



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0102811  
(43) 공개일자 2017년09월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 1/66 (2012.01) G03F 1/46 (2012.01)  
G03F 1/50 (2012.01) G03F 1/54 (2012.01)  
G03F 1/80 (2012.01)
- (52) CPC특허분류  
G03F 1/66 (2013.01)  
G03F 1/46 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0024722  
(22) 출원일자 2017년02월24일  
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장  
JP-P-2016-040199 2016년03월02일 일본(JP)  
JP-P-2016-246173 2016년12월20일 일본(JP)

- (71) 출원인  
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤  
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쥬메 6방 1고
- (72) 발명자  
고사카, 다쿠로  
일본 니가따켄 죠에쓰시 구비끼꾸 니시후꾸시마  
28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노  
자이로 기쥬쓰 쟁쥬쇼 내
- 이나즈키, 유키오  
일본 니가따켄 죠에쓰시 구비끼꾸 니시후꾸시마  
28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노  
자이로 기쥬쓰 쟁쥬쇼 내
- 가네코, 히데오  
일본 니가따켄 죠에쓰시 구비끼꾸 니시후꾸시마  
28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노  
자이로 기쥬쓰 쟁쥬쇼 내
- (74) 대리인  
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 27 항

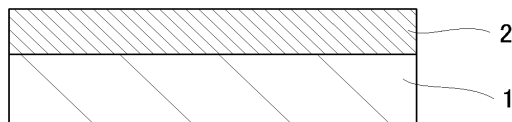
(54) 발명의 명칭 포토마스크 블랭크 및 포토마스크의 제조 방법

(57) 요약

[해결 수단] 투명 기판과, 투명 기판 위에 형성되고, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않는 차광막을 갖고, 차광막이 단층 또는 다층으로 구성되고, 단층 또는 다층을 구성하는 층으로서, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않고, 규소 및 질소의 합계에 대한 질소의 비율이 3원자% 이상 50원자% 이하인 차광층을 포함하는 포토마스크 블랭크.

[효과] 규소를 포함하는 차광막을 갖는 포토마스크 블랭크로서, 막 두께가 얇고, 또한 가공성이 좋은 차광막을 갖는 포토마스크 블랭크를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*G03F 1/50* (2013.01)

*G03F 1/54* (2013.01)

*G03F 1/80* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

투명 기관과, 해당 투명 기관 위에 형성되고, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않는 차광막을 갖는 포토마스크 블랭크로서,

상기 차광막이 단층 또는 다층으로 구성되고, 해당 단층 또는 다층을 구성하는 층으로서, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않고, 규소 및 질소의 합계에 대한 질소의 비율이 3원자% 이상 50원자% 이하인 차광층을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 차광층이 규소 및 질소로 이루어지는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 차광막이, 상기 차광층의 단층으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 4

제2항에 있어서, 상기 차광막이, 상기 차광층의 단층으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 차광막이 다층으로 구성되고, 상기 차광층과, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않는 반사율 저감층을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 6

제2항에 있어서, 상기 차광막이 다층으로 구성되고, 상기 차광층과, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않는 반사율 저감층을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 7

제5항에 있어서, 상기 반사율 저감층의 규소 함유율이 상기 차광층의 규소 함유율보다 낮고, 상기 반사율 저감층의 규소 함유율이 43원자% 이상 60원자% 이하, 질소 함유율이 40원자% 이상 57원자% 이하인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 8

제6항에 있어서, 상기 반사율 저감층의 규소 함유율이 상기 차광층의 규소 함유율보다 낮고, 상기 반사율 저감층의 규소 함유율이 43원자% 이상 60원자% 이하, 질소 함유율이 40원자% 이상 57원자% 이하인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 9

제5항에 있어서, 상기 반사율 저감층의 두께가 30nm 이하인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 10

제6항에 있어서, 상기 반사율 저감층의 두께가 30nm 이하인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 11

제7항에 있어서, 상기 반사율 저감층의 두께가 30nm 이하인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

## 청구항 12

제8항에 있어서, 상기 반사율 저감층의 두께가 30nm 이하인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

## 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 차광막이 다층으로 구성되고, 상기 차광층과, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않고, 두께 방향으로 조성이 연속적으로 변화하는 경사 조성층을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

## 청구항 14

제2항에 있어서, 상기 차광막이 다층으로 구성되고, 상기 차광층과, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않고, 두께 방향으로 조성이 연속적으로 변화하는 경사 조성층을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

## 청구항 15

제13항에 있어서, 상기 경사 조성층의 두께가 30nm 이하인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

## 청구항 16

제14항에 있어서, 상기 경사 조성층의 두께가 30nm 이하인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

## 청구항 17

제13항에 있어서, 상기 경사 조성층이 반사율 저감층이며, 상기 차광층의 상기 투명 기판으로부터 이격하는 측에 형성되고, 상기 투명 기판으로부터 이격하는 방향으로 규소 함유율이 연속적으로 감소하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

## 청구항 18

제14항에 있어서, 상기 경사 조성층이 반사율 저감층이며, 상기 차광층의 상기 투명 기판으로부터 이격하는 측에 형성되고, 상기 투명 기판으로부터 이격하는 방향으로 규소 함유율이 연속적으로 감소하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

## 청구항 19

제15항에 있어서, 상기 경사 조성층이 반사율 저감층이며, 상기 차광층의 상기 투명 기판으로부터 이격하는 측에 형성되고, 상기 투명 기판으로부터 이격하는 방향으로 규소 함유율이 연속적으로 감소하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

## 청구항 20

제16항에 있어서, 상기 경사 조성층이 반사율 저감층이며, 상기 차광층의 상기 투명 기판으로부터 이격하는 측에 형성되고, 상기 투명 기판으로부터 이격하는 방향으로 규소 함유율이 연속적으로 감소하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

## 청구항 21

제17항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반사율 저감층의 상기 투명 기판으로부터 이격하는 측의 표면에 있어서의 규소 함유율이 43원자% 이상 60원자% 이하, 질소 함유율이 40원자% 이상 57원자% 이하인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

## 청구항 22

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 차광막의 막 두께가 70nm 이하인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

## 청구항 23

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 차광막의 상기 투명 기관과 이격하는 측에 접하고 상기 차광막과는 에칭 특성이 상이한 하드 마스크막을 더 갖는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 24

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 차광막의 상기 투명 기관측에 접하고 상기 차광막과는 에칭 특성이 상이한 에칭 스톱퍼막을 더 갖는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 25

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 위상 시프트막을 더 갖는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 26

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, ArF 엑시머 레이저를 노광광으로 하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 27

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 기재된 포토마스크 블랭크를 사용하는 것을 특징으로 하는 포토마스크의 제조 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 집적 회로 등의 제조에 사용되는 포토마스크의 소재로서 적합한 포토마스크 블랭크 및 포토마스크의 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 다양한 용도에 사용되는 반도체 집적 회로는, 집적도의 향상이나 전력 소비량의 저감을 위하여, 보다 미세한 회로 설계가 행하여지고 있다. 또한, 이에 수반하여 회로를 형성하기 위한 포토마스크를 사용한 리소그래피 기술에 있어서도, 45nm 노드로부터 32nm 노드, 나아가 20nm 노드 이하로 미세화 기술의 개발이 진행되고 있다. 보다 미세한 상을 얻기 위하여, 노광 광원으로, 보다 단파장의 것이 사용되게 되고, 현재의 최첨단의 실용 가공 공정에서는, 노광 광원은 KrF 엑시머 레이저광(248nm)으로부터 ArF 엑시머 레이저광(193nm)으로 이행하고 있다. 또한, 보다 미세한 상을 얻기 위하여, 고해상도 기술이 진행되어, 액침 노광, 변형 조명, 보조 패턴 등이 사용되고 있다. 포토리소그래피에 사용되는 포토마스크도, 투광부와 차광부를 포함하는 바이너리형 포토마스크 이외에, 광의 간섭을 이용한 위상 시프트형 포토마스크로서, 하프톤 위상 시프트 마스크, 레벤슨형 위상 시프트 마스크, 크롭리스형 위상 시프트 마스크 등이 개발되어 있다.

[0003] 이러한 포토마스크의 소재로서 사용되는 포토마스크 블랭크는, 노광광을 투과하는 투명 기관 위에, 노광광을 차광하는 차광막, 노광광의 위상을 변화시키는 위상 시프트막 등의 무기막이 형성되어 있고, 포토마스크는, 포토마스크 블랭크 위에 형성된 차광막이나 위상 시프트막 등의 무기막을 패터닝함으로써 제조된다. 이 무기막으로서, 예를 들어 차광막으로서는, 일반적으로 크롬을 함유하는 크롬계의 막이나 몰리브덴과 규소를 함유하는 몰리브덴규소계의 막 등이 사용되고 있지만, EMF(Electro Magnetics Field) 효과에 기인하는 EMF 바이어스를 저감시킬 수 있는 막으로서, 규소 단체(單體)의 막이 사용되는 것도 개시되어 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2014-191176호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 (소)59-139033호 공보

### 발명의 내용

## 해결하려는 과제

- [0005] 차광막은 소정의 차광도가 되는 막 두께로 하기 위하여, 어느 정도의 막 두께가 필요해지지만, 규소를 포함하는 막에 있어서, 보다 미세한 가공을 가능하게 하기 위해서는 차광막의 막 두께를 얇게 하고, 또한 높은 가공성을 확보하는 것, 특히 에칭 속도를 높이는 것이 중요하다. 에칭 속도가 빨라짐으로써, 예를 들어 패턴 형성에 사용하는 레지스트막의 막 두께를 저감시킬 수 있고, 또한 차광막 위에 하드 마스크막을 형성하는 경우에 있어서도 하드 마스크막의 막 두께를 저감시키는 것이 가능하게 되어, 하드 마스크막을 가공하기 위한 레지스트막의 막 두께를 저감시키는 것이 가능해진다. 그로 인해, 규소를 포함하는 막에 있어서도, 그의 패턴 형성에 있어서 보다 가공성이 좋은 막이 요구된다.
- [0006] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여 이루어진 것이며, 규소를 포함하는 차광막을 갖는 포토마스크 블랭크에 있어서, 막 두께가 얇고, 또한 가공성이 좋은 차광막을 갖는 포토마스크 블랭크 및 이러한 포토마스크 블랭크를 사용한 포토마스크의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

## 과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, 투명 기판과, 투명 기판 위에 형성된 차광막을 갖는 포토마스크 블랭크에 있어서, 차광막을, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않는 막으로 하고, 차광막을 단층 또는 다층으로 구성하고, 이 단층 또는 다층을 구성하는 층으로서, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않고, 규소 및 질소의 합계에 대한 질소의 비율이 3원자% 이상 50원자% 이하인 차광층을 포함하도록 함으로써, 차광막을 얇게 할 수 있고, 그 가공성에 기여하는 에칭 속도를 향상시킬 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 이루기에 이르렀다.
- [0008] 따라서, 본 발명은 이하의 포토마스크 블랭크 및 포토마스크의 제조 방법을 제공한다.
- [0009] 청구항 1:
- [0010] 투명 기판과, 해당 투명 기판 위에 형성되고, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않는 차광막을 갖는 포토마스크 블랭크로서,
- [0011] 상기 차광막이 단층 또는 다층으로 구성되고, 해당 단층 또는 다층을 구성하는 층으로서, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않고, 규소 및 질소의 합계에 대한 질소의 비율이 3원자% 이상 50원자% 이하인 차광층을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.
- [0012] 청구항 2:
- [0013] 상기 차광층이 규소 및 질소로 이루어지는 것을 특징으로 하는 청구항 1에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0014] 청구항 3:
- [0015] 상기 차광막이, 상기 차광층의 단층으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 청구항 1 또는 2에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0016] 청구항 4:
- [0017] 상기 차광막이 다층으로 구성되고, 상기 차광층과, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않는 반사율 저감층을 포함하는 것을 특징으로 하는 청구항 1 또는 2에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0018] 청구항 5:
- [0019] 상기 반사율 저감층의 규소 함유율이 상기 차광층의 규소 함유율보다 낮고, 상기 반사율 저감층의 규소 함유율이 43원자% 이상 60원자% 이하, 질소 함유율이 40원자% 이상 57원자% 이하인 것을 특징으로 하는 청구항 4에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0020] 청구항 6:
- [0021] 상기 반사율 저감층의 두께가 30nm 이하인 것을 특징으로 하는 청구항 4 또는 5에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0022] 청구항 7:
- [0023] 상기 차광막이 다층으로 구성되고, 상기 차광층과, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않고, 두께

방향으로 조성이 연속적으로 변화하는 경사 조성층을 포함하는 것을 특징으로 하는 청구항 1 또는 2에 기재된 포토마스크 블랭크.

- [0024] 청구항 8:
- [0025] 상기 경사 조성층의 두께가 30nm 이하인 것을 특징으로 하는 청구항 7에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0026] 청구항 9:
- [0027] 상기 경사 조성층이 반사율 저감층이며, 상기 차광층의 상기 투명 기관으로부터 이격하는 측에 형성되고, 상기 투명 기관으로부터 이격하는 방향으로 규소 함유율이 연속적으로 감소하는 것을 특징으로 하는 청구항 7 또는 8에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0028] 청구항 10:
- [0029] 상기 반사율 저감층의 상기 투명 기관으로부터 이격하는 측의 표면에 있어서의 규소 함유율이 43원자% 이상 60원자% 이하, 질소 함유율이 40원자% 이상 57원자% 이하인 것을 특징으로 하는 청구항 9에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0030] 청구항 11:
- [0031] 상기 차광막의 막 두께가 70nm 이하인 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 10 중 어느 한 항에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0032] 청구항 12:
- [0033] 상기 차광막의 상기 투명 기관과 이격하는 측에 접하고 상기 차광막과는 에칭 특성이 상이한 하드 마스크막을 더 갖는 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 11 중 어느 한 항에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0034] 청구항 13:
- [0035] 상기 차광막의 상기 투명 기관측에 접하고 상기 차광막과는 에칭 특성이 상이한 에칭 스톱퍼막을 더 갖는 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 12 중 어느 한 항에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0036] 청구항 14:
- [0037] 위상 시프트막을 더 갖는 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 13 중 어느 한 항에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0038] 청구항 15:
- [0039] ArF 엑시머 레이저를 노광광으로 하는 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 14 중 어느 한 항에 기재된 포토마스크 블랭크.
- [0040] 청구항 16:
- [0041] 청구항 1 내지 15 중 어느 한 항에 기재된 포토마스크 블랭크를 사용하는 것을 특징으로 하는 포토마스크의 제조 방법.

### 발명의 효과

- [0042] 본 발명에 따르면, 규소를 포함하는 차광막을 갖는 포토마스크 블랭크로서, 막 두께가 얇고, 또한 가공성이 좋은 차광막을 갖는 포토마스크 블랭크를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0043] 도 1은 본 발명의 포토마스크 블랭크의 일례를 나타내는 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 포토마스크 블랭크의 다른 예를 나타내는 단면도이다.
- 도 3의 (A)는 실험예에 있어서 성막한 각각의 막 조성, 막 두께의 관계, (B)는 실험예에 있어서 성막한 각각의 막 조성, 에칭 속도의 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 실험예에서 사용한 건식 에칭 장치를 도시하는 개략도이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- [0045] 본 발명의 포토마스크 블랭크는, 투명 기관과, 투명 기관 위에 형성된 차광막을 갖는다. 차광막은, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않는 재료로 형성되어 있다. 그리고, 차광막은 단층 또는 다층으로 구성되고, 이 단층 또는 다층을 구성하는 층으로서, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않고, 규소 및 질소의 합계에 대한 질소의 비율이 3원자% 이상 50원자% 이하인 차광층을 포함하도록 구성되어 있다. 이와 같이 함으로써 소정의 광학 농도(OD)가 되는 막 두께를 얇게 할 수 있으며, 또한 에칭 속도를 빠르게 할 수 있다. 또한, 전이 금속을 함유하지 않도록 함으로써, 레이저 조사 내성이 양호한 막이 되어, 예를 들어 노광광을 누적 조사량으로서 30kJ/cm<sup>2</sup> 이상, 특히 40kJ/cm<sup>2</sup> 이상 조사해도, 선 폭 변동이 작은 포토마스크를 제작할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 포토마스크 블랭크에 있어서의 투명 기관은, 기관의 종류나 기관 사이즈에 특별히 제한은 없지만, 노광 파장으로 사용하하는 파장에서 투명한 석영 기관 등이 적용되는데, 예를 들어 SEMI 규격에 있어서 규정되어 있는, 한번이 6인치인 사각형, 두께 0.25인치의 6025 기관이라고 불리는 투명 기관이 적합하다. 6025 기관은 SI 단위계를 사용한 경우, 통상적으로 한번이 152mm인 사각형, 두께 6.35mm의 투명 기관이라고 표기된다.
- [0047] 본 발명의 포토마스크 블랭크에 있어서, 차광막에 포함되는 차광층에 있어서의 규소 및 질소의 합계에 대한 질소의 비율은 5원자% 이상, 특히 10원자% 이상, 특별히 13원자% 이상인 것이 바람직하고, 45원자% 이하, 특히 40원자% 이하, 특별히 35원자% 이하인 것이 바람직하다. 차광막은, 규소 및 질소로 이루어지는 것(즉, SiN막인 것)이 바람직하고, 차광막의 단층 또는 다층을 구성하는 차광층은, 규소 및 질소의 합계가 70원자% 이상, 특히 80원자% 이상, 특별히 90원자% 이상인 것이 바람직하고, 특히 규소 및 질소만으로 이루어지는 것(즉, SiN층인 것)이 바람직하다.
- [0048] 차광막은 단층으로 할 수 있다. 차광막이 단층인 포토마스크 블랭크로서 구체적으로는, 예를 들어 도 1에 도시된 바와 같은, 투명 기관(1) 위에 단층의 차광막(2)이 형성된 것을 들 수 있다. 차광막이 단층인 경우, 차광막은 차광층의 단층으로 구성된다. 차광막을 단층으로 함으로써, 패턴 형상을 양호하게 할 수 있다. 차광막을 규소 단층으로 형성하면, 반사율이 높아져 버리기 때문에, 그 경우, 반사율을 저감시키기 위해서는 차광성이 낮은 반사율 저감층을 형성할 필요가 있지만, 본 발명의 포토마스크 블랭크에 있어서는, 예를 들어 차광막의 질소량을 많게 함으로써, 차광막이 단층이라도 차광막의 노광광에 대한 반사율을 보다 낮출 수 있다. 특히, 차광층(즉, 차광막)을, 산소를 포함하지 않는 재료, 특히 규소 및 질소로 이루어지는 재료(즉, SiN)로 하면, 차광막을 보다 박막화할 수 있으므로 바람직하다.
- [0049] 또한, 차광막은 다층으로 할 수도(즉, 2 또는 3층 이상으로 구성할 수도) 있다. 차광막을 다층으로 구성하는 경우, 예를 들어 차광층 이외에, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않는 반사율 저감층을 포함하도록 구성할 수 있고, 특히 차광막을 차광층 및 반사율 저감층만으로 구성하는 것이 바람직하다. 차광막이 차광층과 반사율 저감층의 2층인 포토마스크 블랭크로서 구체적으로는, 예를 들어 도 2에 도시된 바와 같은, 투명 기관(1) 위에 차광층(21) 및 반사율 저감층(22)의 순으로 구성된 차광막(2)이 형성된 것을 들 수 있다. 또한, 차광층의 투명 기관측에 반사율 저감층을 형성할 수도 있다. 또한, 차광막은 차광층의 투명 기관측에 밀착성 개선층을 포함하고 있을 수도 있다.
- [0050] 이 경우, 반사율 저감층의 규소 함유율이 차광층의 규소 함유율보다 낮은 것이 바람직하다. 또한, 반사율 저감층의 규소 함유율이 43원자% 이상 60원자% 이하, 질소 함유율이 40원자% 이상 57원자% 이하인 것이 바람직하다. 이 경우, 반사율 저감층은 산소를 포함하고 있을 수도 있지만, 차광층 및 반사율 저감층의 양쪽을, 산소를 포함하지 않는 재료, 특히 규소 및 질소로 이루어지는 재료(즉, SiN)로 하면, 차광막을 보다 박막화할 수 있으므로 바람직하다. 반사율 저감층의 두께는, 차광막 전체의 40% 이하, 특히 30% 이하인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 30nm 이하가 바람직하고, 특히 20nm 이하, 특별히 10nm 이하로 함으로써 차광막 전체의 두께를 보다 박막화할 수 있기 때문에 보다 바람직하다. 반사율 저감층의 두께는, 통상 2nm 이상으로 하면 된다.
- [0051] 또한, 차광막의 다층을 구성하는 차광층과 차광층 이외의 층의 조성차는, 작은 쪽이 에칭에 있어서 단차가 형성되기 어렵기 때문에 바람직하다. 그로 인해, 차광막의 다층을 구성하는 차광층과 차광층 이외의 층을, 차광층과, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않고, 두께 방향으로 조성이 연속적으로 변화하는 경사 조성층과의 조합으로 하는 것이 적합하다. 이 조성의 변화는, 두께 방향으로 조성이 연속적으로 증가되는 것일 수도, 감소되는 것일 수도 있고, 또한 증가와 감소가 조합된 것일 수도 있다. 경사 조성층의 두께는, 차광막

전체의 40% 이하, 특히 30% 이하인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 30nm 이하가 바람직하고, 특히 20nm 이하, 특별히 10nm 이하로 함으로써 차광막 전체의 두께를 보다 박막화할 수 있기 때문에 보다 바람직하다. 경사 조성층의 두께는, 통상 2nm 이상으로 하면 된다.

[0052] 본 발명의 포토마스크 블랭크에서는, 차광막의 노광광에 대한 반사율을, 예를 들어 50% 이하, 특히 40% 이하로 낮게 억제할 수 있다. 특히, 차광막의 반사율의 저감을 위해서는 반사율 저감층을 경사 조성층으로 하고, 반사율 저감층을, 차광층의 투명 기판으로부터 이격하는 측에 형성하고, 투명 기판으로부터 이격하는 방향으로 규소 함유율이 연속적으로 감소되도록 하는 것이 적합하다. 이 경우, 특히, 반사율 저감층의 투명 기판으로부터 이격하는 측의 표면에 있어서의 규소 함유율을 43원자% 이상 60원자% 이하, 질소 함유율을 40원자% 이상 57원자% 이하로 하는 것이, 반사율의 저감과, 에칭에 있어서의 단차의 억제의 양쪽 관점에 있어서 적합하다.

[0053] 차광막의 막 두께는 보다 얇은 편이 바람직하고, 70nm 이하, 특히 60nm 이하, 특별히 55nm 이하인 것이 바람직하다. 차광막의 두께는 통상 35nm 이상, 특히 40nm 이상이 바람직하다.

[0054] 본 발명의 차광막을 구성하는, 규소 및 질소를 함유하고, 전이 금속을 함유하지 않는 층의 각 층은, 균질성이 우수한 막이 용이하게 얻어지는 스퍼터법에 의해 성막하는 것이 바람직하고, DC 스퍼터, RF 스퍼터의 어느 방법 이든 사용할 수 있다. 타깃과 스퍼터 가스는 층 구성이나 조성에 따라 적절히 선택된다. 타깃으로서, 규소 타깃(Si 타깃), 질화규소 타깃, 규소와 질화규소의 양쪽을 포함하는 타깃 등의 규소를 함유하는 타깃, 특히, 주로 규소를 함유하는 타깃(예를 들어, 규소의 함유율이 90원자% 이상)을 사용하면 되며, 특별히 규소 타깃이 바람직하다. 질소의 함유율은, 스퍼터 가스로, 반응성 가스로서 질소를 포함하는 가스를 사용하고, 도입량을 적절히 조정하여 반응성 스퍼터함으로써 조절할 수 있다. 반응성 가스로서 구체적으로는 질소 가스( $N_2$  가스) 등을 사용할 수 있다. 또한, 스퍼터 가스에는 희가스로서 헬륨 가스, 네온 가스, 아르곤 가스 등의 불활성 가스를 사용할 수 있고, 불활성 가스는 아르곤 가스가 적합하다. 또한, 스퍼터 압력은 통상 0.01 내지 10Pa, 바람직하게는 0.03 내지 0.1Pa이다.

[0055] 본 발명의 포토마스크 블랭크는, 차광막을 형성한 후에, 포토마스크 블랭크로부터 포토마스크를 제조할 때의 패턴 형성 공정에서 사용되는 온도보다 고온, 예를 들어 150℃ 이상에서 열 처리할 수도 있다. 열 처리의 분위기는, 헬륨 가스, 아르곤 가스 등의 불활성 가스 분위기일 수도, 산소 가스 분위기 등의 산소 존재 분위기일 수도 있고, 진공 하일 수도 있다.

[0056] 또한, 차광막의 막질 변화를 억제하기 위하여, 그의 표면층(투명 기판과 이격하는 측)의 최표면부의 층으로서 표면 산화층을 형성할 수 있다. 이 표면 산화층의 산소 함유율은 20원자% 이상일 수도 있고, 나아가 50원자% 이상일 수도 있다. 표면 산화층을 형성하는 방법으로서, 구체적으로는 대기 산화(자연 산화)에 의한 산화 외에, 강제적으로 산화 처리하는 방법으로서, 규소계 재료의 막을 오존 가스나 오존수에 의해 처리하는 방법, 산소 가스 분위기 등의 산소 존재 분위기 중에서, 오븐 가열, 램프 어닐, 레이저 가열 등에 의해 300℃ 이상으로 가열하는 방법, 스퍼터 등에 의해 산화막을 형성하는 방법 등을 들 수 있다. 이 표면 산화층의 두께는 10nm 이하, 특히 5nm 이하, 특별히 3nm 이하인 것이 바람직하고, 통상 1nm 이상에서 산화층으로서의 효과가 얻어진다. 표면 산화층은, 스퍼터 공정에서 산소량을 증가시켜 형성할 수도 있지만, 결함이 보다 적은 층으로 하기 위해서는, 전술한 대기 산화나, 산화 처리에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

[0057] 본 발명의 포토마스크 블랭크는 투명 기판 위에 차광막을 형성한 것이면 되며, 투명 기판 위에 차광막만을 형성한 것이어도 되지만, 차광막의 투명 기판과 이격하는 측에, 바람직하게는 차광막에 접하고, 차광막을 가공하기 위한 하드 마스크막(에칭 마스크막)을 갖고 있어도 된다. 하드 마스크막을 형성함으로써, 레지스트막을 박막화할 수 있고, 보다 미세한 패턴을 정확하게 형성할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0058] 하드 마스크막은 차광막과 에칭 특성이 상이한 것이면 되고, 특히 규소를 포함하는 재료의 에칭에 적용되는 불소계 가스를 사용한 불소계 건식 에칭에 내성이 있고, 산소를 함유하는 염소계 가스(염소산소 가스)로 염소계 건식 에칭할 수 있는 막이 바람직하고, 특히 크롬을 포함하는 재료의 막이 바람직하다. 하드 마스크막은 단층으로 구성할 수도, 다층으로 구성할 수도 있다. 크롬을 포함하는 재료로서 구체적으로는 크롬 단체, 크롬산화물( $CrO$ ), 크롬질화물( $CrN$ ), 크롬탄화물( $CrC$ ), 크롬산화질화물( $CrON$ ), 크롬산화탄화물( $CrOC$ ), 크롬질화탄화물( $CrNC$ ), 크롬산화질화탄화물( $CrONC$ ) 등의 크롬 화합물 등을 들 수 있다.

[0059] 하드 마스크막이 크롬을 포함하는 재료인 경우, 크롬의 함유율은 30원자% 이상, 특히 35원자% 이상이고, 100원자% 이하, 특히 99원자% 이하, 특별히 90원자% 이하인 것이 바람직하다. 산소의 함유율은 0원자% 이상이고, 60원자% 이하, 특히 40원자% 이하인 것이 바람직하다. 질소의 함유율은 0원자% 이상이고, 50원자% 이

하, 특히 40원자% 이하인 것이 바람직하다. 탄소의 함유율은 0원자% 이상이고, 30원자% 이하, 특히 20원자% 이하인 것이 바람직하다. 이 경우, 크롬, 산소, 질소 및 탄소의 합계의 함유율은 95원자% 이상, 특히 99원자% 이상, 특별히 100원자%인 것이 바람직하다. 하드 마스크막의 두께는, 통상 1 내지 30nm, 바람직하게는 2 내지 20nm이다. 하드 마스크막은 차광막의 패턴 형성 후에 완전히 제거할 수도 있고, 또한 패턴 형성 후에 일부 또는 전부를 남겨, 차광성을 보충하는 막으로서 또는 도전막으로서 기능시킬 수도 있다.

[0060] 또한, 차광막의 투명 기관층(투명 기관과 차광막 사이)에, 바람직하게는 차광막에 접하여, 에칭 스톱퍼막을 갖고 있을 수도 있다. 에칭 스톱퍼막을 형성함으로써, 에칭을 고정밀도로 제어할 수 있기 때문에 바람직하다. 에칭 스톱퍼막과 하드 마스크막은 병용할 수 있다. 또한, 에칭 스톱퍼막은, 그 아래에 있는 투명 기관에 대한 에칭 마스크막으로서, 또한 위상 시프트막을 갖고 있는 경우에는 위상 시프트막에 대한 에칭 마스크막으로서 기능시킬 수도 있다.

[0061] 에칭 스톱퍼막은, 차광막과 에칭 특성이 상이한 것이면 되고, 특히 규소를 포함하는 재료의 에칭에 적용되는 불소계 가스를 사용한 불소계 건식 에칭에 내성이 있고, 산소를 함유하는 염소계 가스(염소산소 가스)로 염소계 건식 에칭할 수 있는 막이 바람직하고, 특히 크롬을 포함하는 재료의 막이 바람직하다. 에칭 스톱퍼막은 단층으로 구성할 수도, 다층으로 구성할 수도 있다. 크롬을 포함하는 재료로서 구체적으로는, 크롬 단체, 크롬산화물(CrO), 크롬질화물(CrN), 크롬탄화물(CrC), 크롬산화질화물(CrON), 크롬산화탄화물(CrOC), 크롬질화탄화물(CrNC), 크롬산화질화탄화물(CrONC) 등의 크롬 화합물 등을 들 수 있다.

[0062] 에칭 스톱퍼막이 크롬을 포함하는 재료인 경우, 크롬의 함유율은 30원자% 이상, 특히 35원자% 이상이고, 100원자% 이하, 특히 99원자% 이하, 특별히 90원자% 이하인 것이 바람직하다. 산소의 함유율은 0원자% 이상이고, 60원자% 이하, 특히 55원자% 이하인 것이 바람직하다. 질소의 함유율은 0원자% 이상이고, 50원자% 이하, 특히 40원자% 이하인 것이 바람직하다. 탄소의 함유율은 0원자% 이상이고, 30원자% 이하, 특히 20원자% 이하인 것이 바람직하다. 이 경우, 크롬, 산소, 질소 및 탄소의 합계의 함유율은 95원자% 이상, 특히 99원자% 이상, 특히 100원자%인 것이 바람직하다. 에칭 스톱퍼막의 두께는, 통상 1 내지 20nm, 바람직하게는 2 내지 10nm이다.

[0063] 크롬을 포함하는 재료로 구성된 막은 크롬 타깃, 크롬에 산소, 질소 및 탄소로부터 선택되는 어느 1종 또는 2종 이상을 첨가한 타깃 등을 사용하고, 헬륨 가스, 네온 가스, 아르곤 가스 등의 회가스(불활성 가스)에, 성막되는 막의 조성에 따라 산소 함유 가스, 질소 함유 가스, 탄소 함유 가스 등으로부터 선택되는 반응성 가스를 적절히 첨가한 스퍼터 가스를 사용한 반응성 스퍼터에 의해 성막할 수 있다.

[0064] 본 발명의 포토마스크 블랭크는 위상 시프트막을 갖고 있을 수도 있다. 위상 시프트막은, 예를 들어 투명 기관과 차광막 사이에 형성된다. 위상 시프트막을 포함하는 구성의 포토마스크 블랭크로서는, 투명 기관 위에 위상 시프트막, 차광막을 순서대로 형성한 것, 투명 기관 위에 위상 시프트막, 차광막, 하드 마스크막을 순서대로 형성한 것, 투명 기관 위에 위상 시프트막, 에칭 스톱퍼막, 차광막을 순서대로 형성한 것, 투명 기관 위에 위상 시프트막, 에칭 스톱퍼막, 차광막, 하드 마스크막을 순서대로 형성한 것 등을 들 수 있다.

[0065] 위상 시프트막은 완전 투과형 위상 시프트막일 수도, 하프톤 위상 시프트막(예를 들어 투과율이 5 내지 30%)일 수도 있다. 위상 시프트막은, 불소계 건식 에칭으로 에칭 가능한 막인 것이 바람직하고, 특히 규소를 포함하는 재료의 막이 바람직하다. 위상 시프트막은 단층으로 구성할 수도, 다층으로 구성할 수도 있다. 규소를 포함하는 재료로서는, 규소 함유 화합물, 예를 들어 규소와, 산소 및 질소로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는 규소 함유 화합물, 구체적으로는 규소산화물(SiO), 규소질화물(SiN), 규소산화질화물(SiON) 등이나, 전이 금속 규소 화합물, 예를 들어 전이 금속(Me)과, 규소와, 산소, 질소 및 탄소로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는 전이 금속 규소 화합물, 구체적으로는 전이 금속 규소산화물(MeSiO), 전이 금속 규소질화물(MeSiN), 전이 금속 규소 탄화물(MeSiC), 전이 금속 규소산화질화물(MeSiON), 전이 금속 규소산화탄화물(MeSiOC), 전이 금속 규소질화탄화물(MeSiNC), 전이 금속 규소산화질화탄화물(MeSiONC) 등을 들 수 있다. 전이 금속(Me)으로서는 티타늄(Ti), 바나듐(V), 코발트(Co), 니켈(Ni), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 하프늄(Hf), 탄탈륨(Ta) 및 텅스텐(W)으로부터 선택되는 1종 이상이 적합하지만, 특히 건식 에칭 가공성의 관점에서 몰리브덴(Mo)이 바람직하다. 위상 시프트막의 막 두께는, 포토마스크 사용 시의 노광광에 대하여 위상을 소정량, 통상 150 내지 200°, 바람직하게는 170 내지 190°, 보다 바람직하게는 175 내지 185°, 특히 약 180° 시프트시키는 두께로 설정된다.

[0066] 규소를 포함하는 재료로 구성된 막은, 성막되는 막의 조성에 따라 규소 타깃, 전이 금속 타깃, 전이 금속 규소 타깃 등으로부터 선택되는 타깃을 사용하고, 헬륨 가스, 네온 가스, 아르곤 가스 등의 회가스(불활성 가스)에, 성막되는 막의 조성에 따라 산소 함유 가스, 질소 함유 가스, 탄소 함유 가스 등으로부터 선택되는 반응성 가스

를 적절히 첨가한 스퍼터 가스를 사용한 반응성 스퍼터에 의해 성막할 수 있다.

- [0067] 본 발명의 포토마스크 블랭크 및 포토마스크가 대상으로 하는 노광광(포토마스크를 사용한 노광에 있어서 사용되는 광)은, ArF 엑시머 레이저광(파장 193nm), F<sub>2</sub> 레이저광(파장 157nm) 등의 파장 250nm 이하, 특히 파장 200nm 이하의 노광광이 바람직하고, ArF 엑시머 레이저광(파장 193nm)이 특히 바람직하다.
- [0068] 본 발명의 포토마스크 블랭크는, 노광광에 있어서의 광학 농도가, 포토마스크 블랭크로부터 포토마스크로 했을 때에 투명 기관 위에 잔존시키는, 차광막을 포함하는 막 전체에서, 광학 농도 OD가 2.3 이상이 되도록 하는 것이 바람직하고, 2.5 이상, 특히 2.8 이상, 특별히 3.0 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 예를 들어, 투명 기관 위에 잔존시키는 막이 차광막뿐인 경우에는 그것만으로도, 투명 기관 위에 잔존시키는 막에, 차광막과 함께, 예를 들어 에칭 스톱퍼막이나 위상 시프트막 등이 포함되는 경우, 나아가 하드 마스크막 등이 포함되는 경우에는 그들 막 전체에서, 상기 광학 농도의 범위가 되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0069] 포토마스크는, 본 발명의 포토마스크 블랭크를 사용하여, 통상의 방법에 의해 제조할 수 있다. 바이너리형의 포토마스크는, 예를 들어 하기의 공정으로 포토마스크를 제조할 수 있다. 먼저, 투명 기관 위에 차광막이 형성된 포토마스크 블랭크의 차광막 위에 화학 증폭형 레지스트 등의 레지스트를 도포하여 레지스트막을 형성하고, 레지스트막을 전자선 등으로 묘화한 후, 현상하여, 소정의 레지스트 패턴을 형성한다. 그리고, 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 하여, 불소계 건식 에칭에 의해 차광막을 패터닝하고, 레지스트 패턴을 통상의 방법에 의해 제거함으로써, 포토마스크를 얻을 수 있다.
- [0070] 차광막 위에, 크롬을 포함하는 재료의 하드 마스크막을 갖고 있는 경우에는, 하드 마스크막 위에 화학 증폭형 레지스트 등의 레지스트를 도포하여 레지스트막을 형성하고, 레지스트막을 전자선 등으로 묘화한 후, 현상하여, 소정의 레지스트 패턴을 형성한다. 이어서, 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 하여, 염소계 건식 에칭에 의해 하드 마스크막 패턴을 형성한다. 그리고, 하드 마스크막 패턴을 에칭 마스크로 하여, 불소계 건식 에칭에 의해 차광막을 패터닝하고, 레지스트 패턴을 통상의 방법에 의해 제거함으로써, 포토마스크를 얻을 수 있다. 또한, 하드 마스크막 패턴은 필요에 따라 제거되고, 제거하는 경우에는 필요에 따라 새로운 레지스트 패턴을 형성한 후, 염소계 건식 에칭으로 제거할 수 있다.
- [0071] 한편, 차광막 아래(투명 기관과 차광막 사이)에, 크롬을 포함하는 재료의 에칭 스톱퍼막을 갖고 있는 경우에는 차광막을 패터닝한 후, 염소계 건식 에칭에 의해 에칭 스톱퍼막 패턴을 형성할 수 있다. 이 경우, 차광막 패턴을 에칭 마스크로서 기능시킬 수 있다.
- [0072] 위상 시프트막을 갖는 포토마스크 블랭크에서는, 예를 들어 투명 기관 위에, 규소를 포함하는 재료의 위상 시프트막과, 차광막이 이 순으로 형성된 포토마스크 블랭크의 경우에는, 예를 들어 하기의 공정으로 포토마스크를 제조할 수 있다. 먼저, 차광막 위에 화학 증폭형 레지스트 등의 레지스트를 도포하여 레지스트막을 형성하고, 레지스트막을 전자선 등으로 묘화한 후, 현상하여, 소정의 레지스트 패턴을 형성한다. 이어서, 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 하여, 불소계 건식 에칭에 의해 차광막을 패터닝하고, 또한 위상 시프트막을 패터닝한다. 여기서, 차광막의 일부만을 남기는 경우에는, 그 부분을 보호하는 새로운 레지스트 패턴을 차광막 패턴 위에 형성한 후, 불소계 건식 에칭에 의해 레지스트 패턴으로 보호되어 있지 않은 부분의 차광막을 제거한다. 그리고, 레지스트 패턴을 통상의 방법에 의해 제거함으로써, 위상 시프트형 포토마스크를 얻을 수 있다.
- [0073] 차광막과 위상 시프트막 사이에, 크롬을 포함하는 재료의 에칭 스톱퍼막을 갖고 있는 경우에는, 먼저 차광막 위에 화학 증폭형 레지스트 등의 레지스트를 도포하여 레지스트막을 형성하고, 레지스트막을 전자선 등으로 묘화한 후, 현상하여, 소정의 레지스트 패턴을 형성한다. 이어서, 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 하여, 불소계 건식 에칭에 의해 차광막 패턴을 형성한다. 이어서, 차광막 패턴을 에칭 마스크로 하여, 염소계 건식 에칭에 의해 에칭 스톱퍼막을 패터닝함으로써, 위상 시프트막을 제거하는 부분의 에칭 스톱퍼막이 제거된 에칭 스톱퍼막 패턴을 형성한다. 이어서, 레지스트 패턴을 제거하고, 차광막의 일부만을 남기는 경우에는, 그 부분을 보호하는 새로운 레지스트 패턴을 차광막 패턴 위에 형성한 후, 에칭 스톱퍼막 패턴을 에칭 마스크로 하여, 불소계 건식 에칭에 의해 위상 시프트막을 패터닝하는 것과 동시에, 레지스트 패턴으로 보호되어 있지 않은 부분의 차광막을 제거한다. 이어서, 레지스트 패턴을 통상의 방법에 의해 제거한다. 그리고, 염소계 건식 에칭에 의해 차광막이 제거된 부분의 에칭 스톱퍼막을 제거하고, 새로운 레지스트 패턴을 형성한 경우에는 레지스트 패턴을 통상의 방법에 의해 제거함으로써, 위상 시프트형 포토마스크를 얻을 수 있다.
- [0074] 차광막과 위상 시프트막 사이에, 크롬을 포함하는 재료의 에칭 스톱퍼막을 갖고, 또한 차광막 위에 크롬을 포함하는 재료의 하드 마스크막을 갖고 있는 경우에는, 먼저 하드 마스크막 위에 화학 증폭형 레지스트 등의 레지스

트를 도포하여 레지스트막을 형성하고, 레지스트막을 전자선 등으로 묘화한 후, 현상하여, 소정의 레지스트 패턴을 형성한다. 이어서, 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 하여, 염소계 건식 에칭에 의해 하드 마스크막 패턴을 형성한다. 이어서, 하드 마스크막 패턴을 에칭 마스크로 하여, 불소계 건식 에칭에 의해 차광막 패턴을 형성한다. 이어서, 레지스트 패턴을 제거하고, 차광막의 일부만을 남기는 경우에는 그 부분을 보호하는 새로운 레지스트 패턴을 차광막 패턴 위에 형성한 후, 차광막 패턴을 에칭 마스크로 하여, 염소계 건식 에칭에 의해 에칭 스톱퍼막을 패터닝하는 것과 동시에, 레지스트 패턴으로 보호되어 있지 않은 부분의 하드 마스크막을 제거한다. 이어서, 에칭 스톱퍼막 패턴을 에칭 마스크로 하여, 불소계 건식 에칭에 의해 위상 시프트막을 패터닝하는 것과 동시에, 레지스트 패턴으로 보호되어 있지 않은 부분의 차광막을 제거한다. 이어서, 레지스트 패턴을 통상의 방법에 의해 제거한다. 그리고, 염소계 건식 에칭에 의해 차광막이 제거된 부분의 에칭 스톱퍼막과, 레지스트 패턴이 제거된 부분의 하드 마스크막을 제거함으로써, 위상 시프트형 포토마스크를 얻을 수 있다.

[0075] <실시예>

[0076] 이하, 실험에 및 실시예를 기재하여, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0077] [실험예 1]

[0078] 스퍼터 장치의 챔버 내에, 한변이 152mm인 사각형, 두께 6.35mm의 석영 기판을 설치하고, 스퍼터링 타겟으로서 규소 타겟, 스퍼터 가스로서 아르곤 가스 및 질소 가스를 사용하고, 타겟에 인가하는 전력을 1.9kW, 아르곤 유량을 15sccm으로 하고, 질소 가스 유량을 0 내지 40sccm의 범위 내에서 변경하여, Si로 이루어지는 막(Si:N=100:0(원자비))과, SiN으로 이루어지는 막(Si:N=86:14(원자비), Si:N=73:27(원자비), Si:N=65:35(원자비), Si:N=48:52(원자비), Si:N=47:53(원자비), Si:N=46:54(원자비))의 합계 7종을 성막했다. 조성은 XPS(X선 광전자 분광 장치, 씨모피셔사이언티픽(주)제, K-Alpha)에 의해 측정했다(이하의 조성에 있어서 동일함). 어떤 경우든 파장 193nm의 광(ArF 엑시머 레이저)에 대하여, 광학 농도가 3.0이 되도록 막 두께를 설정했다. 각각의 막 조성과 두께의 관계를 도 3의 (A)에 도시한다.

[0079] 이어서, Si:N=46:54(원자비)의 막 및 Si:N=65:35(원자비)의 막을 제외한 5종의 막에 대하여, 에칭 장치를 사용하여, 이하의 에칭 조건에서의 에칭 속도(에칭 레이트)를 측정했다. 각각의 막 조성과 에칭 속도의 관계를, 질소를 포함하지 않는 Si뿐인 막의 에칭 속도에 대한 비율(상대값)로서, 도 3의 (B)에 도시한다. 또한, 도 4에 사용한 에칭 장치의 개략을 도시한다. 도 4 중 참조 부호 101은 챔버, 102는 접지, 103은 하부 전극, 104는 안테나 코일, 105는 피처리 기판, RF1, RF2는 고주파 전원이다.

[0080] <에칭 조건>

[0081] RF1(RIE: 리액티브 이온 에칭): CW(연속 방전) 54W

[0082] RF2(ICP: 유도 결합 플라즈마): CW(연속 방전) 325W

[0083] 압력: 5mTorr

[0084] SF<sub>6</sub>: 18sccm

[0085] O<sub>2</sub>: 45sccm

[0086] [실시예 1]

[0087] 스퍼터 장치의 챔버 내에, 한변이 152mm인 사각형, 두께 6.35mm의 석영 기판을 설치하고, 스퍼터링 타겟으로서 규소 타겟, 스퍼터 가스로서 아르곤 가스 및 질소 가스를 사용하고, 타겟에 인가하는 전력을 1.9kW, 아르곤 유량을 15sccm, 질소 가스를 10sccm으로 하여, 두께 52nm의 차광층을 성막하여, 이것을 차광막으로 했다. 차광막의 조성은 Si:N=7:3(원자비)이며, 차광막의 광학 농도는 3.0이었다. 또한, 이 차광막의 반사율(막면측)은 193nm의 파장에서 43%이었다.

[0088] 이어서, 차광막 위에 스퍼터링 타겟으로서 크롬 타겟을 사용하고, 스퍼터 가스로서 질소 가스와 아르곤 가스를 사용하여, 막 두께 10nm의 CrN의 하드 마스크막을 성막하여, 포토마스크 블랭크를 얻었다.

[0089] 이어서, 얻어진 포토마스크 블랭크를 사용하여, 하드 마스크막 위에 전자선 레지스트막을 형성하고, 레지스트막을 패터닝하여, 레지스트 패턴을 형성했다. 이어서, 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 하여, 염소계 건식 에칭에 의해 CrN의 하드 마스크막을 패터닝하여, 하드 마스크막 패턴을 형성했다. 이어서, 하드 마스크막 패턴을 에칭

마스크로 하여, 불소계 건식 에칭에 의해 차광막을 에칭하여, 선 폭 200nm의 라인 앤 스페이스 패턴을 형성하고, 레지스트 패턴과 하드 마스크막 패턴을 제거하여, 포토마스크를 얻었다. 얻어진 포토마스크에 대하여, 온도 25℃, 습도 45%의 클린 에어 분위기 중에서, 노광 장치(ArFES-3500PM(리소텍 재팬사제)) 및 ArF 엑시머 레이저광원(IndyStar(COHERENT사제))을 사용하여, 펄스 주파수 1.6kHz이고, 1펄스당 에너지가 2.5 내지 4.0mJ/cm<sup>2</sup>인 파장 193nm의 광을 누적 40kJ/cm<sup>2</sup>가 될 때까지 펄스 조사했다. 차광막 패턴의 파장 193nm의 광의 조사 전후의 선 폭을, 주사형 전자 현미경(LWM9045(Vistec사제))으로 관찰하여, 계속한 바, 파장 193nm의 광의 조사 전후에서의 패턴 치수 변동은 1nm 이하로 양호했다.

[0090] [실시예 2]

[0091] 스퍼터 장치의 챔버 내에, 한변이 152mm인 사각형, 두께 6.35mm의 석영 기판을 설치하고, 스퍼터링 타겟으로서 규소 타겟, 스퍼터 가스로서 아르곤 가스 및 질소 가스를 사용하고, 타겟에 인가하는 전력을 1.9kW, 아르곤 유량을 30sccm, 질소 가스를 10sccm으로 하여, 두께 44nm의 차광층을 성막하고, 또한, 질소 가스를 20sccm으로 변경하여, 두께 5nm의 반사율 저감층을 성막하여, 이들을 차광막(두께49nm)으로 한 포토마스크 블랭크를 얻었다. 차광막의 조성은, 차광층이 Si:N=7:3(원자비), 반사율 저감층이 Si:N=1.1:0.9(원자비)이며, 차광막의 광학 농도는 3.0이었다. 또한, 이 차광막의 반사율(막면측)은, 193nm의 파장에서 35%이었다.

[0092] [실시예 3]

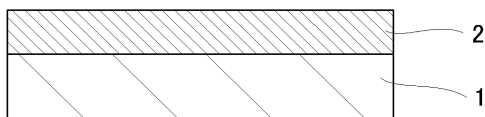
[0093] 스퍼터 장치의 챔버 내에, 한변이 152mm인 사각형, 두께 6.35mm의 석영 기판을 설치하고, 스퍼터링 타겟으로서 규소 타겟, 스퍼터 가스로서 아르곤 가스 및 질소 가스를 사용하고, 타겟에 인가하는 전력을 1.9kW, 아르곤 유량을 30sccm, 질소 가스를 10sccm으로 하여, 두께 44nm의 차광층을 성막하고, 또한 질소 가스를 10sccm으로부터 30sccm으로 서서히 증가시켜, 두께 5nm의 반사율 저감층을 성막하고, 이들을 차광막(두께 49nm)으로 한 포토마스크 블랭크를 얻었다. 차광막의 조성은, 차광층이 Si:N=7:3(원자비), 반사율 저감층은, 투명 기판으로부터 이격하는 방향으로 규소 함유율이 연속적으로 감소하고, 투명 기판측이 Si:N=7:3(원자비), 투명 기판으로부터 이격하는 측이 Si:N=1:1(원자비), 전체의 평균으로 Si:N=6:4(원자비)이며, 차광막의 광학 농도는 3.0이었다. 또한, 이 차광막의 반사율(막면측)은 193nm의 파장에서 36%이었다.

## 부호의 설명

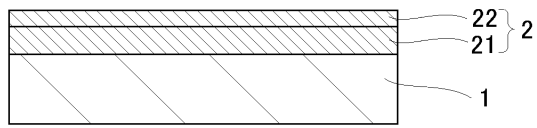
- [0094] 1: 투명 기판  
2: 차광막  
21: 차광층  
22: 반사율 저감층  
101: 챔버  
102: 접지  
103: 하부 전극  
104: 안테나 코일  
105: 피처리 기판  
RF1, RF2: 고주파 전원

## 도면

### 도면1

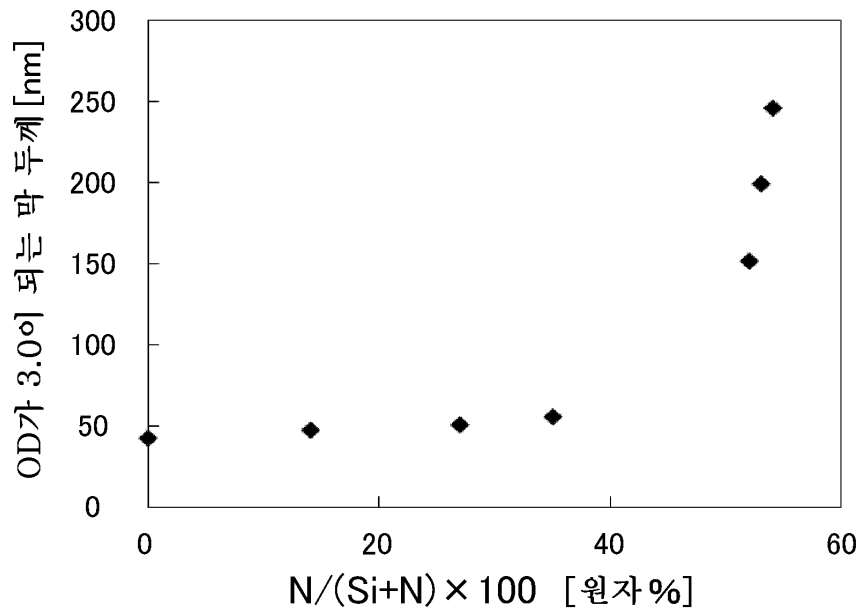


도면2

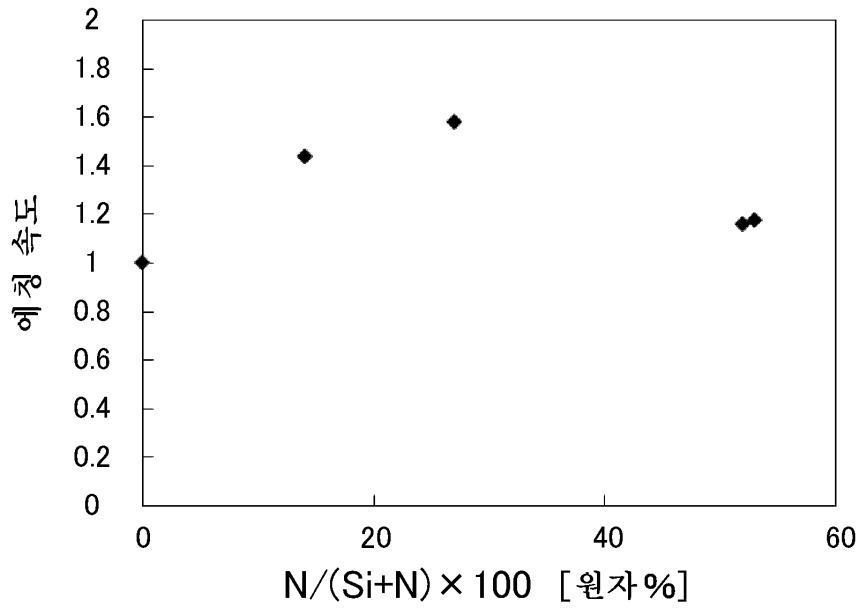


도면3

(A)



(B)



도면4

