的多余的部分保护膜的去除宽度在去除区域一侧的整个长度范围内的标准偏差为 0.2mm 或更小,该去除区域是位于衬底的周缘端部上的多余的部分保护膜进行去除的地方。

5. 根据权利要求 1 所述的掩膜坯,其中:

形成保护膜的抗蚀剂是一种化学扩大的抗蚀剂。

6. 一种变换掩膜的制造方法,其中使用在权利要求 1 中所述的掩膜坯的薄膜经过构图,以此在衬底上形成包括主图案和辅助图案的掩膜图案。

掩膜坯及变换掩膜的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种掩膜坯（此下文可称之为“坯”或“单个掩膜坯”或“多个掩膜坯”或“单个光掩膜坯”或“多个光掩膜坯”或“光掩膜坯衬底”）以及变换掩膜坯的制造方法，该方法包括在方形（正方形或矩形）衬底上均匀使用抗蚀溶液，并在衬底上均匀形成保护膜的抗蚀剂涂覆工艺。本发明还涉及在方形衬底上形成保护膜的毛坯。

背景技术

[0002] 为了通过在方形衬底上形成保护膜制造毛坯，该衬底具有或不具有沉淀在其上面的不同类型的单层或多层薄膜，通常利用使用了抗蚀剂涂覆装置的旋涂方法，该抗蚀剂涂覆装置通过将抗蚀溶液作用和分配在衬底上并旋转该衬底而涂覆具有保护膜的衬底。例如，日本专利出版物（JP-B）No. H4-29215（对应于美国专利 US4748053A）公开了一种抗蚀旋涂方法，该方法能够形成一种均匀的保护膜，该保护膜在方形衬底的四个端角没有变厚。

[0003] 在上述出版物中公开的旋涂方法包括均匀涂覆步骤和干燥步骤。在均匀涂覆步骤中，抗蚀溶液分配在衬底上，该衬底以预先选择的旋转速度旋转一段预先选择的旋转时间，以能在包括四个端角的衬底中形成一个具有均匀厚度的保护膜。该预先选择的旋转速度和预先选择的旋转时间的确定要使预先选择的旋转速度和预先选择的旋转时间的乘积小于 24000 (rpm-sec)，同时保持预先选择的旋转时间小于 20 秒。在干燥步骤中，衬底以一种旋转速度进行旋转，其旋转速度低于均匀涂覆步骤中预先选择的旋转速度以能干燥保护膜，同时保持在均匀涂覆步骤中获得的保护膜的均匀度。

[0004] 在上述出版物中，对一个使用了涂铬衬底（127mm×127mm）和抗蚀溶液的具体实施例作描述，该抗蚀溶液包含主链破碎抗蚀剂，该抗蚀剂包括大分子量树脂和溶剂，该抗蚀溶液通常具有相对较高的粘度，如具有 30cp 粘度的聚乙烯（丁烯—1—砜）或具有 15cp 粘度的聚乙烯（缩水甘油基丙烯酸酯）。抗蚀溶液作用于并分配到衬底上，该衬底在上述范围内预先选择的旋转条件下进行旋转。然后，该衬底经过预定的加热 / 干燥（加热干燥）处理过程。因此，形成保护膜。保护膜的厚度非均匀度在衬底中心的 107mm×107mm 有效图案形成区（关键区）抑制在 90Å、甚至 50 Å 以下，在该有效图案形成区将会形成一个转换为目标的有效图案（主图案或器件图案）。

[0005] 在近些年，分步重复系统（分档器）的缩小投影曝光装置适用于暴露较大的曝光区（场）。而且，已经开发出分步扫描系统（扫描器）的缩小投影曝光装置。因此，变换掩膜或刻度片（此下文称之为掩膜）和作为其材料的毛坯根据衬底尺寸从 127mm×127mm 增加到 152.4mm×152.4mm。随着衬底尺寸的增加，掩膜和毛坯的关键区也被扩大到 132×132mm。而且，关键区的较长侧（平行于扫描器的扫描方向）的长度增加到 140mm。

[0006] 此外，在通过使用由毛坯制成的掩膜而使变换为半导体衬底等的图案小型化后，有一种最新的需求，即改进 CD（临界尺寸）均匀度（尺寸精度）。

[0007] 继上述需求后，对衬底中保护膜厚度均匀度的要求变得越来越严格。在上述的关键区中，要求衬底中保护膜厚度均匀度（即，关键区中保护膜的最大厚度和最小厚度之间

的差值)为100Å或更小,最好为50 Å或更小。

[0008] 除了关键区中的主图案外,掩膜还设置有在环绕掩膜或毛坯衬底中心上关键区的外周缘部形成的辅助图案,如对准标记、条形码和质量保证图案。由于关键区被扩大了,因此这些辅助图案就在一个与衬底主要表面的外周缘端(边缘)非常邻近的区域形成。

[0009] 而且,继图案的小型化后,抗蚀材料也发生了变化。例如,作为正性抗蚀,通常使用包含大分子量树脂的主链破裂抗蚀剂或者包含线型酚醛清漆树脂和溶解抑制剂的溶解抑制抗蚀剂。但是,这些抗蚀剂最近被一个包括如聚乙烯(羟基苯乙烯(hydroxystyrene))(PHS)树脂和光酸发生器,同时确保较高的溶解和较高的感光度的化学扩大抗蚀剂所代替。

[0010] 而且,在衬底的周缘端部(边缘线脚)形成的一部分树脂薄膜在处理衬底的过程中可能脱落或剥离,而且可能产生灰尘(微粒缺陷),灰尘不仅会使产品产生瑕疵,而且阻碍了衬底在后续工艺和步骤中进行精确的处理或控制。鉴于上述问题,就需要去除在毛坯衬底的周缘端部(边缘线脚)形成的不必要的部分树脂薄膜。

[0011] 为了掩膜的制造,迄今为止已经提出了不同的抗蚀剂种类。作为聚合,很难通过在毛坯生产过程中使用的常用抗蚀旋涂方法将关键区中保护膜的厚度非均匀度抑制为100Å或更小,甚至为50 Å或更小,这是由于上述毛坯衬底尺寸和关键区扩大的结果。

[0012] 特别是,作为抗蚀材料的最近引人注目的、包括如聚乙烯(羟基苯乙烯)(PHS)树脂和光酸发生器的化学扩大抗蚀剂使用溶剂进行溶解以获得一种抗蚀溶液。该溶剂通常包含或由作为其主要成分的丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单甲醚(PGME)、甲基异戊基甲酮(MAK)和乳酸乙酯(EL)中的一种组成。上述抗蚀溶液具有一个小于100,000的平均分子量,通常具有较低的粘度(小于10mPa·s),并且易于干燥。在实行常用的旋涂方法时,在均匀涂覆步骤中保护膜首先在方形衬底上均匀形成。但是,在均匀涂覆步骤中聚集在衬底的外周缘部分(特别是衬底的四个端角)上的抗蚀溶液在衬底旋转过程中易于退回到衬底的中心,同样在继均匀涂覆步骤的干燥步骤中,该抗蚀溶液在退回时易于进行干燥。

[0013] 在上述关键区被扩大(例如,在衬底中心的132mm×132mm区域)的情况下,在关键区几乎不可能获得一个所需保护膜厚度均匀度为100Å或更小,或者为50 Å或更小。

[0014] 如上所述,由于关键区扩大的结果,辅助图案就在与衬底的外周缘端(即边缘)非常邻近的区域形成。根据常用的抗蚀旋涂方法,保护膜厚度在形成辅助图案的外部区域就变得非常大,或者有时变得非常小。在此情况下,辅助图案就不能在形状上与所设计尺寸或所需保真度精确一致而形成,而且可能产生图案误差。

[0015] 而且,在保护膜通过旋涂和后续加热和干燥(即烘焙)而形成时,与主链破碎抗蚀剂或包括大分子量树脂和目前已经被使用的交联抗蚀剂相比,包括如聚乙烯(羟基苯乙烯)(PHS)树脂和光酸发生器的化学扩大抗蚀剂通常易于破碎。如果不去除在衬底周缘端部(即边缘)形成的保护膜,那么保护膜与存储容器、交货容器或其它处理装置接触时就会产生脱落或剥离,并产生灰尘(微粒缺陷)。这样会导致掩膜或毛坯(成品)缺陷发生概率的提高。

发明内容

[0016] 因此,本发明的一个目的是提供一种掩膜坯以及变换掩膜坯的制造方法,该方法即使在关键区被扩大的情况下也能够在保护膜厚度均匀度的预定关键区(对应于主图案

掩膜上的关键区)中保证所需的保护膜厚度的均匀度。

[0017] 本发明的另一个目的是提供掩膜坯,它们即使在关键区被扩大的情况下,也能够环绕位于毛坯衬底中心上的关键区(对应于主图案掩膜上的关键区)的辅助图案形成区域中,抑制保护膜厚度产生重大的偏差。

[0018] 本发明的又一个目的是提供掩膜坯及其制造方法,它们能够避免由于在衬底周缘端部(边缘)上形成的一部分非常厚的保护膜的脱落或剥离而产生灰尘(微粒缺陷),即使在去除衬底周缘端部(边缘)上的保护膜后,也能抑制和避免在去除端产生灰尘(微粒缺陷)。

[0019] 在实现抗蚀旋涂时,本发明人观察到在衬底外周缘部(特别是,位于衬底内切圆外部的四个端角)上的抗蚀溶液的性能。这种抗蚀溶液的性能在过去不是问题,但是在衬底中对保护膜厚度均匀度的关键区的扩大非常重要。在旋涂中通过变化的旋转速度和旋转时间作用于衬底上时,为了观察抗蚀溶液性能的变化,已经重复地进行了若干次实验测试。结果是,已经证实了下面的事实。

[0020] 在下文中,第一步骤(均匀涂覆步骤)是一个通过在分配后,即在抗蚀剂涂覆过程中组成或构成具有其它辅助步骤的初步阶段之后,喷洒抗蚀溶液主要形成具有均匀厚度的保护膜的步骤。在第一步骤(均匀涂覆步骤)中衬底的旋转速度和旋转时间分别称之为主旋转速度(均匀涂覆速度)和主旋转时间(均匀涂覆时间)。第二步骤(干燥步骤)是一个主要干燥具有均匀厚度的保护膜的步骤,在抗蚀剂涂覆过程中该步骤组成或构成具有其它辅助步骤的后续第二阶段。在第二步骤(干燥步骤)中的旋转速度称之为干燥旋转速度。

[0021] 初步阶段包括主要形成上述具有均匀厚度的保护膜的第一步骤(均匀涂覆步骤),第二阶段包括主要干燥保护膜同时保持保护膜的均匀厚度的第二步骤(干燥步骤)。

[0022] 在第一步骤(均匀涂覆步骤)中:

[0023] 假定在第二步骤(干燥步骤)中的旋转速度比较低(例如,50rpm):

[0024] (1) 如果主旋转速度较低和主旋转时间较短,用于均匀散布由抗蚀剂供应喷嘴分配的抗蚀溶液的离心力就不足。因此,由抗蚀剂供应喷嘴分配的抗蚀溶液就不能均匀地散布到衬底的外周缘部。在此情况下,所形成的保护膜在衬底中心厚度较大而在衬底外周缘部厚度较小的凸形(穹顶形)。

[0025] (2) 如果主旋转速度较低,但是如果主旋转时间较长,那么与(1)中一样,抗蚀溶液就不能均匀地散布到衬底的外周缘部。总体上来说,所形成的保护膜在衬底中心厚度较大而在衬底外周缘部厚度较小的凸形(坪形)。另一方面,由于主旋转时间较长,因此在衬底四个端角的每个端角上会形成抗蚀溶液的浆液。而且,部分抗蚀溶液回流至衬底的中心。在此情况下,衬底四个端角(关键区中)上的保护膜厚度稍微大于衬底中心上的保护膜厚度。

[0026] (3) 如果主旋转速度较高,但是如果主旋转时间较短,那么与(2)中一样,总体上来说,保护膜在衬底中心厚度较大而在衬底外周缘部厚度较小的微小凸形(坪形)。另一方面,由于主旋转速度较高,因此在衬底四个端角的每个端角上会形成抗蚀溶液的浆液。而且,部分抗蚀溶液回流至衬底的中心。在此情况下,衬底四个端角(关键区中)上的保护膜厚度稍微大于衬底中心上的保护膜厚度。

[0027] (4) 如果主旋转速度较高,和主旋转时间较长,并长时间地施加一个较强的离心

力。因此,与(3)相比,总体上来说,保护膜在衬底中心比较平坦。另一方面,由于主旋转时间较长,且主旋转速度较高,因此在衬底四个端角的每个端角上干涸了抗蚀溶液的浆液,而且抗蚀溶液不会回流至衬底的中心。因此,衬底四个端角(关键区中)的每个端角上的保护膜厚度显著地大于衬底中心上的保护膜厚度。结果是,极大地降低了衬底中保护膜厚度的均匀度。

[0028] 下面,假定在第二步骤(干燥步骤)中的旋转速度相对较高(例如,500rpm):

[0029] (5) 如果主旋转速度较低且主旋转时间较短,由抗蚀剂供应喷嘴分配的抗蚀溶液就不能均匀地散布到衬底的外周缘部。但是,通过高速干燥旋转,抗蚀溶液在干燥步骤的初始阶段过程中会集中(离开)到衬底的外周缘部。在此情况下,关键区中的保护膜在衬底中心厚度较小而在衬底外周缘部厚度较大的显著凹形。

[0030] (6) 如果主旋转速度较低,但是主旋转时间较长,那么与(5)相比,虽然在衬底中心稍微留下一个凹部,但是保护膜总体上来说通常是平坦的。另一方面,在衬底四个端角的每个端角上,干涸了抗蚀溶液的浆液,而且抗蚀溶液不会回流至衬底的中心。在此情况下,关键区中四个端角上的保护膜厚度大于衬底中心上的保护膜厚度。

[0031] (7) 如果主旋转速度较高,且主旋转时间较短,那么与(6)中一样,虽然在衬底中心稍微留下一个凹部,但是保护膜总体上来说通常是平坦的。另一方面,在衬底四个端角的每个端角上,干涸了抗蚀溶液的浆液,而且抗蚀溶液不会回流至衬底的中心。在此情况下,关键区中四个端角上的保护膜厚度稍微大于衬底中心上的保护膜厚度。

[0032] (8) 如果主旋转速度较高,且主旋转时间较长,与(7)相比,总体上来说,保护膜在衬底中心比较平坦。另一方面,在衬底四个端角的每个端角上,干涸了抗蚀溶液的浆液,而且抗蚀溶液不会回流至衬底的中心。在此情况下,关键区中四个端角上的保护膜厚度显著地大于衬底中心上的保护膜厚度。结果是,极大地降低了衬底中保护膜厚度的均匀度。

[0033] 这里,在第二步骤(干燥步骤)中,干燥旋转时间是指在包含在作用于衬底上的抗蚀溶液中的溶剂进行蒸发和保护膜进行干燥前所需的时间。换句话说,干燥旋转时间是指在保护膜达到由于除了热因素(即抗蚀烘焙)之外的外部因素、厚度不会发生实质变化(减小)情况下的状态之前所需的时间。

[0034] 为了解决上述问题,本发明考虑到关键区中保护膜厚度的均匀度、旋涂的旋转速度和旋转时间之间的关系设计了下面的结构。

[0035] 结构 1

[0036] 一种掩膜坯的制造方法,该方法包括保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程,该过程将包含抗蚀材料和溶剂的抗蚀溶液分配到方形衬底上,旋转衬底以能在衬底上散布分配过的抗蚀溶液,并干燥散布在衬底上的抗蚀溶液,由此在衬底上形成包括保护膜,其中,在保护膜形成过程中旋转衬底时,沿着衬底的上表面从衬底的中心到衬底的外周缘部产生气流,由此在旋转衬底后能够抑制在衬底的外周缘部形成的抗蚀溶液的浆液移向中心。

[0037] 在结构 1 中,气流是在保护膜形成过程中旋转衬底时产生的,这样气流沿着衬底的上表面从衬底的中心流向衬底的外周缘部。如上所述,保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程包括具有上述的第一步骤(均匀涂覆步骤)的初步阶段和具有第二步骤(干燥步骤)的第二阶段。在第一步骤(均匀涂覆步骤)中,在衬底四个端角的每个端角上和衬底外周缘部(即,衬底主表面的端部)上形成的抗蚀溶液浆液通过产生气流而从衬底向外溅射,该气流

从衬底的中心流向衬底的外周缘部。而且,它能够有效地抑制在衬底的四个端角和衬底的外周缘部上形成的抗蚀溶液的浆液流回衬底的中心。因此,减少了在衬底的四个端角和衬底的外周缘部上形成的保护膜的厚度区域,并且减少了厚度区域的厚度(抑制变厚)。因此,即使衬底中保护膜厚度的均匀度的关键区被扩大,也能够在此预定的关键区(例如,衬底中心中的 132mm×132mm 区域)中获得所希望的保护膜厚度的均匀度(100Å或更小)。

[0038] 结构 2

[0039] 一种掩膜坯的制造方法,该方法包括保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程,该过程将包含抗蚀材料和溶剂的抗蚀溶液分配到方形衬底上,旋转衬底以能在衬底上散布分配过的抗蚀溶液,并干燥散布在衬底上的抗蚀溶液,由此在衬底上形成保护膜,其中,在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程中旋转衬底时,沿着衬底的上表面从衬底的中心到衬底的外周缘部产生气流,在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程中衬底的旋转条件在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程的中途发生变化,以便衬底的旋转速度在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程的初步阶段和第二阶段之间是不同的,抗蚀溶液包含作为溶剂或作为溶剂的一种主要成分的丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚和甲基异戊基甲酮中的一种,在初步阶段中衬底的旋转速度为 850 至 1900rpm,在初步阶段中衬底的旋转时间为 1 至 5 秒,在第二阶段中衬底的旋转速度为 100 至 450rpm。

[0040] 如上所述,保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程包括具有上述的第一步骤(均匀涂覆步骤)的初步阶段和具有第二步骤(干燥步骤)的第二阶段。

[0041] 这里,初步(第一)阶段和次要(第二)阶段分别对应于上述的第一步骤(均匀涂覆步骤)和第二步骤(干燥步骤)。在本说明书中,通过举例对有关仅由第一步骤(均匀涂覆步骤)组成的初步阶段和仅由第二步骤(干燥步骤)组成的第二阶段的情况作描述。

[0042] 在结构 2 中,包含作为溶剂或作为溶剂主要成分的丙二醇单甲醚乙酸酯单(PGMEA)、丙二醇单甲醚(PGME)、和甲基异戊基甲酮(MAK)中一种的抗蚀溶液相对来说易于干燥。虽然抗蚀溶液易于干燥,通过在上述范围内选择第一步骤(均匀涂覆步骤)中的衬底旋转速度(下文称之为主旋转速度)、第一步骤(均匀涂覆步骤)中的衬底旋转时间(下文称之为主旋转时间)和第二步骤(干燥步骤)中的衬底旋转速度(下文称之为干燥旋转速度),但即使在关键区被扩大的情况下,也能够在该关键区(例如,衬底中心中的 132mm×132mm 区域)中获得所希望的保护膜厚度的均匀度。

[0043] 结构 3

[0044] 一种掩膜坯的制造方法,该方法包括保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程,该过程将包含抗蚀材料和溶剂的抗蚀溶液分配到方形衬底上,旋转衬底以能在衬底上散布分配过的抗蚀溶液,并干燥散布在衬底上的抗蚀溶液,由此在衬底上形成保护膜,其中,在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程中旋转衬底时,沿着衬底的上表面从衬底的中心到衬底的外周缘部产生气流,在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程中衬底的旋转条件在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程的中途发生变化,以便衬底的旋转速度在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程的初步阶段和第二阶段之间是不同的,抗蚀溶液包含作为溶剂或作为溶剂的一种主要成分的乳酸乙酯,在初步阶段中衬底的旋转速度为 850 至 2000rpm,在初步阶段中衬底的旋转时间为 1 至 10 秒,在第二阶段中衬底的旋转速度为 100 至 450rpm。

[0045] 在结构 3 中,包含作为溶剂或作为溶剂主要成分的乳酸乙酯(EL)的抗蚀溶液相对

来说几乎不能干燥。虽然抗蚀溶液几乎不能干燥,通过在上述范围内选择第一步骤(均匀涂覆步骤)中的主旋转速度和主旋转时间及第二步骤(干燥步骤)中干燥旋转速度,但即使在关键区被扩大的情况下,也能够在该关键区(例如,衬底中心中的 132mm×132mm 区域)中保持所希望的保护膜厚度的均匀度。

[0046] 结构 4

[0047] 一种掩膜坯的制造方法,该方法包括保护膜形成过程,该过程将包含抗蚀材料和溶剂的抗蚀溶液分配到方形衬底上,旋转衬底以能在衬底上散布分配过的抗蚀溶液,并干燥散布在衬底上的抗蚀溶液,由此在衬底上形成包括抗蚀材料的保护膜,其中,在保护膜形成过程中旋转衬底时,沿着衬底的上表面从衬底的中心到衬底的外周缘部产生气流,在保护膜形成过程中衬底的旋转条件在保护膜形成过程的中途发生变化,以便衬底的旋转速度在保护膜形成过程的初步阶段和第二阶段之间是不同的,抗蚀溶液包含作为溶剂或作为溶剂的主要成分的二甘醇二甲醚、苯甲醚、甲基溶纤剂乙酸酯、环己酮和丙二醇单甲醚醋酸酯中的一种,在初步阶段中衬底的旋转速度为 850 至 2000rpm,在初步阶段中衬底的旋转时间为 2 至 15 秒,在第二阶段中衬底的旋转速度为 50 至 450rpm。

[0048] 在结构 4 中,包含作为溶剂或作为溶剂主要成分的二甘醇甲醚(DYGLYME)、苯甲醚(ANISOLE)、甲基溶纤剂乙酸酯(MCA)、环己酮和丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA)中的一种的抗蚀溶液相对来说几乎更不能干燥。虽然抗蚀溶液几乎更不能干燥,通过在上述范围内选择第一步骤(均匀涂覆步骤)中的主旋转速度和主旋转时间及第二步骤(干燥步骤)中干燥旋转速度,但即使在关键区被扩大的情况下,也能够在该关键区(例如,衬底中心中的 132mm×132mm 区域)中保持所希望的保护膜厚度的均匀度。

[0049] 结构 5

[0050] 根据结构 1 至 3 中任一种的掩膜坯的制造方法,其中抗蚀剂是一种化学扩大的抗蚀剂。

[0051] 在结构 5 中,虽然抗蚀剂是一种化学扩大的抗蚀剂,如包括聚乙烯(羟基苯乙烯)树脂和光酸发生器的化学扩大抗蚀剂,通常粘度较低,相对来说易于干燥,但即使在关键区被扩大的情况下,也能够在该关键区(例如,衬底中心中的 132mm×132mm 区域)中保持所希望的保护膜厚度的均匀度。

[0052] 结构 6

[0053] 根据结构 2 至 4 中任一种的掩膜坯的制造方法,其中在初步阶段的旋转速度中衬底的旋转是在第二阶段的旋转速度中衬底的旋转之后。

[0054] 结构 7

[0055] 根据结构 1 至 6 中任一种的掩膜坯的制造方法,其中去除在衬底上形成的多余部分保护膜,该多余部分位于衬底的周缘端部,不参与图案形成。

[0056] 对于结构 7,它能够避免因引起灰尘(微粒缺陷)的摩擦接触等而使在衬底的周缘端部形成的、但并不参与图案形成的部分保护膜产生脱落或剥离。

[0057] 结构 8

[0058] 根据结构 1 至 7 中任一种的掩膜坯的制造方法,其中衬底是一种在衬底上形成薄膜,以能用作变换为目标的变换图案的薄膜涂覆衬底。

[0059] 结构 9

[0060] 根据结构 8 所述的掩膜坯的制造方法,其中薄膜是由一种包含铬、和至少氧和氮中的其中之一材料制成。

[0061] 在结构 9 中,薄膜是由一种包含铬和氧和 / 或氮的材料制成,以便在形成保护膜时的可湿性和粘度性是非常优越的。因此,能够高可靠性地获得衬底中具有 100Å 或更小的保护膜厚度均匀度的掩膜坯。

[0062] 结构 10

[0063] 一种变换掩膜的制造方法,其中使用在结构 1 至 4 中任一种描述的方法获得的掩膜坯的薄膜经过构图,以此在衬底上形成包括主图案和辅助图案的掩膜图案。

[0064] 根据结构 10,它能够防止在衬底上形成的掩膜图案(主图案和辅助图案)上产生缺陷。

[0065] 结构 11

[0066] 一种掩膜坯,包括衬底、在衬底上形成以能变成变换为目标的变换图案的薄膜和在薄膜上形成的保护膜,其中在辅助图案形成区域中保护膜的最大厚度和关键区中保护膜的厚度之间的差值不大于该平均厚度的一半,辅助图案形成区域环绕形成主图案的关键区。

[0067] 在结构 11 中,在辅助图案形成区域中保护膜的最大厚度和关键区(有效图案形成区域)中保护膜的厚度之间的差值不大于该平均厚度的一半。该关键区位于衬底的中心,衬底中心是将变换为目标的有效(主)图案形成的区域。辅助图案形成区域在衬底中心环绕该关键区。由于具有这种结构,它能够避免在辅助图案,如条形码、质量保证图案和对准标记的图案上产生缺陷。

[0068] 结构 12

[0069] 根据结构 11 所述的掩膜坯,其中去除在衬底上形成的多余的部分保护膜,该多余的部分位于衬底的周缘端部,不参与图案形成。

[0070] 在结构 12 中,在辅助图案形成区域外部的周缘端部上形成非常厚度的、但并不参与辅助图案形成的多余的部分保护膜被去除。因此,它能够抑制和避免因在将掩膜坯存储到存储容器(存储箱)中时摩擦接触、或在处理和保持掩膜坯时与接触部的摩擦接触,而使保护膜产生灰尘(微粒缺陷)。

[0071] 结构 13

[0072] 根据结构 12 所述的掩膜坯,其中在去除位于衬底的周缘端部上多余的部分保护膜后,剩余部分保护膜具有端部(边缘)轮廓,该端部轮廓通常具有直角或卷边形状。

[0073] 在结构 13 中,在去除位于衬底的周缘端部上多余的部分保护膜后,剩余部分保护膜具有端部(边缘)轮廓(位于侧壁上的肩部),该端部(边缘)轮廓通常具有直角或卷边形状(滑离形状),而在边缘没有隆起(较厚区域)。由于具有这种结构,它能够抑制和避免因在衬底的周缘端部形成的多余的部分保护膜的脱落或剥离而产生灰尘(微粒缺陷)。而且,它能够在掩膜制造过程(掩膜坯的使用过程)中构图后避免保护膜脱落时产生残渣。

[0074] 结构 14

[0075] 根据结构 12 或 13 所述的掩膜坯,其中从衬底端部到去除端部的多余的部分保护膜的去除宽度在去除区域一侧的整个长度范围内的标准偏差为 0.2mm 或更小,该去除区域是位于衬底的周缘端部上的多余的部分保护膜进行去除的地方。

[0076] 在结构 14 中,从衬底端部到去除端部的多余的部分保护膜的去宽度在去除区域一侧的整个长度范围内的标准偏差为 0.2mm 或更小,该去除区域是位于衬底的周缘端部上的多余的部分保护膜进行去除的地方。由于具有这种结构,它能够抑制被存留的未去除的残渣的产生,并在去除衬底的周缘端部上的多余的部分保护膜后,能够抑制与避免在后续步骤中剩余部分保护膜的端部产生灰尘(微粒缺陷)。

[0077] 结构 15

[0078] 根据结构 11 至 14 中任一种的掩膜坯,其中形成保护膜的抗蚀剂是一种化学扩大的抗蚀剂。

[0079] 在结构 15 中,抗蚀剂是一种化学扩大的抗蚀剂,如包括聚乙烯(羟基苯乙烯)树脂和光酸发生器的化学扩大抗蚀剂。在此情况下,保护膜是易碎的,以便结构 11 至 14 的效果非常显著。

[0080] 根据本发明,在衬底上形成保护膜的保护膜形成过程中旋转衬底时,沿着衬底的上表面从衬底的中心到衬底的外周缘部产生气流。因此,在衬底四个端角的每个端角上和衬底外周缘部上形成的抗蚀溶液浆液能够有效地从衬底向外溅射,并抑制流回衬底的中心。因此,即使关键区被扩大了,也能够在此预定的关键区(例如,衬底中心中的 132mm×132mm 区域)中实现一个所需的保护膜厚度均匀度。

[0081] 结构 16

[0082] 一种变换掩膜的制造方法,其中使用在结构 11 中描述的掩膜坯的薄膜经过构图,以此在衬底上形成包括主图案和辅助图案的掩膜图案。

[0083] 根据结构 16,它能够防止在衬底上形成的掩膜图案(主图案和辅助图案)上产生缺陷。

[0084] 结构 17

[0085] 根据结构 2 所述的掩膜坯的制作方法,其中初步阶段包括均匀涂覆步骤,该均匀涂覆步骤通过把已分配的抗蚀溶液散布在衬底上而主要形成具有均匀厚度的保护膜,第二阶段包括干燥步骤,该干燥步骤主要干燥保护膜,均匀涂覆步骤中衬底的旋转速度为 850—1900rpm,衬底的旋转时间为 1—5 秒,干燥步骤中衬底的旋转速度为 100—450rpm。

[0086] 结构 18

[0087] 根据结构 3 所述的掩膜坯的制作方法,其中初步阶段包括均匀涂覆步骤,该均匀涂覆步骤通过把已分配的抗蚀溶液散布在衬底上而主要形成具有均匀厚度的保护膜,第二阶段包括干燥步骤,该干燥步骤主要干燥保护膜,均匀涂覆步骤中衬底的旋转速度为 850—2000rpm,衬底的旋转时间为 1—10 秒,干燥步骤中衬底的旋转速度为 100—450rpm。

[0088] 结构 19

[0089] 根据结构 4 所述的掩膜坯的制作方法,其中初步阶段包括均匀涂覆步骤,该均匀涂覆步骤通过把已分配的抗蚀溶液散布在衬底上而主要形成具有均匀厚度的保护膜,第二阶段包括干燥步骤,该干燥步骤主要干燥保护膜,均匀涂覆步骤中衬底的旋转速度为 850—2000rpm,衬底的旋转时间为 2—15 秒,干燥步骤中衬底的旋转速度为 100—450rpm。

附图说明

[0090] 图 1 表示在抗蚀剂涂覆过程中使用的旋涂装置的视图;

- [0091] 图 2 表示在抗蚀剂涂覆过程中旋转时间和旋转速度之间关系的视图；
- [0092] 图 3 表示没有去除在衬底周缘端部上的多余的部分保护膜掩膜坯的截面视图；
- [0093] 图 4 表示去除了在衬底周缘端部上的多余的部分保护膜的掩膜坯的截面视图；和
- [0094] 图 5 表示对每个实例 1 和可比较实例 1 至 3 的掩膜坯中保护膜厚度分布的测量结果的视图。

具体实施方式

[0095] 现在,将参考附图描述本发明。

[0096] 参考图 1 和 2,将描述根据本发明的实施例所述的掩膜坯制造方法中的抗蚀剂涂覆过程。

[0097] < 旋涂装置 >

[0098] 如图 1 所示,旋涂装置 1 包括旋转夹盘 12,用于支撑和旋转固定薄膜涂覆衬底 11,该衬底 11 包括方形衬底 2 和在该衬底 2 上形成的薄膜,如避光膜(不透明膜)3;喷嘴 14,用于将抗蚀溶液 13 分配到薄膜涂覆衬底 11 上;杯子 15,用于防止分配到衬底 11 上的抗蚀溶液在由于薄膜涂覆衬底 11 的旋转溅射到衬底 11 外部后溅射向旋涂装置 1 的周围区域;内环 17,在杯子 15 的上部形成以能将溅射到衬底 11 外部的抗蚀溶液 13 引导至杯子 15 底部的外部区域;和排气件 18,用于排放空气以能产生流向薄膜涂覆衬底 11 的气流。

[0099] 旋转夹盘 12 与电动机(未图示)相连接,用于旋转薄膜涂覆衬底 11。该电动机用于在下面将描述的旋转条件下转动旋转夹盘 12。

[0100] 排气件 18 位于杯子 15 的底部,它设有用于控制排气量的排气控制器和用于收集和排泄在旋转过程中溅射到薄膜涂覆衬底 11 外部的抗蚀溶液 13。

[0101] 考虑下面因素来选择排气量。在(均匀涂覆步骤)和第二步骤(干燥步骤)中的每个第一步骤中,气流 19 在衬底旋转过程中沿着衬底的上表面从衬底的中心到衬底的外周缘部产生,以能够有效地将在衬底的外周缘部(即,衬底主表面的端部)形成的抗蚀溶液的浆液溅射到衬底的外部,并能有效地抑制在衬底的四个端角的每个端角和衬底的外周缘部上形成的抗蚀溶液的浆液流回衬底的中心。因此,减少了在衬底的四个端角和衬底的周缘端部上形成的保护膜的厚度区域,或者减少了厚度区域的保护膜厚度的增加(抑制变厚)。排气量的确定要能够产生足以获得上述效果的气流。更具体的说,排气量的控制要使与衬底的上表面相撞的气流具有一个不低于 0.5m/sec 和不高于 5m/sec 的速度。

[0102] 而且,通过控制从衬底的上表面到在杯子顶部形成的内环(开口)的高度(距离)和内环的开口直径,就能够控制与衬底的上表面相撞并流向薄膜涂覆衬底外周缘部的气流的速度。因此,气流速度可控制地保持在一定的程度,该程度要求能够有效地将在衬底的外周缘部(即,衬底主表面的端部)形成的抗蚀溶液的浆液溅射到衬底的外部,并能有效地抑制(避免)在衬底的四个端角的每个端角和衬底的外周缘部上形成的抗蚀溶液的浆液流回衬底的中心。

[0103] < 使用旋涂装置的抗蚀剂涂覆方法 >

[0104] 下面参考图 2,将描述使用上述旋涂装置 1 的抗蚀剂涂覆方法。

[0105] 首先,通过衬底传输件(未图示)传输薄膜涂覆衬底 11,并将该衬底放置在旋涂装置 1 的旋转夹盘 12 上。

[0106] 然后,抗蚀溶液 13 在下面将描述的旋转条件下从喷嘴 14 分配到薄膜涂覆衬底 11 上,并通过旋涂施加到薄膜涂覆衬底 11 上,从而能够在薄膜涂覆衬底 11 上均匀形成保护膜 4。

[0107] 使用根据本发明的抗蚀剂涂覆方法进行涂覆的衬底具有一个方形形状。因此,除非衬底经过下面的两个步骤,在正方形或矩形图案区域(关键区)中就不能形成均匀的保护膜,该图案区域延伸到方形衬底(掩膜坯)内切圆外部的区域中。

[0108] 第一步骤(均匀涂覆步骤)是一个通过在将抗蚀溶液分配到衬底(薄膜涂覆衬底)后、通过以预定的主旋转速度旋转衬底一段预定的主旋转时间、主要形成具有均匀厚度的保护膜的步骤。在第一步骤(均匀涂覆步骤)后面的第二步骤是一个通过以低于主旋转速度的预定干燥旋转速度、主要干燥具有均匀厚度的保护膜的步骤。

[0109] 本发明的特征表现在以下方面。在每个第一步骤(均匀涂覆步骤)和第二步骤(干燥步骤)中,气流在衬底旋转过程中、沿着衬底的上表面从衬底的中心到衬底的外周缘部产生。通过旋转衬底,在衬底的外周缘部(即,衬底主表面的端部)形成的抗蚀溶液的浆液能够被有效地溅射到衬底的外部。而且,在衬底的四个端角的每个端角和衬底的外周缘部上形成的抗蚀溶液的浆液能被有效地抑制流回衬底的中心。因此,减少了在衬底的四个端角和衬底的周缘端部上形成的保护膜的厚度区域,和/或者减少了厚度区域的保护膜厚度的增加(抑制变厚)。

[0110] 在本实施例中使用的抗蚀剂不会受到特别的限制。例如,可使用一种抗蚀剂要使将被应用的抗蚀溶液具有一个超过 10mPa·s 的粘度,例如一种包含平均分子量为 100,000 或更大的大分子量树脂的主链破碎抗蚀剂或交联抗蚀剂(即,大分子量抗蚀剂)。还可以使用一种抗蚀剂使将被应用的抗蚀溶液具有一个低于 10mPa·s 的粘度,例如一种包含平均分子量小于 100,000 的线型酚醛清漆树脂和溶解抑制器的溶解抑制抗蚀剂(基于线型酚醛清漆的抗蚀剂),或一种包括聚乙烯(羟基苯乙烯)树脂或光酸发生器的化学扩大抗蚀剂。易于干燥的(可迅速干燥的)抗蚀剂种类,如化学扩大抗蚀剂特别有效。

[0111] 根据原料聚合物,化学扩大抗蚀剂分为基于 PHS(聚乙烯(羟基苯乙烯))的抗蚀剂,基于线型酚醛清漆的抗蚀剂等。作为基于 PHS 的化学扩大抗蚀剂,不同的抗蚀剂,如由 FUJIFILM Arch Co. Ltd., 制造的 FEP171 和 FEN270, 由 Sumitomo Chemical Co., Ltd., 制造的 NEB22 和由 Tokyo OhkaKogyo Co., Ltd. 制造的 OEBRCAP209 在商业上都是可用的。

[0112] 作为化学扩大抗蚀剂的溶剂,通常使用包含或由作为其主要成分的丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单甲醚(PGME)、乳酸乙酯(EL)和甲基异戊基甲酮(MAK)中的一种组成的溶剂。

[0113] 上述化学扩大抗蚀剂通常具有一个小于 100,000 的平均分子量。在抗蚀剂溶解在上述溶剂中而获得抗蚀溶液时,该抗蚀溶液具有小于 1—10mPa·s 的较低粘度,相对来说易于干燥。因此,虽然在均匀涂覆步骤中均匀使用抗蚀溶液,但是在均匀涂覆步骤中或在均匀涂覆步骤后的干燥步骤中在衬底的外周缘部分上形成的抗蚀溶液的浆液易于退回到衬底的中心,而且在退回时还易于进行干燥。结果是,保护膜的厚度区域被扩大,关键区中的保护膜的厚度分布易于受到破坏。

[0114] 作为基于线型酚醛清漆的抗蚀剂的溶剂,通常使用包含或由作为其主要成分的丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇单甲醚(PGME)、甲基异戊基甲酮(MAK)和乳酸乙酯(EL)

中的一种组成的溶剂。上述基于线型酚醛清漆的抗蚀剂通常具有一个小于 100,000 的平均分子量。在抗蚀剂溶解在上述溶剂中而获得抗蚀溶液时,该抗蚀溶液具有小于 1—10mPa. s 的较低粘度,相对来说易于干燥。因此,基于线型酚醛清漆的抗蚀剂具有与结合化学扩大抗蚀剂所提及的相同倾向性。

[0115] 作为大分子量抗蚀剂使用的溶剂,通常使用包含或由作为其主要成分的二甘醇甲醚 (DYGLYME)、苯甲醚 (ANISOLE)、甲基溶纤剂乙酸酯 (MCA)、环己酮和丙二醇单甲醚醋酸酯 (PGMEA) 中的一种组成的溶剂。上述大分子量抗蚀剂通常具有一个大于 100,000 的平均分子量。在抗蚀剂溶解在上述溶剂中而获得抗蚀溶液时,该抗蚀溶液具有大于 1—10mPa. s 的较低粘度,相对来说难于干燥。

[0116] 从考虑到前面描述的在关键区中保护膜厚度分布或均匀度、和旋转速度及旋转时间之间的关系来看,根据抗蚀剂使用的溶剂和抗蚀剂种类在下面范围中选择旋转条件。

[0117] (a) 抗蚀剂的种类要使所应用的抗蚀溶液具有一个超过 10mPa. s 的粘度 (最好超过 10mPa. s 和不大于 50mPa. s),例如,大分子量抗蚀剂溶解在包含或由作为其主要成分的二甘醇二甲醚 (DYGLYME)、苯甲醚 (ANISOLE)、甲基溶纤剂乙酸酯 (MCA)、环己酮和丙二醇单甲醚醋酸酯 (PGMEA) 中的一种组成的溶剂中:

[0118] 主旋转速度:850—2000rpm

[0119] 主旋转时间:2—15 秒

[0120] 干燥旋转速度:50—450rpm

[0121] (b) 抗蚀剂的种类要使所应用的抗蚀溶液具有一个不大于 10mPa. s 的粘度,例如,化学扩大抗蚀剂或基于线型酚醛清漆的抗蚀剂溶解在包含或由作为其主要成分的丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA)、丙二醇单甲醚 (PGME) 和甲基异戊基甲酮 (MAK) 中的一种组成的溶剂中:

[0122] 主旋转速度:850—1900rpm

[0123] 主旋转时间:1—5 秒

[0124] 干燥旋转速度:100—450rpm

[0125] (c) 抗蚀剂的种类要使所应用的抗蚀溶液具有一个不大于 10mPa. s 的粘度,例如,化学扩大抗蚀剂或基于线型酚醛清漆的抗蚀剂溶解在包含或由作为其主要成分的乳酸乙酯 (EL) 组成的溶剂中:

[0126] 主旋转速度:850—2000rpm

[0127] 主旋转时间:1—10 秒

[0128] 干燥旋转速度:100—450rpm

[0129] 干燥旋转时间确定为在抗蚀剂薄膜完全干燥之前 (即使干燥旋转还要继续时保护膜的厚度也不会减小之前) 所需的时间。

[0130] 本发明中的粘度是一个通过使用在 JIS (日本工业标准) Z8803 (1991) “液体粘度测量”规定的毛细管测粘法 (Cannon—Fenske 测粘法) 在室温下测量的粘度。

[0131] 在上述条件 (a) 下,假定抗蚀剂是大分子量正性抗蚀剂 (包括大分子量抗蚀剂的主链破碎抗蚀剂) ZEP7000 (由 Zeon 公司制造),通过在 850—2000rpm 范围内选择主旋转速度,在 5—15 秒范围内选择主旋转时间和在 50—450rpm 范围内选择干燥旋转速度,衬底中的保护膜厚度的均匀度在预定的关键区 (在衬底中心的 132mm×132mm) 中保证为 100Å

或更小。最好是,通过在 1000—1700rpm 范围内选择主旋转速度,在 7—13 秒范围内选择主旋转时间和在 150—300rpm 范围内选择干燥旋转速度,衬底中的保护膜厚度的均匀度改进为 50Å 或更小。

[0132] 在上述条件 (b) 下,假定抗蚀剂是化学扩大正性抗蚀剂(化学扩大抗蚀剂包括聚乙烯(羟基苯乙烯)树脂和光酸发生器)FEP171(由 FUJIFILM Arch Co.Ltd.,制造),通过在 1200—1900rpm 范围内选择主旋转速度,在 1—5 秒范围内选择主旋转时间和在 100—450rpm 范围内选择干燥旋转速度,衬底中的保护膜厚度的均匀度在预定的关键区(在衬底中心的 132mm×132mm)中保证为 100Å 或更小。最好是,通过在 1350—1750rpm 范围内选择主旋转速度,在 1.5—2.5 秒范围内选择主旋转时间和在 150—300rpm 范围内选择干燥旋转速度,衬底中的保护膜厚度的均匀度改进为 50Å 或更小。

[0133] 下面,将描述使用上述抗蚀剂涂覆方法的掩膜坯的制造方法。

[0134] 根据本发明的掩膜坯的制造方法包括使用上述抗蚀剂涂覆方法的抗蚀剂涂覆过程。因此,下面的六个实施例是作为具有代表性的实施例给出的。

[0135] < 第一实施例 >

[0136] 一种掩膜坯的制造方法,该方法包括保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程,该过程将包含至少一种抗蚀材料和溶剂的抗蚀溶液分配到方形衬底上,旋转衬底以能在衬底上散布分配过的抗蚀溶液,并干燥散布在衬底上的抗蚀溶液,由此在衬底上形成保护膜,其中,在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程中旋转衬底时,沿着衬底的上表面从衬底的中心到衬底的外周缘部产生气流,由此在旋转衬底后能够抑制在衬底的外周缘部形成的抗蚀溶液的浆液移向中心。

[0137] < 第二实施例 >

[0138] 一种掩膜坯的制造方法,该方法包括保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程,该过程将包含至少一种抗蚀材料和溶剂的抗蚀溶液分配到方形衬底上,旋转衬底以能在衬底上散布分配过的抗蚀溶液,并干燥散布在衬底上的抗蚀溶液,由此在衬底上形成包括保护膜,其中,在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程中旋转衬底时,沿着衬底的上表面从衬底的中心到衬底的外周缘部产生气流,在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程中衬底的旋转条件在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程的中途发生变化,以便衬底的旋转速度在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程的初步阶段和第二阶段之间是不同的,抗蚀溶液包含作为溶剂或作为溶剂的一种主要成分的丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚和甲基异戊基甲酮中的一种,在初步阶段中衬底的旋转速度为 850 至 1900rpm,在初步阶段中衬底的旋转时间为 1 至 5 秒,在第二阶段中衬底的旋转速度为 100 至 450rpm。

[0139] < 第三实施例 >

[0140] 一种掩膜坯的制造方法,该方法包括保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程,该过程将包含至少一种抗蚀材料和溶剂的抗蚀溶液分配到方形衬底上,旋转衬底以能在衬底上散布分配过的抗蚀溶液,并干燥散布在衬底上的抗蚀溶液,由此在衬底上形成包括保护膜,其中,在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程中旋转衬底时,沿着衬底的上表面从衬底的中心到衬底的外周缘部产生气流,在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程中衬底的旋转条件在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程的中途发生变化,以便衬底的旋转速度在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程的初步阶段和第二阶段之间是不同的,抗蚀溶液包含作为溶剂或作为溶剂的一种主要成

分的乳酸乙酯,在初步阶段中衬底的旋转速度为 850 至 2000rpm,在初步阶段中衬底的旋转时间为 1 至 10 秒,在第二阶段中衬底的旋转速度为 100 至 450rpm。

[0141] < 第四实施例 >

[0142] 一种掩膜坯的制造方法,该方法包括保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程,该过程将包含至少一种抗蚀材料和溶剂的抗蚀溶液分配到方形衬底上,旋转衬底以能在衬底上散布分配过的抗蚀溶液,并干燥散布在衬底上的抗蚀溶液,由此在衬底上形成保护膜,其中,在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程中旋转衬底时,沿着衬底的上表面从衬底的中心到衬底的外周缘部产生气流,在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程中衬底的旋转条件在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程的中途发生变化,以便衬底的旋转速度在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程的初步阶段和第二阶段之间是不同的,抗蚀溶液具有的粘度为 1 至 10Mpa. s,在初步阶段中衬底的旋转速度为 850 至 2000rpm,在初步阶段中衬底的旋转时间为 1 至 10 秒,在第二阶段中衬底的旋转速度为 100—450rpm。

[0143] < 第五实施例 >

[0144] 一种掩膜坯的制造方法,该方法包括保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程,该过程将包含至少一种抗蚀材料和溶剂的抗蚀溶液分配到方形衬底上,旋转衬底以能在衬底上散布分配过的抗蚀溶液,并干燥散布在衬底上的抗蚀溶液,由此在衬底上形成保护膜,其中,在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程中旋转衬底时,沿着衬底的上表面从衬底的中心到衬底的外周缘部产生气流,在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程中衬底的旋转条件在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程的中途发生变化,以便衬底的旋转速度在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程的初步阶段和第二阶段之间是不同的,抗蚀溶液包含作为溶剂或作为溶剂的主要成分的二甘醇二甲醚、苯甲醚、甲基溶纤剂乙酸酯、环己酮和丙二醇单甲醚醋酸酯中的一种,在初步阶段中衬底的旋转速度为 850 至 2000rpm,在初步阶段中衬底的旋转时间为 2 至 15 秒,在第二阶段中衬底的旋转速度为 50 至 450rpm。

[0145] < 第六实施例 >

[0146] 一种掩膜坯的制造方法,该方法包括保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程,该过程将包含至少一种抗蚀材料和溶剂的抗蚀溶液分配到方形衬底上,旋转衬底以能在衬底上散布分配过的抗蚀溶液,并干燥散布在衬底上的抗蚀溶液,由此在衬底上形成保护膜,其中,在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程中旋转衬底时,沿着衬底的上表面从衬底的中心到衬底的外周缘部产生气流,保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程中衬底的旋转条件在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程中间发生变化,使衬底旋转速度在保护膜形成(抗蚀剂涂覆)过程的初步阶段和第二阶段之间不同,抗蚀溶液具有大于 10Mpa. s 的粘度,在初步阶段中衬底的旋转速度为 850 至 2000rpm,在初步阶段中衬底的旋转时间为 2 至 15 秒,在第二阶段中衬底的旋转速度为 50 至 450rpm。

[0147] 初步阶段包括主要形成上述具有均匀厚度的保护膜的第一步骤(均匀涂覆步骤),第二阶段包括主要干燥保护膜同时保持保护膜的均匀厚度的第二步骤(干燥步骤)。

[0148] 在本发明的实施例中,可以进行逐步或连续的改变第一步骤(均匀涂覆步骤)中的主旋转速度或第二步骤(干燥步骤)中的干燥旋转速度,直到获得本发明的效果。

[0149] 在根据本发明的掩膜坯的制造方法中,根据上述抗蚀剂涂覆方法在衬底上形成抗蚀剂薄膜的抗蚀剂涂覆过程可以在对在衬底上形成的抗蚀剂薄膜的加热/干燥过程之后,

以便于蒸发包含在保护膜中的溶剂。在抗蚀剂涂覆过程后,执行加热 / 干燥过程以能蒸发包含在在薄膜涂覆衬底 11 上形成的抗蚀剂薄膜中的溶剂,从而获得具有抗蚀剂薄膜 4 的掩膜坯 10。

[0150] 衬底可以是一种薄膜涂覆衬底,它具有成为变换为目标的变换图案的薄膜,一种薄膜构图衬底,它具有成为变换为目标的变换图案的薄膜图案,或者为一种简单的衬底。在简单的衬底情况下,作为具有在衬底表面上形成的沟道图案的无铬移相掩膜的材料,衬底自身就是一个掩膜坯。而且,该衬底可具有在衬底表面上形成的沟道图案和在衬底表面上经过构图的薄膜。

[0151] 该方法可包括通过溅射、气相沉积或 CVD (化学气相沉积) 在衬底上形成薄膜的过程。该薄膜使光学变化产生曝光,以此成将要变换为目标的变换图案。

[0152] 加热 / 干燥过程是蒸发包含在分配到衬底上的抗蚀溶液中溶剂、以能获得保护膜的过程。该加热 / 干燥过程通常包括通过加热板等加热衬底的加热过程和通过冷却板等使衬底骤冷的冷却过程。在加热过程中的加热温度和加热时间、以及冷却过程中的冷却温度和冷却时间根据抗蚀剂种类进行适当地调节。

[0153] 如果需要,抗蚀剂涂覆过程可以在多余保护膜去除过程之后,该去除过程用于在没有形成外部辅助图案时去除在衬底周缘端部上形成的多余部分的保护膜。

[0154] 作为在多余保护膜去除过程中使用的多余薄膜去除装置,最好使用一种例如在日本专利申请出版物 (JP-A) No. 2001—259502 中公开的技术。在上述出版物中公开的技术中,可溶解保护膜的溶剂提供给在衬底周缘端部上形成的多余部分的保护膜,由此能够去除多余部分的保护膜。特别是,如果保护膜是正性抗蚀剂,那么在衬底周缘端部上形成的多余部分的保护膜就在加热 / 干燥过程前或后经过曝光,以能通过曝光区和非曝光区之间显影剂的化学特性产生溶解率中的差值。然后,显影剂的化学特性有选择地提供给曝光区,以能去除多余部分的保护膜。通过曝光和显影去除多余部分的保护膜的优点体现在以下方面。在衬底的周缘端部上去除多余部分的保护膜后,剩余部分的保护膜具有一个端部轮廓 (去除端上的肩部) 而没有显著的厚部,去除部分的端部 (去除部分的侧壁部) 具有通常为垂直的肩部 (顶端部)。去除部分的侧壁部通常具有直角和卷边形状 (滑离形状)。多余部分的保护膜的去除宽度,即,从衬底端到去除端的宽度在去除端的整个边缘上实质上没有改变,该去除端实质上是线性的。

[0155] 参考图 3 和 4,将描述根据本发明的掩膜坯。

[0156] 如图 3 和 4 所示,根据本发明所述的掩膜坯包括方形衬底 2;在衬底 2 上形成、使光学变化产生曝光、并变成变换为目标的变换图案的薄膜 (例如,不透明薄膜 3);和在不透明薄膜上形成的保护膜 4。

[0157] 掩膜坯具有位于衬底主表面中心处的有效图案形成区域 (关键区) 和在有效 (主) 图案形成区域外面的辅助图案形成区域。有效图案形成区域是这样的区域,即在该区域中,在变换掩膜是由掩膜坯制成时、形成将变换为如半导体衬底之类的目标作为电路图案的有效图案 (主图案或者器件图案)。辅助图案形成区域是将来形成辅助图案如条形码、质量保证图案和对准标记的区域。有效 (主) 图案和辅助图案的结合称作掩膜图案。掩膜图案包括将被变换成目标的上述变换图案。一些掩膜图案 (一些辅助图案) 并不变换成目标。有效图案形成区域和辅助图案形成区域根据掩膜坯的衬底大小和变换掩膜的设计来确

定尺寸。例如,如果衬底尺寸为6英寸×6英寸,有效图案形成区域(关键区)在衬底主表面的中心就是一个132mm×132mm的区域,而辅助图案形成区域就是一个位于132mm×132mm区域外部和150mm×150mm区域内部的区域。

[0158] 在本发明中掩膜坯的特征在于关键区中保护膜的平均厚度和辅助图案形成区域中保护膜的最大厚度之间的差值不大于该平均厚度的一半。例如,假定关键区中保护膜的平均厚度为3000 Å,在距不透明表面高度为3000 Å上定义一个参考平面。在辅助图案形成区域中保护膜的最大厚度离距上述参考平面不大于1500 Å(距不透明表面不大于4500 Å),该辅助图案形成区域环绕在衬底中心处的关键区,并设有辅助图案,如条形码、质量保证图案和对准标记。这样,它能够防止在变换掩膜制造过程中通过曝光和显影而形成的辅助图案产生图像误差。最好是,在辅助图案形成区域中保护膜的最大厚度和衬底中心处的关键区中保护膜的平均厚度之间的差值不大于该平均厚度的1/5,更佳的是,不大于该平均厚度的1/10。

[0159] 如图4所示,在设有条形码、质量保证图案和对准标记的辅助图案形成区域外部出现在衬底周缘端部的多余部分保护膜为了防止产生灰尘(微粒缺陷)最好使用溶剂或化学脱膜剂进行去除。更佳的是,在去除衬底周缘端部的多余部分保护膜后,所剩余的剩余部分保护膜具有端部轮廓,该端部轮廓通常具有直角或卷边形状(滑离形状)。为了防止在后续过程和步骤中产生灰尘(微粒缺陷),最好是从衬底端部到去除端部的去除宽度在去除区域一侧的整个长度范围内标准偏差为0.2mm或更小,该去除区域是位于衬底的周缘端部上的多余部分保护膜进行去除的地方。

[0160] 本发明涉及的掩膜坯可以是透射掩膜坯,或者是反射掩膜坯。该掩膜坯包括衬底;在衬底上形成、使光学变化产生曝光、并变成变换为目标的变换图案的薄膜;和在该薄膜上形成的保护膜。

[0161] 透射掩膜坯包括作为衬底的透光衬底。使光学变化产生曝光的薄膜可以是用于屏蔽曝光的不透明薄膜、和用于改变曝光相位的移相薄膜(包括具有避光功能和移相功能的半色调薄膜)等。

[0162] 因此,透射掩膜坯可以是具有不透明薄膜的光掩膜坯、具有移相薄膜(包括半色调薄膜)的移相掩膜坯等。

[0163] 反射掩膜坯包括具有较小热膨胀系数的衬底、在衬底上形成的光反射多层薄膜和成为变换图案的光吸收薄膜。在此情况下,曝光的光学变化是由反射曝光的多层反射薄膜和中断曝光的光吸收薄膜所引起的。

[0164] 本发明中的掩膜坯除了上述薄膜外可设有底部防反射涂层(BARC)、顶部防反射层(TARL)、顶部保护膜和导电膜等。本发明中保护膜的平均厚度在不大于5000 Å的范围内,最好在100 Å和5000 Å之间的范围内。

[0165] 现在,将结合具体的实例详细描述根据第一实施例的掩膜坯的制造方法。

[0166] <实例1,比较实例1—3>

[0167] 在尺寸为152.4mm×152.4mm的合成石英玻璃衬底上,通过溅射持续沉淀铬膜和氧化铬膜,而获得具有不透明薄膜和防反射薄膜的薄膜涂覆玻璃衬底。

[0168] 在由此获得的薄膜涂覆衬底上,在下面的形成保护膜的涂覆条件下,通过使用上述旋涂装置的旋涂施加抗蚀溶液。在实例1中,在均匀涂覆步骤和干燥步骤中衬底旋转时,

持续地实施强制排气,以能沿着衬底的上表面从衬底的中心到衬底的外周缘部产生气流。在比较实例 1 中,在均匀涂覆步骤中不实施强制排气,但是仅在干燥步骤中衬底旋转时实施强制排气以能产生气流。在比较实例 2 中,仅在均匀涂覆步骤中实施强制排气以能产生气流,在干燥步骤中不实施强制排气。在比较实例 3 中,在均匀涂覆步骤和干燥步骤中衬底旋转时,不实施强制排气和不产生气流。完成均匀涂覆步骤之后,继续(连续)实施干燥步骤。

[0169] 抗蚀剂:化学扩大正性抗蚀剂 FEP171(由 FUJIFILM Arch Co., Ltd. 制造)

[0170] 溶剂:PMGA 和 PGME 的混合物

[0171] 主旋转速度:1500rpm

[0172] 主旋转时间:2 秒

[0173] 干燥旋转速度:250rpm

[0174] 平均抗蚀剂厚度:2000 Å

[0175] 与衬底上表面碰撞的气流速度:2m/sec

[0176] 此后,衬底传送给加热/干燥单元和冷却单元,以能经过预定的加热/干燥处理。因此,就能获得具有保护膜的光掩膜坯。

[0177] 对由此获得的光掩膜坯的保护膜,测量保护膜厚度的分布。结果如图 5 所示。

[0178] 用下面的方式测量保护膜厚度的分布。贯穿衬底中心的 140mm×140mm 的整个区域,841 个测量点以 29×29 阵列均匀分布。在这些测量点,利用使用了光谱反射率的薄膜厚度测量系统(由 Nanometrics Japan 制造的 AFT6100M)测量厚度。在衬底中厚度的分布是这样获得的,即通过获取相应测量点的厚度数据、从厚度数据中发现最小厚度和最大厚度、并从最大厚度中减去最小厚度,而获得差值作为衬底中保护膜厚度的均匀度。

[0179] 如图 5 所示,如果在每个均匀涂覆步骤和干燥步骤中衬底旋转时,持续地实施强制排气,以能沿着衬底的上表面从衬底的中心到衬底的外周缘部产生气流时,衬底中保护膜厚度的较均匀度为 52 Å,在衬底四个端角的每个端角中没有形成极厚的区域。另一方面,如果在至少一个均匀涂覆步骤和干燥步骤中,不实施强制排气和不产生气流时,就会在衬底四个端角的每个端角中形成极厚的区域。衬底中保护膜厚度的均匀度就会受到损害,并超过 400 Å。

[0180] 仅供参考,在常用关键区(110mm×110mm)的衬底中保护膜厚度的均匀度相对于实例 1 和比较实例 1 至 3 也显示在图 5 中。在该常用的关键区中,在衬底四个端角的每个端角中没有形成极厚的区域,衬底中保护膜厚度的均匀度为 16 Å(实例 1),26 Å(比较实例 1),41 Å(比较实例 2)和 35 Å(比较实例 3),所有这些均匀度都为 50 Å 或更小。因此,在任何一种旋转条件下都能获得极好的结果。

[0181] 从上面应该明白:为了在扩大衬底中保护膜厚度均匀度的有效区域的情况下,实现所需的衬底中保护膜厚度均匀度(100 Å 或更小),就必须在均匀涂覆步骤和干燥步骤中衬底旋转时,持续地实施强制排气,以能沿着衬底的上表面从衬底的中心到衬底的外周缘部产生气流。

[0182] 在下文中,将结合第二至第四实施例描述一种掩膜坯的制造方法。

[0183] <实例 2>

[0184] 在尺寸为 152.4mm×152.4mm 的合成石英玻璃衬底上,通过溅射持续沉淀铬膜和

氧化铬膜,而获得具有不透明薄膜和防反射薄膜的薄膜涂覆玻璃衬底。

[0185] 在由此获得的薄膜涂覆衬底上,在下面的形成保护膜的涂覆条件下通过使用上述旋涂装置的旋涂施加抗蚀溶液。

[0186] 抗蚀剂:化学扩大正性抗蚀剂 FEP171(由 FUJIFILM Arch Co., Ltd. 制造)

[0187] 溶剂:PMGA 和 PGME 的混合物

[0188] 抗蚀溶液的粘度:3Mpa. s

[0189] 主旋转速度:1500rpm

[0190] 主旋转时间:2 秒

[0191] 干燥旋转速度:250rpm

[0192] 干燥旋转时间:20 秒

[0193] 平均抗蚀剂厚度:4000 Å

[0194] 与衬底上表面碰撞的气流速度:2m/sec

[0195] 在均匀涂覆步骤和干燥步骤中衬底旋转时,持续地实施强制排气。

[0196] 此后,衬底传送给加热/干燥单元和冷却单元,以能经过预定的加热/干燥处理。因此,就能获得具有保护膜的光掩膜坯。

[0197] 对由此获得的光掩膜坯的保护膜,测量保护膜厚度的分布。

[0198] 结果是,衬底中保护膜厚度的较均匀度为35 Å。用下面的方式测量保护膜厚度的分布。贯穿衬底中心的 132mm×132mm 的整个区域,121 个测量点以 11 * 11 的阵列均匀分布。在这些测量点,利用使用了光谱反射率的薄膜厚度测量系统(由 Nanometrics Japan 制造的 AFT6100M) 测量厚度,可获得在衬底中厚度的分布(相应测量点的厚度数据)。从衬底中厚度分布中,可以发现最小厚度和最大厚度。从最大厚度中减去最小厚度而获得一个差值,作为衬底中保护膜厚度的均匀度。

[0199] 通过使用了光谱反射率的薄膜厚度测量系统以 0.1mm 节距测量在关键区外部形成(即,在辅助图案形成区域中形成的)的保护膜厚度。结果是,最大厚度为4380 Å。辅助图案形成区域中的最大厚度和关键区中平均厚度之间的差值等于380 Å,大约为平均厚度的 1/10。

[0200] <实例 3—7,比较实例 4 和 5>

[0201] 除了在固定主旋转速度和主旋转时间时干燥旋转速度在 50 和 500rpm 之间的范围内发生变化外,衬底中保护膜厚度的均匀度用与实例 1 相同的方式进行测算。结果是,衬底中保护膜厚度的均匀度在干燥旋转速度为 250rpm 时最佳。干燥旋转时间可进行适当地调节。测算结果如表 1 所示。

[0202] 如果干燥旋转速度为 50 和 500rpm 时,衬底中保护膜厚度的均匀度就会受到损害,并超过100 Å。原因如下。如果干燥旋转速度为 50rpm,在干燥步骤中完全干燥保护膜之前就需要较长的时间(需要较长的干燥旋转时间)。在衬底的外周缘部的抗蚀溶液浆液流回衬底中心,并同时被干燥。因此,保护膜的厚度区被扩大,保护膜的厚度分布受到损坏,以致衬底中保护膜的厚度均匀度超过100 Å。另一方面,如果干燥旋转速度为 500rpm,保护膜的浆液就在干燥步骤中,在衬底四个端角的每个端角进行干燥,而不会流向衬底中心。因此,与衬底中心的保护膜相比,在衬底四个端角(在关键区中)的保护膜厚度就变得非常大。结果是,保护膜的厚度分布就会受到损坏,而且衬底中保护膜厚度的均匀度超过100 Å。

[0203] 表 1

[0204]

	比较 实例4	实例					比较 实例5
		3	4	5	6	7	
旋转速度	50 rpm	100 rpm	150 rpm	200 rpm	300 rpm	450 rpm	500 rpm
衬底中保护膜 厚度的均匀度	115 Å	58 Å	49 Å	43 Å	40 Å	55 Å	108 Å

[0205] 从上面应该明白：为了实现衬底中保护膜厚度均匀度为100Å或更小，干燥旋转速度就必须设定在 100 和 450rpm 之间的范围内，和为了实现衬底中保护膜厚度均匀度为50Å或更小，干燥旋转速度就必须设定在 150 和 300rpm 之间的范围内。

[0206] < 实例 8—11, 比较实例 6—9>

[0207] 下面，具有保护膜的光掩膜坯用与实例 2 相同的方式进行制造，除了干燥旋转速度设定并固定为 250rpm 和均匀涂覆步骤中主旋转速度和主旋转时间如表 2 进行选择外，其中衬底中保护膜厚度均匀度在旋转速度为 250rpm 时最佳。由此获得的衬底中保护膜厚度均匀度如表 2 所示。

[0208] 表 2

[0209]

	实例				比较实例			
	8	9	10	11	6	7	8	9
主旋转速度	1200 rpm	1400 rpm	1750 rpm	1900 rpm	1000 rpm	1000 rpm	2000 rpm	2000 rpm
主旋转时间	3 秒	2.5 秒	1.5 秒	1 秒	1 秒	5.5 秒	1 秒	4 秒
衬底中保护膜厚度的均匀度	90Å	49Å	48 Å	87 Å	280 Å	267Å	123Å	434Å

[0210] 从上面可发现：如果使用化学扩大正性抗蚀剂 FEP171 (由 FUJIFILMArch Co., Ltd. 制造) 时，为了在扩大的保证区 (关键区) (132mm×132mm) 保持衬底中保护膜厚度均匀度为100Å或更小，主旋转速度就必须落在 1200 和 1900rpm 之间的范围内，主旋转时间就必须落在 1 和 5 秒之间的范围内，和干燥旋转速度就必须落在 100 和 450rpm 之间的范围内。还发现为了保持衬底中保护膜厚度均匀度为50Å或更小，主旋转速度就必须落在 1400

和 1750rpm 之间的范围内,主旋转时间就必须落在 1.5 和 2.5 秒之间的范围内,和干燥旋转速度就必须落在 150 和 300rpm 之间的范围内。

[0211] < 实例 12>

[0212] 下面,根据下面的条件通过使用化学扩大正性抗蚀剂 OEBR—CAP209(由 Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd. 制造)制造具有保护膜的光掩膜坯。

[0213] 溶剂:EL

[0214] 抗蚀溶液的粘度:3.8Mpa. s

[0215] 主旋转速度:1250rpm

[0216] 主旋转时间:10 秒

[0217] 干燥旋转速度:300rpm

[0218] 干燥旋转时间:60 秒

[0219] 平均抗蚀剂厚度:3500 Å

[0220] 与衬底上表面碰撞的气流速度:2m/sec

[0221] 衬底中保护膜厚度的均匀度:96Å

[0222] 在均匀涂覆步骤和干燥步骤中衬底旋转时,持续地实施排气。

[0223] < 实例 13>

[0224] 下面,根据下面的条件通过使用化学扩大正性抗蚀剂 NEB22(由 Sumitomo Chemical Co., Ltd., 制造)制造具有保护膜的光掩膜坯。

[0225] 溶剂:PGMEA

[0226] 抗蚀溶液的粘度:1.8Mpa. s

[0227] 主旋转速度:850rpm

[0228] 主旋转时间:4 秒

[0229] 干燥旋转速度:300rpm

[0230] 干燥旋转时间:60 秒

[0231] 平均抗蚀剂厚度:4000 Å

[0232] 与衬底上表面碰撞的气流速度:3m/sec

[0233] 衬底中保护膜厚度的均匀度:91Å

[0234] 在均匀涂覆步骤和干燥步骤中衬底旋转时,持续地实施排气。

[0235] < 实例 14>

[0236] 下面,根据下面的条件通过使用基于线型酚醛清漆的正性抗蚀剂 THMR—iP3600(由 Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd. 制造)制造具有保护膜的光掩膜坯。

[0237] 溶剂:MAK

[0238] 抗蚀溶液的粘度:2.1Mpa. s

[0239] 主旋转速度:1200rpm

[0240] 主旋转时间:3 秒

[0241] 干燥旋转速度:250rpm

[0242] 干燥旋转时间:30 秒

[0243] 平均抗蚀剂厚度:5500 Å

[0244] 与衬底上表面碰撞的气流速度:0.8m/sec

[0245] 衬底中保护膜厚度的均匀度 :93Å

[0246] 在均匀涂覆步骤和干燥步骤中衬底旋转时,持续地实施排气。

[0247] 从实例 2 至 14 的结果中,还发现了下面的情况。如果抗蚀溶液包含一种溶剂,该溶剂通常包含或作为其主要成分的丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA)、丙二醇单甲醚 (PGME)、甲基异戊基甲酮 (MAK) 和乳酸乙酯 (EL) 中的一种组成,和 / 或如果抗蚀溶液的粘度为 1—10Mpa. s 时,在均匀涂覆步骤中主旋转速度和主旋转时间就分别在 850 和 2000rpm 之间的范围内及在 1 和 10 秒之间的范围内进行选择,和在干燥步骤中干燥旋转速度就在 100 和 450rpm 之间的范围内进行选择。根据上述条件,即使衬底中保护膜厚度均匀度的保证区域 (关键区) 扩大为 132mm×132mm,也能够保持衬底中具有所希望的保护膜厚度的均匀度 (100Å或更小)。

[0248] < 实例 15>

[0249] 具有保护膜的光掩膜坯用与实例 2 相同的方式进行制造,除了在抗蚀溶液的旋涂后和加热 / 干燥前保护膜经过多余薄膜去除过程、以去除在辅助图案形成区域外部的衬底周缘端部形成的多余部分保护膜之外。

[0250] 作为曝光光源,使用具有石英丝光引导 (10mmΦ) 的汞灯 (由 HOYA-SHOTT 制造的 UL500L) 和具有 10mm 焦距并与光引导的一端连接的聚光透镜。具有一个 3mm×3mm 方形孔的模板掩膜固定于焦点上。该模板掩膜放置在与衬底上表面相距 3mm 的地方,以便模板掩膜大约有 15mm (曝光窗口) 的与从衬底端到衬底中心的一部分衬底叠加。然后,打开曝光光源。同时,曝光窗口通过扫描件沿着衬底周缘端部的一侧以大约 10mm/sec 速度进行移动。在 152mm 的一侧完成曝光后,衬底被旋转 90 度。然后,下一侧进行曝光。以相同的方式,对衬底的所有四个侧进行曝光。因此,在衬底周缘端部中多余部分保护膜作为可选择的曝光件进行曝光。

[0251] 下面,通过使用在日本专利申请出版物 (JP-A) No. 2001—259502 中描述的装置,显影剂有选择地提供给上述的选择曝光件。更具体的说,衬底以 500rpm 进行旋转时,标准的显影剂 2.38% TMAH (由 Tokyo OhkaKogyo Co., Ltd. 制造的 NMD-3) 以 100cc/min 的流速提供 30 秒时间,以能显影和去除多余部分的保护膜。此后立即取代显影剂提供超纯水,以能在显影和去除多余部分保护膜的抗蚀剂去除部漂洗衬底。然后,衬底以 2000rpm 进行旋转以执行旋转干燥处理。因此,完成了在衬底周缘端部上的多余部分保护膜的去除。

[0252] 最后,衬底在上述步骤后使用加热板 (邻近缝隙 :0.2mm) 保持 150℃ 加热 10 分钟,从而能够加热和干燥保护膜。因此,就制成了掩膜坯。

[0253] 通过使用测头探针式分步 (厚度) 测量系统,测量在衬底周缘端部的一段抗蚀剂去除部 (去除端),衬底周缘端部是保护膜被去除的地方。结果是,在去除端没有观察到明显的升高或隆起,去除端的侧壁部通常是垂直的。端部轮廓呈卷边形状。

[0254] 而且,测量在衬底周缘端部的去除部的去除宽度 (衬底端到去除端的距离),衬底周缘端部是保护膜被去除的地方。对每侧的整个长度测量去除宽度。为了便于测量,使用抗蚀剂厚度测量系统 (由 Nanometrics Japan 制造的 AFT6100M)。对衬底的每侧以 10mm 的间隔来测量去除宽度,并计算标准偏差。结果是,作为 0.1mm 的标准偏差是极佳的。

[0255] 通过使用由此获得的掩膜坯,制造变换掩膜。正如结合实例 2 所述,辅助图案形成区域中保护膜的最大厚度和平均厚度之间的差值大约为平均厚度的 1/10。因此,变换掩膜

没有辅助图案如条形码、质量保证图案和对准标记的图案差错和由于灰尘（微粒缺陷）产生的图案缺陷，灰尘是由衬底周缘端部的多余部分保护膜的脱落或剥离而产生的。

[0256] < 参考实例 >

[0257] 除了下面之外，用与实例相同的方式制造掩膜坯。通过使用在日本专利申请出版物（JP-A）No. 2001—259502 中描述的装置处理在抗蚀剂旋涂后和加热 / 干燥前的保护膜，以能使用丙酮去除在辅助图案形成区域外部的衬底周缘端部形成的保护膜。此后，用与实例 13 相同的方式，衬底通过使用电炉（邻近缝隙：0.2mm）保持在 150℃、经过 10 分钟的涂覆后烘焙。因此，就制成了掩膜坯。

[0258] 通过使用探针式分步（厚度）测量系统，测量在衬底周缘端部的一段抗蚀剂去除部（去除端），衬底周缘端部是保护膜被去除的地方。结果是，在去除端形成高度大约为 1.5 μm 的显著厚部。

[0259] 而且，测量在衬底周缘端部的去除部的去除宽度（衬底端到去除端的距离），衬底周缘端部是保护膜被去除的地方。对每侧的整个长度测量去除宽度。为了便于测量，使用抗蚀剂厚度测量系统（由 Nanometrics Japan 制造的 AFT6100M）。对衬底的每侧以 10mm 的间隔来测量去除宽度，并计算标准偏差。结果是，标准偏差损坏到 0.24mm。

[0260] 通过使用由此获得的掩膜坯，制造变换掩膜。在此情况下，在去除端确定厚度区域上的对准标记的图案误差（分辨误差）。而且，由于假定为是由去除端产生的灰尘（微粒缺陷）引起的图案误差被部分确定。

[0261] 现在，将结合具体的实例描述根据本发明第五和第六实施例的一种掩膜坯的制造方法。

[0262] < 实例 16—23，比较实例 10—13 >

[0263] 在尺寸为 152.4mm×152.4mm 的合成石英玻璃衬底上，通过溅射持续沉淀铬膜和氧化铬膜而获得具有不透明薄膜和防反射薄膜的薄膜涂覆玻璃衬底，防反射薄膜分别包括铬膜和氧化铬膜。

[0264] 在由此获得的薄膜涂覆衬底上，在下面的形成保护膜的涂覆条件下，通过使用上述旋涂装置的旋涂施加抗蚀溶液。

[0265] 抗蚀剂：大分子量正性抗蚀剂 ZEP7000（由 Zeon 公司制造）

[0266] 溶剂：DIGLYME

[0267] 抗蚀溶液的粘度：17mPa·s

[0268] 平均抗蚀剂厚度：3000 Å

[0269] 与衬底上表面碰撞的气流速度：3m/sec

[0270] 在均匀涂覆步骤和干燥步骤中衬底旋转时，持续地实施强制排气。至于干燥旋转时间，衬底进行旋转直到保护膜被完全干燥为止（直到即使干燥旋转还在持续，保护膜厚度也不再下降为止）。

[0271] 由此获得的衬底中保护膜厚度的均匀度如表 3 所示。

[0272] 表 3

[0273]

	实例							
	16	17	18	19	20	21	22	23
主旋转速度	850 rpm	850 rpm	2000 rpm	1850 rpm	1700 rpm	1000 rpm	1350 rpm	1500 rpm
主旋转时间	6 秒	15 秒	5 秒	12 秒	7.5 秒	12.5 秒	13 秒	15 秒
干燥旋转速度	250 rpm	250 rpm	250 rpm	250 rpm	250 rpm	250 rpm	50 rpm	450 rpm
衬底中保护膜厚度的均匀度	98 Å	87 Å	91 Å	85 Å	44 Å	49Å	93 Å	90 Å

[0274]

	比较实例			
	10	11	12	13
主旋转速度	850 rpm	800 rpm	2000 rpm	2050 rpm
主旋转时间	4 秒	6 秒	4 秒	6 秒
干燥旋转速度	250 rpm	250 rpm	150 rpm	200 rpm
衬底中保护膜厚度的均匀度	198 Å	157 Å	212 Å	117 Å

[0275] <实例 24>

[0276] 下面,根据下面的条件通过使用大分子量的正性抗蚀剂 PBS(聚乙烯(丁烯—1—砒))(由 Chisso 公司制造)制造具有保护膜的光掩膜坯。

[0277] 溶剂:MCA

[0278] 主旋转速度:1100rpm

[0279] 主旋转时间:15 秒

[0280] 干燥旋转速度:300rpm

[0281] 干燥旋转时间:100 秒

[0282] 平均抗蚀剂厚度:4000 Å

[0283] 与衬底上表面碰撞的气流速度:3m/sec

[0284] 衬底中保护膜厚度的均匀度:91Å

[0285] 在均匀涂覆步骤和干燥步骤中衬底旋转时,持续地实施排气。

[0286] 虽然作为实例未图示,但是对于其它使用 ANISOLE、环己二烯和丙二醇单甲醚乙酸酯作为溶剂的抗蚀溶液也能获得同样的结果。

[0287] 从上面的结果,已经发现下面的情况。如果抗蚀溶液包含一种溶剂,该溶剂通常包含或由作为其主要成分的二甘醇二甲醚 (DYGLYME)、苯甲醚 (ANISOLE)、甲基溶纤剂乙酸酯 (MCA)、环己酮和丙二醇单甲醚醋酸酯 (PGMEA) 中的一种组成,和 / 或如果抗蚀溶液的粘度大于 10Mpa. s 而小于 50Mpa. s 时,为了在扩大关键区 (132mm×132mm) 中保持衬底中保护膜厚度均匀度为100Å或更小,主旋转速度就必须在 850 和 2000rpm 之间的范围内进行选择,主旋转时间就必须在 2 和 15 秒之间的范围内进行选择,和干燥旋转速度就必须在 50 和 450rpm 之间的范围内进行选择。还发现:为了保持衬底中保护膜厚度均匀度为50Å或更小,主旋转速度就必须在 1000 和 1700rpm 之间的范围内进行选择,主旋转时间就必须在 5 和 13 秒之间的范围内进行选择,和干燥旋转速度就必须在 150 和 300rpm 之间的范围内进行选择。

[0288] 虽然至此本发明结合较佳实施例和其具体的实例作了描述,但是对于本领域技术人员来说以其它不同的方式很容易地将本发明付诸实践,而没有脱离下面权利要求所限定的保护范围。

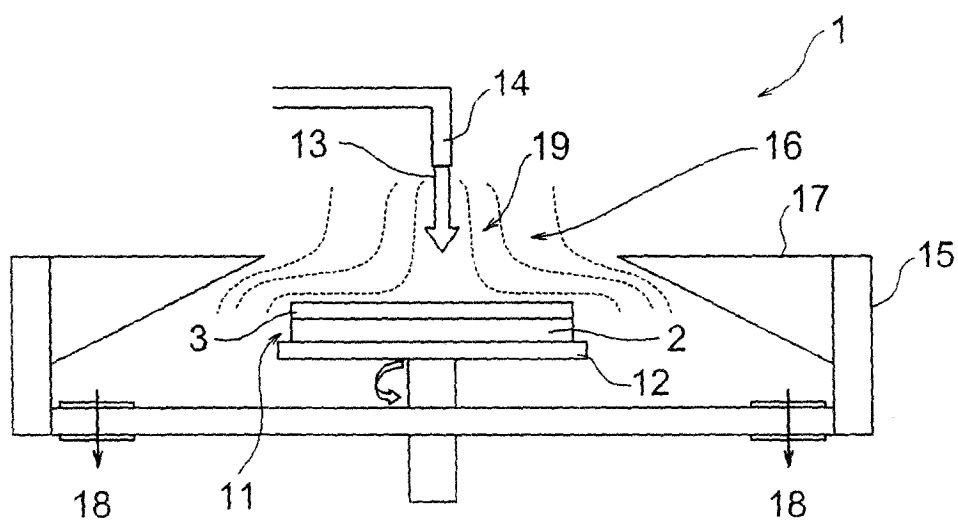


图 1

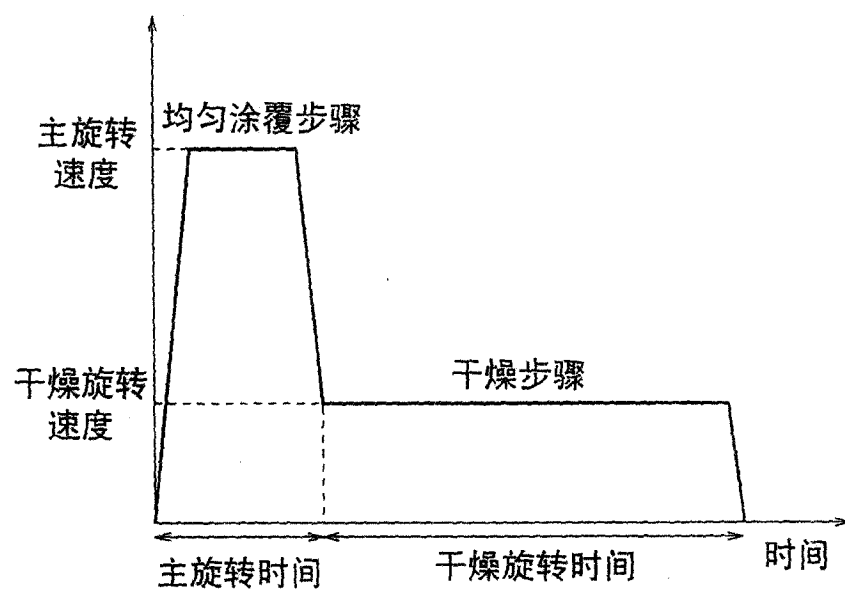


图 2

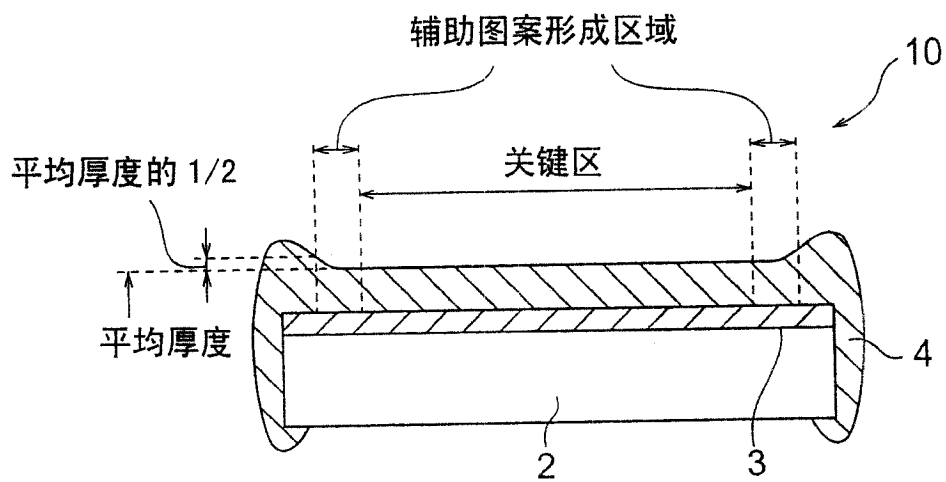


图 3

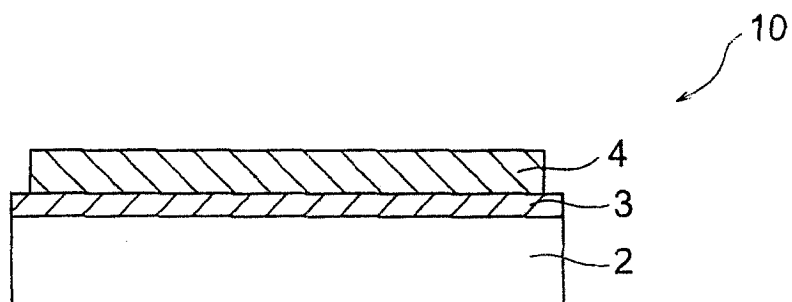


图 4

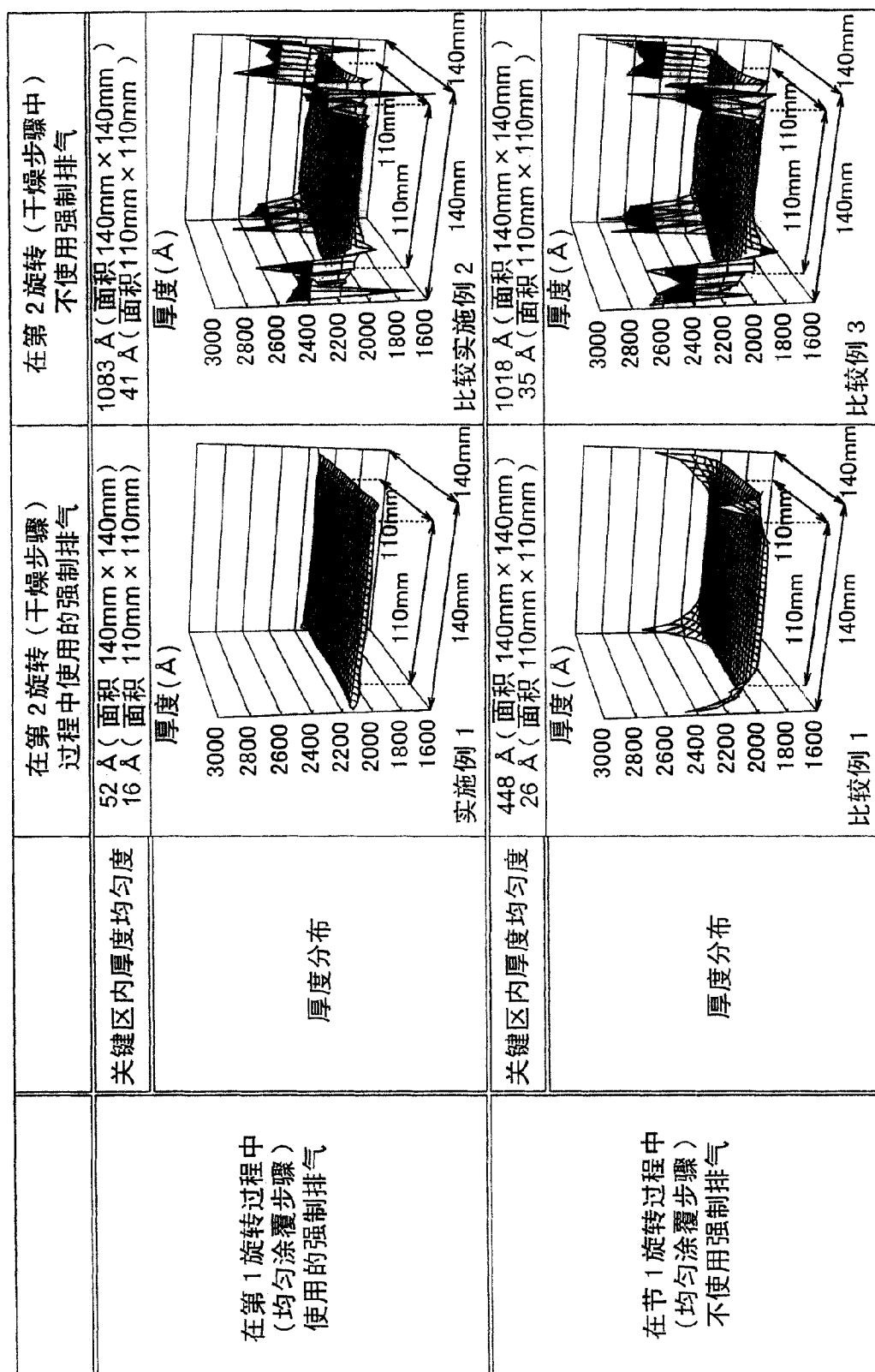


图 5