



(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 I673564 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：107135331

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 30 日

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

G03F1/58 (2012.01)

G03F1/80 (2012.01)

(30)優先權：2014/03/30 日本

2014-070686

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

日本

(72)發明人：宍戶博明 SHISHIDO,HIROAKI (JP)；野澤順 NOZAWA,OSAMU (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200422772A

TW 201423261A

TW 201437742A

TW 201443550A

審查人員：吳彥華

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：6 共 46 頁

(54)名稱

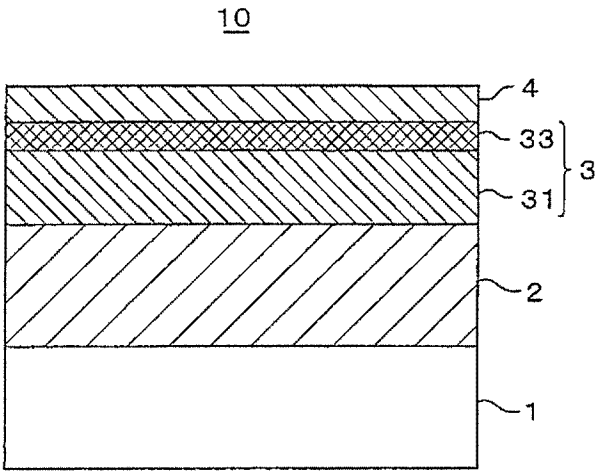
光罩基底、轉印用光罩之製造方法及半導體裝置之製造方法

(57)摘要

本發明係一種於透光性基板上依序積層有光半透過膜、遮光膜、及硬質光罩膜之光罩基底。光半透過膜含有矽，硬質光罩膜含有矽及鉭中之任一者或兩者。遮光膜呈底層及上層之積層構造且含有鉻。上層之鉻之含量為 65 原子%以上，且氧之含量未達 20 原子%，底層之鉻之含量未達 60 原子%，且氧之含量為 20 原子%以上。

A mask blank has a light semi-transmitting film, a light shielding film, and a hard mask film which are successively formed on a transparent substrate. The light semi-transmitting film contains at least silicon. The hard mask film contains one or both of silicon and tantalum. The light shielding film contains chromium and has a laminate structure of a lower layer and an upper layer. In the upper layer, the chromium content is 65 atomic% or more and the oxygen content is less than 20 atomic%. In the lower layer, the chromium content is less than 60 atomic% and the oxygen content is 20 atomic% or more.

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

1 . . . 透光性基板

2 . . . 光半透過膜

3 . . . 遮光膜

4 . . . 硬質光罩膜

10 . . . 光罩基底

31 . . . 遮光膜之底層(最底層)

33 . . . 遮光膜之上層

【發明說明書】

【中文發明名稱】

光罩基底、轉印用光罩之製造方法及半導體裝置之製造方法

【英文發明名稱】

MASK BLANK, METHOD OF MANUFACTURING A TRANSFER MASK AND METHOD OF MANUFACTURING A SEMICONDUCTOR DEVICE

【技術領域】

本發明係關於一種用於製造半導體裝置的轉印用光罩之製造方法、用於製造該轉印用光罩之光罩基底。

【先前技術】

通常，半導體裝置之製造步驟係使用光微影法進行微細圖案之形成。又，於該微細圖案之形成中，通常使用多個轉印用光罩(通常，亦稱為光罩)。該轉印用光罩係通常於透光性之玻璃基板上，設置包含金屬薄膜等之遮光性之微細圖案而成者，於該轉印用光罩之製造中，亦使用光微影法。

該轉印用光罩成為用以大量轉印相同之微細圖案之底版，故而形成於轉印用光罩上之圖案之尺寸精度會直接影響製作之微細圖案的尺寸精度。隨著半導體電路之積體度提高，圖案之尺寸變小，轉印用光罩之精度亦要求更高者。

自先前以來，作為此種轉印用光罩，熟知有於玻璃基板等透光性基板上，形成有包含遮光膜之轉印圖案之二元光罩、或形成有相位偏移膜、或者包含相位偏移膜及遮光膜之轉印圖案之相位偏移型光罩等。又，亦已

知有於轉印圖案形成區域之周邊部形成有遮光帶之半色調式相位偏移光罩。

例如，於國際公開第2004/090635號公報(專利文獻1)中，作為半色調式轉印用光罩製造用之光罩基底，揭示有自基板側具有金屬矽化物系之轉印用光罩膜(光半透過膜)、包含鉻系化合物之遮光膜、及包含矽化合物之硬質光罩膜之薄膜構成的光罩基底。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：國際公開第2004/090635號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

於將如專利文獻1中所揭示之光罩基底圖案化之情形時，首先將形成於光罩基底之表面之特定之光阻圖案作為光罩，藉由利用氟系氣體之乾式蝕刻而將包含矽化合物之硬質光罩膜圖案化。其次，將經圖案化之硬質光罩膜作為光罩，藉由利用氯與氧之混合氣體之乾式蝕刻而將包含鉻系化合物之遮光膜圖案化。繼而，將經圖案化之遮光膜作為光罩，藉由利用氟系氣體之乾式蝕刻而將金屬矽化物系之轉印用光罩膜(光半透過膜)圖案化。

另外，上述鉻系遮光膜係於如下方面有利，即，組成中所包含之鉻元素之比率越多則消光係數越高，因此即便使膜厚變薄，亦可獲得較高之光學濃度，但存在如下之虞：鉻元素之比率越高則蝕刻速率越慢而於圖案化時需要時間，因此於遮光膜之圖案化完成前，上層之硬質光罩膜之圖案消失。

又，於藉由乾式蝕刻而將遮光膜圖案化時，在蝕刻氣體到達遮光膜

之下表面為止之階段，遮光膜之表面側與硬質光罩膜之圖案之間隙寬度大致相同，與此相對，下表面係未充分進行側壁側之蝕刻而窄於硬質光罩膜之圖案之間隙寬度，存在側壁之剖面形狀傾斜之狀態之部分。因此，需要進行追加之蝕刻(過蝕刻)，以便亦於下表面確實地形成遮光膜圖案之間隙。

然而，於鉻系遮光膜中，組成中所包含之鉻元素之比率越多，則蝕刻速率越慢，故而為了確實地進行下表面之間隙形成而產生長時間進行過蝕刻之需求。然而，若長時間進行過蝕刻，則對其下方之層即金屬矽化物系之轉印用光罩膜之表面造成損傷，故而亦存在無法充分地進行過蝕刻之問題。

另一方面，若組成中所包含之鉻元素之比率越少，則蝕刻速率越快，但消光係數變低，因此為了獲得特定之光學濃度，需要使膜厚變厚。又，鉻元素之比率較少之膜係膜應力表現出壓縮應力傾向，故而若為了獲得光學濃度而使膜厚變厚，則存在因該壓縮應力之影響而於光罩基底之表面發生變形之虞。光罩基底之表面之變形會影響圖案形成時之位置精度。

又，鉻系遮光膜之乾式蝕刻中使用之氯與氧之混合氣體具有各向同性蝕刻的性質，故而若鉻成分較少、蝕刻速率較快且膜厚較厚，則圖案之側壁亦會被蝕刻氣體侵蝕，從而遮光膜圖案變得細於上層之硬質光罩膜圖案，將該遮光膜圖案作為光罩進行圖案化而形成之轉印用光罩膜之圖案精度劣化。

作為該對策，有如下方法：考慮遮光膜圖案之縮小，較寬地設定光阻圖案之線部分之尺寸，且較窄地設定間隙部分之尺寸。然而，若光阻圖案之間隙寬度尺寸較窄，則亦存在間隙之形成之顯影變得困難之問題。

因此，本發明係鑒於此種先前之問題而完成者，其目的在於：第1，提供一種光罩基底，其係具有鉻系遮光膜者，且於將硬質光罩膜圖案作為光罩之情形時，能夠以較高之轉印精度形成；第2，提供一種使用此種光罩基底，以高精度形成有微細圖案之轉印用光罩之製造方法；第3，提供一種使用該轉印用光罩，製造圖案精度優異之高品質之半導體裝置之製造方法。

[解決問題之技術手段]

本發明者係於具有於透光性基板上依序積層有光半透過膜、遮光膜、及硬質光罩膜之構造之光罩基底中，將上述遮光膜設為特定之積層構造，著眼於遮光膜之各層之使用氯氣與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻時之側蝕量而進行銳意研究，結果基於所獲得之認知而完成了本發明。

即，為了解決上述課題，本發明具有以下之構成。

(構成1)

一種光罩基底，其特徵在於，其係具有於透光性基板上依序積層有光半透過膜、遮光膜、及硬質光罩膜之構造者，且上述光半透過膜至少含有矽，上述硬質光罩膜係與上述遮光膜上之表面相接而形成，且含有矽及鉍中之任一者或兩者，上述遮光膜呈底層及上層之積層構造，且至少含有鉻，上述上層之鉻之含量為65原子%以上，且氧之含量未達20原子%，上述底層之鉻之含量未達60原子%，且氧之含量為20原子%以上。

根據構成1，就處於硬質光罩膜之正下方之含有鉻之遮光膜的上層而言，鉻之含量較多(富鉻)，且氧之含量較少，故而蝕刻速率較慢且難以發生蝕刻中之側蝕(圖案之側壁難以被侵蝕)。難以發生遮光膜之上層之側蝕，藉此，正上方之硬質光罩膜之圖案形狀可大致準確地轉印至遮光膜之

上層。遮光膜具有大致準確地轉印有硬質光罩膜之圖案形狀之上層，藉此，亦可將遮光膜之圖案作為光罩，於藉由作為各向異性之蝕刻氣體之氟系氣體而被圖案化之含有矽的光半透過膜，大致準確地形成硬質光罩膜之圖案。

又，根據構成1，亦具有如下效果：減輕形成於光罩基底之薄膜之膜應力，抑制光罩基底表面之變形。

就構成1之光半透過膜中所採用之矽系化合物而言，因加熱處理等引起之膜的損傷較少，因此可進行加熱至300℃以上之處理。藉由濺鍍而成膜之金屬矽化物系之薄膜可藉由上述加熱處理而將膜應力減輕至可忽視之程度。另一方面，鉻系薄膜係若於成膜後進行高溫處理，則膜質大幅改變，故而不積極地進行高溫處理。因此，鉻系薄膜係難以於濺鍍成膜後藉由熱處理等後處理而減輕膜應力。進而，於在形成鉻薄膜後，形成矽系薄膜或鉍系薄膜之硬質光罩膜之情形時，無法於形成矽系薄膜或鉍系薄膜後進行加熱，故而變得難以減輕其等之膜應力。

鉻系薄膜之膜應力係鉻元素之比率越少，則越表現出較弱之壓縮應力傾向，隨著鉻元素之比率增大而壓縮應力逐漸變弱，接著，若鉻元素之比率進一步增大，則成為較強之拉伸應力傾向。構成1係一種光罩基底，其於鉻元素之比率較低且壓縮應力傾向之底層上，形成鉻元素之比率較多且呈拉伸應力傾向之應力之傾向的上層。因此，根據構成1，可使壓縮應力傾向之鉻元素之比率較少之鉻系薄膜變薄，因此可減輕遮光膜之總合之膜應力之不均衡。進而，矽系薄膜係若不進行退火處理，則表現出壓縮應力，因此可藉由使遮光膜包含賦予拉伸應力傾向之鉻元素之比率較高之層，而減輕形成於基板上之薄膜之總合之膜應力。結果，亦可有效地抑制

光罩基底表面之變形，從而可形成位置精度優異之圖案。

又，遮光膜之底層之鉻之含量少於上層，且氧之含量多於上層，故而成為底層之蝕刻速率較快之膜設計，因此可使作為遮光膜整體之蝕刻速率變快。藉此，可不使硬質光罩膜之圖案消失而完成遮光膜之圖案化。

如上所述，根據構成1，即便為微細之轉印圖案，亦能夠以高精度形成於成為本發明之光罩基底之轉印用光罩膜之光半透過膜，結果可製造圖案精度優異之轉印用光罩。

(構成2)

如構成1之光罩基底，其中上述底層之鉻之含量為40原子%以上。

根據上述構成1，遮光膜之底層之鉻含量未達60原子%，但若鉻含量過少，則例如ArF準分子雷射光(波長為193 nm)之消光係數 k 變低，故而為了獲得特定之光學濃度，產生使遮光膜(特別是底層)之膜厚變厚之需求。因此，如構成2，將底層之鉻含量設為40原子%以上，藉此，上述消光係數 k 變高，故而可將遮光膜薄膜化，從而可提高將該遮光膜之圖案作為光罩之光半透過膜之圖案化精度。

(構成3)

如構成1或2之光罩基底，其中上述底層之氧之含量為30原子%以下。

根據構成1，遮光膜之底層之氧之含量為20原子%以上，但如構成3，底層之氧含量較佳為30原子%以下。若底層之氧含量變得高於30原子%，則存在如下情形：底層之蝕刻速率變快，但底層部分之側蝕之推進亦變快，於圖案剖面之上層與底層之交界產生明顯之階差。若產生此種階差，則擔憂於形成更微細之圖案之情形時，遮光膜圖案崩塌。

如本構成，若底層之氧含量為上述範圍，則較快地保持底層之蝕刻速率，結果亦可較快地保持遮光膜整體之蝕刻速率，且可抑制因底層部分之側蝕產生之影響。

又，若底層中所包含之氧含量為上述範圍，則亦可獲得更提高遮光膜圖案與光半透過膜之密接性之效果。其原因在於，於遮光膜與光半透過膜之界面發生氧元素之移動，具有化學鍵而接合。

(構成4)

如構成1至3中任一項之光罩基底，其中上述底層之使用氯氣與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻的蝕刻速率為上述上層之使用氯氣與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻的蝕刻速率之3倍以上。

如構成4，遮光膜之底層之使用氯氣與氧氣之混合氣體的乾式蝕刻之蝕刻速率為上層之蝕刻速率之3倍以上，藉此，於蝕刻自上層移行至底層時，深度方向之蝕刻速率變快，可一面抑制上層之側蝕之推進，一面完結底層之深度方向之蝕刻。

(構成5)

如構成1至4中任一項之光罩基底，其中上述底層包含自上述光半透過膜側依序積層有最底層及中間層之構造。

如構成5，將底層設為自光半透過膜側依序積層有最底層及中間層之構造，藉此，於遮光膜之上層與最底層之間形成中間層而成為三層構造之遮光膜，因此例如調整各層之鉻含量而將遮光膜之蝕刻速率控制成三階段，藉此，可抑制於遮光膜之圖案側壁形成因側蝕之推進度之差異產生的階差，較二層構造之遮光膜更提高遮光膜之圖案之剖面形狀。

(構成6)

如構成5之光罩基底，其中上述最底層之使用氯氣與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻的蝕刻速率為上述上層之使用氯氣與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻的蝕刻速率之3倍以上。

如構成6，3層積層構成之遮光膜之最底層之使用氯氣與氧氣的混合氣體之乾式蝕刻之蝕刻速率為上層之蝕刻速率的3倍以上，藉此，於蝕刻最底層時，上層之圖案之側壁部難以被蝕刻，因此可一面抑制上層之側蝕之推進，一面完結最底層之深度方向之蝕刻。

(構成7)

如構成5或6之光罩基底，其中上述最底層之使用氯氣與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻的蝕刻速率大於上述中間層之使用氯氣與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻的蝕刻速率且為2倍以下。

於最底層之蝕刻速率相對快於中間層之情形時，在蝕刻自中間層移行至最底層時，深度方向之蝕刻速率變快。如構成7，最底層之蝕刻速率為中間層之蝕刻速率之2倍以下，藉此，於蝕刻最底層時，於更推進中間層之側蝕前，最底層之蝕刻及為了確實地形成圖案之間隙部分所需之過蝕刻完成，故而特別是可抑制圖案側壁之中間層與最底層之交界之階差的形成。

又，若最底層之蝕刻速率較快，則可縮短過蝕刻之時間，故而較佳。另一方面，若最底層之蝕刻速率過快，則擔憂於最底層部分，圖案側壁部分之因蝕刻氣體引起之侵蝕變深，光半透過膜與遮光膜圖案之接觸區域變窄。若為上述範圍，則可一面縮短過蝕刻之時間，亦一面抑制最底層之圖案側壁之侵蝕。

(構成8)

如構成1至7中任一項之光罩基底，其中上述上層之厚度為1.5 nm以上且8 nm以下。

如構成8，將遮光膜之上層之厚度設為1.5 nm以上且8 nm以下之範圍，藉此，可一面較佳地抑制上層之蝕刻時間，一面良好地維持上層之圖案化精度。再者，上層之較佳之厚度為3 nm以上且8 nm以下。

(構成9)

如構成1至8中任一項之光罩基底，其中上述遮光膜之厚度為35 nm以上且55 nm以下。

如構成9，遮光膜之厚度為35 nm以上且55 nm以下，藉此，可將遮光膜之整體之厚度薄膜化，提高將該遮光膜之圖案作為光罩之光半透過膜之圖案化精度。

(構成10)

如構成1至9中任一項之光罩基底，其中上述硬質光罩膜含有氧。

硬質光罩膜需為與正下方之遮光膜之蝕刻選擇性較高之素材，但如構成10，選擇於硬質光罩膜中除矽或鉭以外含有氧之素材，藉此，可確保與包含鉻系之素材之遮光膜之較高的蝕刻選擇性，不僅可實現光阻之薄膜化，而且亦可使硬質光罩膜之膜厚變薄。因此，形成於光罩基底表面之光阻圖案之轉印精度提高，可於遮光膜形成圖案精度優異之圖案。

(構成11)

如構成1至10中任一項之光罩基底，其中上述光半透過膜含有矽及氮。

如構成11，於光半透過膜中應用含有矽及氮之素材，藉此，可確保與鉻系之遮光膜之蝕刻選擇性。又，若為含有矽及氮之素材，則可應用將

各向異性之氟系氣體用作蝕刻氣體之圖案化。因此，亦可藉由將大致準確地轉印有硬質光罩膜之圖案形狀之遮光膜圖案作為光罩而於光半透過膜形成圖案精度優異之圖案。

(構成12)

如構成1至11中任一項之光罩基底，其中上述光半透過膜與上述遮光膜之積層構造相對於ArF準分子雷射光(波長為193 nm)之透過率為0.2%以下。

如構成12，光半透過膜與遮光膜之積層構造相對於ArF準分子雷射光(波長為193 nm)之透過率為0.2%以下，藉此，可具備相對於曝光之光之ArF準分子雷射之良好的遮光性(光學濃度為2.7以上)，故而較佳。

(構成13)

如構成1至12中任一項之光罩基底，其中上述光半透過膜與上述遮光膜之積層構造相對於800~900 nm之波長區域之至少一部分的波長之光之透過率為50%以下。

波長800~900 nm之近紅外區域之光係如下之光：不會使光阻感光，故而使用於在曝光機配置光罩基底之情形時之定位。如構成13，光半透過膜與遮光膜之積層構造相對於800~900 nm之波長區域之至少一部分的波長之光之透過率為50%以下，藉此，光罩基底向曝光機之配置變得容易，故而較佳。

(構成14)

如構成1至13中任一項之光罩基底，其中上述硬質光罩膜及光半透過膜係藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻而被圖案化。

根據構成14，硬質光罩膜及光半透過膜係藉由使用各向異性之氟系

氣體之乾式蝕刻而被圖案化，因此正上方之硬質光罩膜之圖案形狀可大致準確地轉印至遮光膜之上層，與此相輔地，可藉由將該遮光膜作為光罩之圖案化而於光半透過膜形成圖案形狀精度優異之轉印圖案。

(構成15)

一種轉印用光罩之製造方法，其特徵在於使用如構成1至14中任一項之光罩基底，且具有如下步驟：將形成於上述硬質光罩膜上之具有光半透過膜之圖案之光阻膜作為光罩，藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻，於上述硬質光罩膜形成光半透過膜之圖案；將形成有上述光半透過膜之圖案之硬質光罩膜作為光罩，藉由使用氯氣與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻，於上述遮光膜形成光半透過膜之圖案；將形成有上述光半透過膜之圖案之遮光膜作為光罩，藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻，於上述光半透過膜形成光半透過膜之圖案；及將形成於上述遮光膜上之具有遮光圖案之光阻膜作為光罩，藉由使用氯氣與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻，於上述遮光膜形成遮光圖案。

如構成15，使用本發明之光罩基底並根據上述製造步驟製造轉印用光罩，藉此，例如可獲得以高精度形成有未達80 nm之微細圖案之轉印用光罩。

(構成16)

一種半導體裝置之製造方法，其特徵在於包含如下步驟：使用藉由如構成15之轉印用光罩之製造方法製造之轉印用光罩，藉由微影法而於半導體基板上圖案轉印上述轉印用光罩之轉印圖案。

如構成16，可使用以高精度形成有上述微細圖案之轉印用光罩，獲得圖案精度優異之高品質之半導體裝置。

[發明之效果]

根據本發明之光罩基底，即便為微細之轉印圖案，亦能夠以高精度形成。即，根據本發明之光罩基底，遮光膜之上層之鉻之含量較多(富鉻)，且氧之含量較少，故而蝕刻速率較慢且該上層圖案之側蝕較少。因此，可形成大致準確地轉印有形成於光阻膜或硬質光罩膜之轉印圖案形狀之遮光膜圖案，因此可藉由將該遮光膜圖案作為光罩而將光半透過膜圖案化，而於光半透過膜形成圖案精度優異之轉印圖案。又，遮光膜之底層之蝕刻速率較快，故而可使遮光膜整體之蝕刻速率變快，因此可於硬質光罩膜圖案消失前，確實地完成遮光膜圖案之形成。

又，藉由使用此種本發明之光罩基底，可製造以高精度形成有微細圖案之轉印用光罩。

進而，可使用該轉印用光罩，製造圖案精度優異之高品質之半導體裝置。

【圖式簡單說明】

圖1係本發明之光罩基底之第1實施形態之剖視概略圖。

圖2係本發明之光罩基底之第2實施形態之剖視概略圖。

圖3A係表示使用本發明之光罩基底之轉印用光罩之製造步驟的光罩基底等的剖視概略圖。

圖3B係表示使用本發明之光罩基底之轉印用光罩之製造步驟的光罩基底等的剖視概略圖。

圖3C係表示使用本發明之光罩基底之轉印用光罩之製造步驟的光罩基底等的剖視概略圖。

圖3D係表示使用本發明之光罩基底之轉印用光罩之製造步驟的光罩

基底等的剖視概略圖。

圖3E係表示使用本發明之光罩基底之轉印用光罩之製造步驟的光罩基底等的剖視概略圖。

圖4係表示本發明之實施例1之遮光膜圖案之剖面形狀的剖視圖。

圖5係表示本發明之實施例2之遮光膜圖案之剖面形狀的剖視圖。

圖6係表示本發明之比較例之遮光膜圖案之剖面形狀的剖視圖。

【實施方式】

以下，一面參照圖式，一面對用以實施本發明之形態進行詳述。

如上所述，本發明者係於具有於透光性基板上依序積層有光半透過膜、遮光膜、及硬質光罩膜之構造之光罩基底中，將上述遮光膜設為特定之積層構造，著眼於遮光膜之各層之使用氯氣與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻時之側蝕量而進行積極研究，結果發現可根據具有以下之構成之本發明解決上述課題。

即，如上述構成1，本發明係一種光罩基底，其特徵在於，其係具有於透光性基板上依序積層有光半透過膜、遮光膜、及硬質光罩膜之構造者，且上述光半透過膜至少含有矽，上述硬質光罩膜係與上述遮光膜上之表面相接而形成，且含有矽及鉬中之任一者或兩者，上述遮光膜呈底層及上層之積層構造，且至少含有鉻，上述上層之鉻之含量為65原子%以上，且氧之含量未達20原子%，上述底層之鉻之含量未達60原子%，且氧之含量為20原子%以上。

圖1係表示本發明之光罩基底之第1實施形態之剖視概略圖。

如圖1，本發明之第1實施形態之光罩基底10具有於透光性基板1上依序積層有光半透過膜2、遮光膜3、及硬質光罩膜4之構造。又，上述遮光

膜3呈底層31及上層33之積層構造。

於上述光罩基底10中，上述光半透過膜2至少含有矽，上述硬質光罩膜4含有矽及鉭中之任一者或兩者。又，上述積層構造之遮光膜3至少含有鉻。再者，以下敘述詳細內容，但上述光半透過膜2尤佳為應用含有矽及氮之素材，上述硬質光罩膜4尤佳為應用除矽或鉭以外含有氧之素材。

此處，作為上述光罩基底10之透光性基板1，只要為半導體裝置製造用之轉印用光罩中所使用之基板，則並無特別限定。於使用於相位偏移型光罩用基底之情形時，只要為相對於使用之曝光波長具有透明性者，則並無特別限制，可使用合成石英基板、或其他各種玻璃基板(例如，鈉鈣玻璃、鋁矽酸鹽玻璃等)。其中，合成石英基板係於對形成微細圖案而言有效之ArF準分子雷射(波長193 nm)或波長短於該ArF準分子雷射之區域內透明性較高，因此可尤佳地使用。

上述硬質光罩膜4可使用含有矽(Si)之材料、或含有鉭(Ta)之材料。作為適於硬質光罩膜4的含有矽(Si)之材料，可列舉於矽(Si)中含有選自氧(O)、氮(N)、碳(C)、硼(B)、及氫(H)中之1種以上之元素之材料。又，作為除此之外之適於硬質光罩膜4的含有矽(Si)之材料，可列舉於矽(Si)及過渡金屬中含有選自氧(O)、氮(N)、碳(C)、硼(B)、及氫(H)中之1種以上之元素之材料。又，作為該過渡金屬，例如可列舉鉬(Mo)、鎢(W)、鈦(Ti)、鉭(Ta)、鋯(Zr)、鈦(Hf)、鈮(Nb)、釩(V)、鈷(Co)、鉻(Cr)、鎳(Ni)、鈦(Ru)、錫(Sn)。於該等中，尤佳為包含除矽(Si)以外含有氧(O)之材料。作為具體例，可列舉SiO₂、SiON及SiOCN。

若藉由濺鍍法成膜除矽(Si)以外含有氧(O)之薄膜，則該薄膜成為壓縮應力之傾向。對於減輕應力而言，作為成膜後之後處理而進行熱處理

(退火處理)之情形較為有效，但於本實施形態中係形成於包含鉻系材料之遮光膜3之表面，因此例如無法進行300℃以上之熱處理。其原因在於，存在因熱處理而包含鉻系材料之遮光膜3損傷之虞。

該壓縮應力傾向相對較強，例如於藉由反應性濺鍍而直接於光罩基底用合成石英玻璃基板(152 mm×152 mm，厚度為6 mm)之表面形成1.5 nm之SiON膜之情形時，具有基板之表面形狀按照約30 nm之變形量成為凸形狀之程度之拉伸應力。硬質光罩膜4之厚度至少為1.5 nm，因此厚度越增大則變形量越大。

另一方面，鉻系薄膜係若鉻元素之比率較低，則表現出壓縮應力傾向，但鉻元素之比率越高則越表現出較強之拉伸應力傾向。於本實施形態中，遮光膜3呈積層有鉻元素之比率較低之底層31與鉻元素之比率較高的上層33之構造。鉻元素之比率較高之上層33具有較強之拉伸應力之傾向，故而遮光膜之總合之膜應力表現出拉伸應力傾向。例如，若直接於光罩基底用合成石英玻璃基板(152 mm×152 mm，厚度為6 mm)形成遮光膜3，則具有使基板之表面形狀按照深度為30 nm之變形量變形成凹形狀之拉伸應力，該遮光膜3呈拉伸應力較強之上層31之膜厚最小、具有壓縮應力之底層成為最大之膜構成，且具有合計55 nm之膜厚。根據各者之鉻元素之比率及各者之膜厚而合計應力變動，但於採用本實施形態之情形時，至少具有上述程度之變形量之拉伸應力。若為了防止側蝕而使上層31變厚且使底層33變薄，則遮光膜3之拉伸應力傾向逐漸變強，變形量增加。

於本實施形態中，於在硬質光罩膜4中使用矽(Si)系之材料之情形時，藉由調整硬質光罩膜4與遮光膜3之各者之膜構成、組成、及膜厚等，而可於硬質光罩膜4與遮光膜3之間抵消各者之應力。其結果，可將光罩基

底上之薄膜之總合之膜應力抑制成最小限。即，藉由應用包含矽(Si)系之材料之硬質光罩膜4，可獲得表面形狀更平坦之光罩基底。藉由使用此種表面形狀之光罩基底，可形成位置精度優異之圖案。

另一方面，作為適於硬質光罩膜4的含有鉭(Ta)之材料，可列舉於鉭(Ta)中含有選自氧(O)、氮(N)、碳(C)、硼(B)、及氫(H)中之1種以上之元素之材料。於該等中，尤佳為於鉭(Ta)中含有氧(O)之材料。作為此種材料之具體例，可列舉氧化鉭(TaO)、氮氧化鉭(TaON)、硼氧化鉭(TaBO)、硼氮氧化鉭(TaBON)等。

此種硬質光罩膜4與包含含有鉻(Cr)之材料之遮光膜3之間具有充分之蝕刻選擇性，可幾乎不對遮光膜3造成損傷而蝕刻去除硬質光罩膜4。

上述硬質光罩膜4之膜厚無需特別制約，但至少需要不會於正下方之遮光膜3之蝕刻完成前消失之程度之膜厚。另一方面，若硬質光罩膜4之膜厚較厚，則難以將正上方之光阻圖案薄膜化。根據此種觀點，於本實施形態中，上述硬質光罩膜4之膜厚較佳為1.5 nm以上且20 nm以下之範圍，尤佳為2.5 nm以上且6 nm以下。

上述光半透過膜2包含至少含有矽之材料，但可應用於本發明之上述光半透過膜2之構成無需特別限定，例如可應用自先前以來一直使用之相位偏移型光罩之光半透過膜之構成。

作為此種光半透過膜2之例，例如可較佳地列舉包括包含過渡金屬及矽之金屬矽化物、或者於過渡金屬及矽中含有選自氧、氮、及碳中之1種以上之元素之材料的金屬矽化物系之光半透過膜、包含於矽中含有氧、氮、碳、硼等之材料之矽系之光半透過膜。作為上述金屬矽化物系之光半透過膜中所包含之過渡金屬，例如可列舉鉬、鉭、鎢、鈦、鉻、鎳、釩、

銨、鈦、鋇等。其中，尤佳為鈦。

作為含有上述過渡金屬及矽之材料，具體而言，較佳為包含過渡金屬矽化物、或過渡金屬矽化物之氮化物、氧化物、碳化物、氮氧化物、碳氧化物、或者碳氮氧化物之材料。又，作為含有上述矽之材料，具體而言，較佳為包含矽之氮化物、氧化物、碳化物、氮氧化物(氧化氮化物)、碳氧化物(碳化氧化物)、或者碳氮氧化物(碳化氧化氮化物)之材料。

又，於本發明中，上述光半透過膜2可應用單層構造、或者包含低透過率層及高透過率層之積層構造中之任一者。

上述光半透過膜2之較佳之膜厚亦根據材質而不同，但特別理想的是自相位偏移功能、光透過率之觀點出發適當地調整。通常，較佳為100 nm以下，進而較佳為80 nm以下之範圍。

又，上述積層構造之遮光膜3包含含有鉻之材料。

作為上述含有鉻之材料，例如可列舉Cr單體、或者CrX(此處，X為選自N、C、O等中之至少一種)等Cr化合物(例如CrN、CrC、CrO、CrON、CrCN、CrOC、CrOCN等)。

於如圖1所示之光罩基底10之透光性基板1上，形成包含依序積層光半透過膜2、遮光膜3、及硬質光罩膜4而成之積層膜的薄膜之方法無需特別制約，其中可較佳地列舉濺鍍成膜法。若利用濺鍍成膜法，則可形成均勻且膜厚固定之膜，因此較佳。

如上述構成1，本發明之第1實施形態之光罩基底10之特徵在於，遮光膜3呈底層31及上層33之積層構造，且至少含有鉻，上層33之鉻之含量為65原子%以上，且氧之含量未達20原子%，底層31之鉻之含量未達60原子%，且氧之含量為20原子%以上。

如上所述，處於硬質光罩膜4之正下方之含有鉻之遮光膜3的上層33之鉻之含量為65原子%以上，且氧之含量未達20原子%，鉻之含量較多(富鉻)，且氧之含量較少，故而使用氯氣與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻之蝕刻速率(以下，為了便於說明，亦存在簡單地說明為「蝕刻速率」之情形，其係指使用氯氣與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻之蝕刻速率)較慢，難以發生蝕刻中之側蝕(換言之，圖案之側壁難以被侵蝕)。難以發生遮光膜3之上層33部分之側蝕，藉此，正上方之硬質光罩膜4之圖案形狀可大致準確地轉印至遮光膜3之上層33。藉由將形成於光罩基底10之表面之光阻膜薄膜化，而使具有最終應形成於光半透過膜2之轉印圖案之光阻圖案準確地轉印至硬質光罩膜4，因此遮光膜3具有被大致準確地轉印硬質光罩膜4之圖案形狀且與形成於光阻膜之圖案形狀(例如圖案尺寸)之差異極少的上層33，藉此，亦可將硬質光罩膜4之圖案大致準確地形成至將該遮光膜3之圖案作為光罩而藉由各向異性蝕刻被圖案化之含有矽的光半透過膜2。總而言之，可不與光阻圖案或硬質光罩膜圖案發生尺寸之背離而形成光半透過膜2之圖案，因此可提高形成於光半透過膜2之圖案精度。

另一方面，如上所述，遮光膜3之底層31之鉻之含量未達60原子%，且氧之含量為20原子%以上，鉻之含量少於上層33，且氧之含量多於上層33，故而成為遮光膜3之底層31之蝕刻速率快於上層33之膜設計，故而可使作為遮光膜3整體之蝕刻速率變快。再者，底層31較佳為相對於遮光膜3之總膜厚為70%~97%之膜厚。存在如下之虞：若底層31之膜厚過薄，則使遮光膜3整體之蝕刻速率變快之效果變少；若膜厚過厚，則底層31之側蝕變得過深。

再者，上述底層31亦可設為於其膜厚方向上，鉻含量或氧含量不同

之組成傾斜。

如上所述，於本實施形態之光罩基底10中，上述遮光膜3係以儘可能忠實地將硬質光罩膜4之圖案轉印至光半透過膜2為目的而設置。於使用上述光罩基底10製造之轉印用光罩、即相位偏移型光罩中，最終之轉印圖案係形成於光半透過膜2之圖案，形成於上述遮光膜3之圖案不成為轉印圖案，故而遮光膜圖案之剖面形狀本身並不那麼重要。於遮光膜3之圖案之剖面形狀中，即便於上述底層31部分略微存在因側蝕引起之側壁之侵蝕，本發明之上述積層構造之遮光膜3亦可如上所述般儘可能忠實地將硬質光罩膜4之圖案轉印至光半透過膜2，因此不存在遮光膜3之剖面形狀之問題。

根據本實施形態，即便為圖案尺寸未達80 nm之微細之轉印圖案，亦能夠以高精度形成於成為轉印用光罩膜之光半透過膜，結果可製造圖案精度優異之轉印用光罩。

於上述遮光膜3中，底層31之鉻之含量較佳為40原子%以上(構成2之發明)。

根據上述構成1，遮光膜3之底層31之鉻含量未達60原子%，但若於底層31中鉻含量過少，則例如ArF準分子雷射光(波長為193 nm)之消光係數 k 變低，故而為了獲得特定之光學濃度，產生使遮光膜3(特別是底層31)之膜厚變厚之需求。因此，藉由將底層31之鉻含量設為40原子%以上，而上述消光係數 k 變高，故而可將遮光膜3整體薄膜化，其結果可提高將遮光膜3之圖案作為光罩之光半透過膜2之圖案化精度。

根據以上內容，遮光膜3之底層31之鉻含量較佳為40原子%以上且未達60原子%，尤佳為45原子%以上且未達57原子%。

又，於上述遮光膜3中，底層31之氧之含量較佳為30原子%以下(構成3之發明)。

根據構成1，遮光膜3之底層31之氧之含量為20原子%以上，但若於底層31中氧含量過多，則蝕刻速率變得過快，產生於圖案側壁之上層33與底層31之交界產生階差之問題。因此，底層31之氧含量較佳為30原子%以下。若底層31之氧含量為上述範圍，則底層31之蝕刻速率變得更快，故而可較快地保持遮光膜3整體之蝕刻速率。又，若底層31中所包含之氧含量為上述範圍，則於底層31之鉻之鍵結位置空位(空穴)變得相對較多，該鉻之空位位置與光半透過膜2之氧具有化學鍵而接合，故而亦可獲得提高遮光膜圖案與光半透過膜2之密接性之效果。如上所述，若遮光膜圖案與光半透過膜2之密接性良好，則例如於形成圖案尺寸未達80 nm之微細圖案之情形時，亦可更有效地抑制遮光膜圖案之崩塌。

根據以上內容，遮光膜3之底層31之氧之含量較佳為20原子%以上且未達30原子%。

又，如上所述，於第1實施形態之光罩基底10中，呈遮光膜3之使用氯氣與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻的蝕刻速率係上層33較慢且底層31較快之膜構成，於該情形時，底層31之蝕刻速率較佳為上層33之蝕刻速率之3倍以上(構成4之發明)。

如上所述，底層31之蝕刻速率為上層33之蝕刻速率之3倍以上，藉此，於蝕刻自上層33移行至底層31時，深度方向之蝕刻速率變快，可一面抑制上層33之側蝕之推進，一面完結底層31之深度方向之蝕刻，因此較佳。

再者，遮光膜3之各層之蝕刻速率之調整方法並無特別限定，於本發

明中較佳為藉由使構成遮光膜3之各層之組成分別不同而調整蝕刻速率。基本而言，可藉由調整各層之鉻含量或氧含量而實現，但亦可藉由調整可使蝕刻速率變快之元素(例如錫、銮或鉬)之添加量而調整各層之蝕刻速率。其中，錫對鉻系材料膜之光學特性造成之影響較少，又，能夠以少量使蝕刻速率變快，因此尤佳。

於向遮光膜3添加錫之情形時，至少向底層31添加錫，藉此，可縮短蝕刻遮光膜3時之過蝕刻之時間，因此可更有效地抑制硬質光罩膜之消失。而且，可縮短上層33之側壁暴露於蝕刻氣體之時間，因此亦可抑制因上層33之側蝕引起之圖案尺寸之縮小，可形成尺寸精度優異之遮光膜圖案。

又，若亦向上層33中添加錫，則可進一步縮短蝕刻所需之時間，但若過度地添加，則上層33之側蝕之推進亦加快，故而欠佳。於向上層33添加錫之情形時，以底層31之錫相對於鉻與錫之總和原子數之比率變多之方式進行添加，藉此，可有效地抑制上層之側蝕，且可縮短形成遮光膜圖案所需之蝕刻時間。

於形成於遮光膜3中添加有錫之薄膜之情形時，錫相對於鉻與錫之總和原子數之比率較佳為設為0.55以下。若錫之比率超過0.55，則存在遮光膜之光學特性自所期望之值偏離之虞。又，存在如下可能性：膜中所佔據之錫氧化物之比率增加，與用以蝕刻鉻系薄膜之蝕刻氣體(具體而言、氟系蝕刻氣體)之反應性變差，蝕刻速率反而變慢。更佳之上述錫之比率為0.3以下。

另一方面，錫之添加量係即便為少量亦發揮適當之效果，但為了發揮明確之效果，上述錫之比率為0.01以上，較佳為0.1以上。

於本發明中，遮光膜之底層亦可設為自光半透過膜側依序積層有最底層及中間層之構造(構成5之發明)。即，遮光膜成為最底層、中間層、及上層之積層構造。

圖2係表示此種本發明之光罩基底之第2實施形態之剖視概略圖。

如圖2所示，本發明之第2實施形態之光罩基底20與上述第1實施形態相同地，具有於透光性基板1上依序積層有光半透過膜2、遮光膜3、及硬質光罩膜4之構造，上述遮光膜3呈最底層31、中間層32、及上層33之積層構造。

如第2實施形態，將底層設為自光半透過膜2側依序積層有最底層31及中間層32之構造，藉此，於遮光膜3之上層33與最底層31之間形成中間層32而成為三層構造之遮光膜，因此例如可調整各層之鉻含量而將遮光膜之蝕刻速率控制成三階段。例如，若以使中間層32之鉻含量變為上層33與最底層31之鉻含量之間之方式進行調整、即若中間層32之鉻含量少於上層33且多於最底層31，則可抑制於遮光膜3之圖案側壁形成因側蝕之推進度之差異產生的階差，因此可較如第1實施形態之二層構造之遮光膜更提高圖案之剖面形狀。

於上述第2實施形態中，上述最底層31之蝕刻速率較佳為上層33之蝕刻速率之3倍以上(構成6之發明)。

於三層構造之遮光膜3中，最底層31之蝕刻速率為上層33之蝕刻速率之3倍以上，藉此，於蝕刻最底層31時，難以蝕刻上層33之圖案之側壁部，因此可一面抑制上層33之側蝕之推進，一面完結最底層31之深度方向之蝕刻。

又，於上述第2實施形態中，上述最底層31之蝕刻速率大於中間層32

之蝕刻速率且為2倍以下(構成7之發明)。

例如，於最底層31之蝕刻速率相對快於中間層32之情形時，在蝕刻自中間層32移行至最底層31時，深度方向之蝕刻速率變快，但如上述構成般最底層31之蝕刻速率為中間層32之蝕刻速率之2倍以下，藉此，於蝕刻最底層31時，在推進中間層32之側蝕前，最底層31之蝕刻及所需之過蝕刻完成，故而特別是可抑制圖案側壁之中間層32與最底層31之界面之階差的形成。

又，若最底層31之蝕刻速率較快，則可縮短過蝕刻之時間，故而較佳。另一方面，若最底層31之蝕刻速率過快，則擔憂於最底層部分，圖案側壁部分之因蝕刻氣體引起之侵蝕變深，光半透過膜與遮光膜圖案之接觸區域變窄。若為上述範圍，則可一面縮短過蝕刻之時間，一面亦抑制最底層31之圖案側壁之侵蝕。

再者，三層構造之遮光膜之各層之蝕刻速率的調整方法與上述二層構造之遮光膜之情形相同。

又，於上述第1及第2實施形態中，上述遮光膜3之上層33之厚度較佳為1.5 nm以上且8 nm以下(構成8之發明)。

若上層33之厚度低於1.5 nm，則乾式蝕刻時之上層33之圖案側壁之侵蝕的風險變高。又，若上層33之厚度超過8 nm，則產生上層33之蝕刻時間變長之虞。因此，藉由將遮光膜3之上層33之厚度設為上述1.5 nm以上且8 nm以下之範圍，可一面較佳地抑制上層33之蝕刻時間，一面良好地維持上層33之圖案化精度。再者，上層33之較佳之厚度為3 nm以上且8 nm以下。

於遮光膜3為3層構造之情形時，與上述內容相同地，上層33之厚度

較佳為1.5 nm以上且8 nm以下。又，中間層32之膜厚較佳為3 nm以上且50 nm以下，尤佳為3 nm以上且40 nm以下之範圍。最底層31之膜厚較佳為10 nm以上且50 nm以下，尤佳為20 nm以上且40 nm以下之範圍。若為此種膜厚之構成，則可抑制圖案側壁之階差，並且縮短過蝕刻所需之時間，抑制鉻系遮光膜之側蝕之尺寸精度之劣化。

又，於上述第1及第2實施形態中，上述遮光膜3之整體之厚度較佳為35 nm以上且55 nm以下(構成9之發明)。

遮光膜3之厚度為35 nm以上且55 nm以下，藉此，可將遮光膜3之整體之厚度薄膜化，提高將該遮光膜3之圖案作為光罩之光半透過膜2之圖案化精度。

又，於上述第1及第2實施形態中，上述硬質光罩膜4至少含有矽及鉬中之任一者或兩者，但尤佳為包含除矽或鉬以外含有氧之材料(構成10之發明)。

上述硬質光罩膜4需為與正下方之遮光膜3之蝕刻選擇性較高之素材，特別是藉由選擇於硬質光罩膜4中除矽或鉬以外含有氧之素材，可確保與包含鉻系之素材之遮光膜3之較高之蝕刻選擇性，故而不僅可實現光阻膜之薄膜化，而且亦可使硬質光罩膜4之膜厚變薄。因此，具有形成於光罩基底表面之轉印圖案之光阻圖案向硬質光罩膜4之轉印精度提高。

作為構成此種硬質光罩膜4之材料之具體例，可列舉氧化矽(SiO_2)、氮氧化矽(SiON)、氧化鉬(TaO)、氮氧化鉬(TaON)、硼氧化鉬(TaBO)、及硼氮氧化鉬(TaBON)。

再者，包含含有矽及氧之材料之硬質光罩膜4存在與有機系材料之光阻膜的密接性較低之傾向，故而較佳為對硬質光罩膜4之表面實施

HMDS(Hexamethyldisilazane，六甲基二矽氮烷)處理，提高表面之密接性。

又，於上述第1及第2實施形態中，上述光半透過膜2至少含有矽，但尤佳為包含含有矽及氮之材料(構成11之發明)。

藉由在上述光半透過膜2中應用含有矽及氮之素材，可確保與鉻系之遮光膜3之蝕刻選擇性。又，只要為含有矽及氮之素材，則可應用將各向異性之氟系氣體用作蝕刻氣體之圖案化。因此，亦可藉由將大致準確地轉印有硬質光罩膜4之圖案形狀之遮光膜3之圖案作為光罩的各向異性蝕刻而於光半透過膜2形成圖案精度優異之轉印圖案。

又，於上述第1及第2實施形態中，上述光半透過膜2與上述遮光膜3之積層構造相對於ArF準分子雷射光(波長為193 nm)之透過率較佳為0.2%以下(構成12之發明)。

如上所述，光半透過膜2與遮光膜3之積層構造相對於ArF準分子雷射光(波長為193 nm)之透過率為0.2%以下，藉此，例如具備對遮光帶要求之相對於曝光之光之ArF準分子雷射之良好的遮光性(光學濃度為2.7以上)，故而較佳。

又，於上述第1及第2實施形態中，上述光半透過膜2與上述遮光膜3之積層構造相對於800~900 nm之波長區域之至少一部分的波長之光之透過率較佳為50%以下(構成13之發明)。

波長為800~900 nm之近紅外區域之光係如下之光：不會使光阻感光，故而可使用於在曝光機配置光罩基底之情形時之定位。如本構成，光半透過膜2與遮光膜3之積層構造相對於800~900 nm之波長區域之至少一部分的波長之光之透過率為50%以下，藉此，光罩基底向曝光機之配置變

得容易，故而較佳。

又，於上述第1及第2實施形態中，上述硬質光罩膜4及光半透過膜2均可藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻而被圖案化(構成14之發明)，因此正上方之硬質光罩膜4之圖案形狀可大致準確地轉印至遮光膜3之上層33，與此相輔地，可藉由利用將該遮光膜3作為光罩之各向異性蝕刻之圖案化，而於光半透過膜2形成圖案形狀精度優異之轉印圖案。

本發明亦提供一種使用上述本發明之光罩基底之轉印用光罩之製造方法(構成15之發明)。

圖3A～圖3E係表示使用本發明之第1實施形態之光罩基底10或第2實施形態之光罩基底20的轉印用光罩之製造步驟之光罩基底等的剖視概略圖。再者，圖3A～圖3E係用以使製造步驟之理解變得容易者，圖3A～圖3E所示之圖案之剖面形狀並非係準確地表現實際形成之剖面形狀者。

首先，例如於光罩基底10之表面，形成特定之光阻圖案5(參照圖3A)。該光阻圖案5具有成為最終之轉印圖案之應形成於光半透過膜2之所期望的圖案。再者，於使用光罩基底20之情形時，製造步驟亦相同。

其次，將形成於光罩基底10之硬質光罩膜4上之具有上述光半透過膜之圖案的光阻圖案5作為光罩，藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻，於硬質光罩膜4形成與光半透過膜之圖案對應之硬質光罩膜圖案4a(參照圖3B)。

其次，將如上所述般形成之硬質光罩膜圖案4a作為光罩，藉由使用氯氣與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻，於積層構造之遮光膜3形成與光半透過膜之圖案對應之遮光膜圖案3a(參照圖3C)。

其次，將如上所述般形成之遮光膜圖案3a作為光罩，藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻，於光半透過膜2形成光半透過膜圖案2a(參照圖3D)。再

者，於該光半透過膜2之蝕刻步驟中，去除露出於表面之硬質光罩膜圖案4a。

其次，於上述遮光膜圖案3a上之整個面塗佈光阻膜，藉由特定之曝光、顯影處理而形成與形成於遮光膜之遮光圖案(例如遮光帶圖案)對應之光阻圖案(未圖示)。接著，將該光阻圖案作為光罩，藉由使用氯氣與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻，於光半透過膜圖案2a上形成特定之遮光圖案3b。最後去除殘留之光阻圖案，藉此，形成轉印用光罩(例如半色調式相位偏移光罩)30(參照圖3E)。

根據上述說明亦明確，藉由使用本發明之第1實施形態之光罩基底10或者第2實施形態之光罩基底20並根據上述製造步驟製造轉印用光罩，從而，可獲得即便為微細圖案亦能以較高之圖案精度形成之轉印用光罩。即，根據本發明之實施形態之光罩基底10或者光罩基底20，遮光膜3之上層33之鉻之含量較多(富鉻)，且氧之含量較少，故而蝕刻速率較慢，該上層33之圖案之側蝕較少。因此，可形成具有大致準確地轉印有形成於光阻膜或硬質光罩膜4之轉印圖案形狀之上層33之遮光膜3的圖案，因此亦可藉由將該遮光膜圖案作為光罩而將光半透過膜2圖案化，於光半透過膜2形成圖案精度優異之轉印圖案。

如以上內容，即便形成微細之圖案，亦可無遮光膜圖案之崩塌等不良而以較高之圖案精度形成光半透過膜2之圖案，從而獲得以較高之圖案精度形成有微細圖案之轉印用光罩。

又，根據包含如下步驟之半導體裝置之製造方法，可獲得圖案精度優異之高品質之半導體裝置，該步驟係指：使用藉由上述本發明之轉印用光罩之製造方法製造之、以較高的圖案精度形成有上述微細圖案之轉印用

光罩，藉由微影法而於半導體基板上圖案轉印該轉印用光罩之轉印圖案。

[實施例]

以下，根據實施例，具體地對本發明進行說明。

(實施例1)

本實施例係關於使用於將波長為193 nm之ArF準分子雷射用作曝光之光之半色調式相位偏移光罩的製造中的光罩基底者，且係與上述第1實施形態對應之實施例。

本實施例中使用之光罩基底係如圖1所示之、於透光性基板(玻璃基板)1上依序積層有光半透過膜2、二層積層構造之遮光膜3、硬質光罩膜4之構造者。該光罩基底係按照以下方式製作。

作為玻璃基板，準備合成石英基板(大小約為152 mm×152 mm×厚度6.35 mm)。

其次，於單片式DC(Direct Current，直流)濺鍍裝置內，設置上述合成石英基板，使用鉬(Mo)與矽(Si)之混合燒結靶材(Mo：Si=12原子%：88原子%)，將氬(Ar)、氮(N₂)與氦(He)之混合氣體(流量比為Ar：N₂：He=8：72：100，壓力=0.2 Pa)作為濺鍍氣體，藉由反應性濺鍍(DC濺鍍)而於合成石英基板上以69 nm之厚度形成包含鉬、矽及氮之MoSiN光半透過膜(相位偏移膜)。所形成之MoSiN膜之組成為Mo：Si：N=4.1：35.6：60.3(原子%比)。該組成係藉由XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy，X射線光電子光譜法)而測定。

其次，自濺鍍裝置取出基板，對上述合成石英基板上之光半透過膜，於大氣中進行加熱處理。該加熱處理係於450℃下進行30分鐘。使用相位偏移量測定裝置，對該加熱處理後之光半透過膜測定ArF準分子雷射

之波長(193 nm)下之透過率及相位偏移量，結果透過率為6.44%，相位偏移量為174.3度。

其次，再次將成膜有上述光半透過膜之基板投入至濺鍍裝置內，於上述光半透過膜上形成包含CrOCN膜之底層、及包含CrN膜之上層之積層構造之遮光膜。具體而言，使用包含鉻之靶材，於氬(Ar)、二氧化碳(CO₂)、氮(N₂)、與氦(He)之混合氣體環境(流量比為Ar：CO₂：N₂：He＝20：24：22：30，壓力為0.3 Pa)中進行反應性濺鍍，藉此，於上述光半透過膜上形成厚度為47 nm之包含CrOCN膜之遮光膜底層。繼而，同樣地使用鉻靶材，於氬(Ar)與氮(N₂)之混合氣體環境(流量比為Ar：N₂＝25：5，壓力為0.3 Pa)中進行反應性濺鍍，藉此，於上述底層上形成厚度為5 nm之包含CrN膜之遮光膜上層。

所形成之遮光膜底層之CrOCN膜之組成為Cr：O：C：N＝49.2：23.8：13.0：14.0(原子%比)，遮光膜上層之CrN膜之組成為Cr：N＝76.2：23.8(原子%比)。該等組成係藉由XPS而測定。

其次，於上述遮光膜上，形成包含SiON膜之硬質光罩膜。具體而言，使用矽之靶材，於氬(Ar)、一氧化氮(NO)、與氦(He)之混合氣體環境(流量比為Ar：NO：He＝8：29：32，壓力為0.3 Pa)中進行反應性濺鍍，藉此，於上述遮光膜上形成厚度為15 nm之包含SiON膜之硬質光罩膜。所形成之SiON膜之組成為Si：O：N＝37：44：19(原子%比)。該組成係藉由XPS而測定。

上述光半透過膜及遮光膜之積層膜之光學濃度係於ArF準分子雷射之波長(193 nm)下為3.0以上(透過率為0.1%以下)。又，波長880 nm(使用於搭載於曝光裝置之基板之定位的波長)下之透過率為50%以下。

以此方式製作本實施例之光罩基底。

其次，使用該光罩基底，根據上述圖3所示之製造步驟，製造半色調式相位偏移光罩。再者，以下之符號係與圖1及圖3中之符號對應。

首先，對上述光罩基底10之上表面進行HMDS處理，藉由旋轉塗佈法塗佈電子束繪圖用化學增幅型光阻(Fuji Film Electronic Materials公司製造之PRL009)，進行特定之烘烤處理，從而形成膜厚為150 nm之光阻膜。

其次，使用電子束繪圖機，對上述光阻膜描繪特定之元件圖案(與應形成於光半透過膜2(相位偏移層)之相位偏移圖案對應之圖案，且包含線與間隙)，之後對光阻膜進行顯影而形成光阻圖案5(參照圖3A)。

其次，將上述光阻圖案5作為光罩，進行硬質光罩膜4之乾式蝕刻，從而形成硬質光罩膜圖案4a(參照圖3B)。作為乾式蝕刻氣體，使用氟系氣體(SF_6)。

於去除上述光阻圖案5後，將上述硬質光罩膜圖案4a作為光罩，連續地對包含上層及底層之積層膜之遮光膜3進行乾式蝕刻，從而形成遮光膜圖案3a(參照圖3C)。作為乾式蝕刻氣體，使用 Cl_2 與 O_2 之混合氣體(Cl_2 ： $\text{O}_2=8:1$ (流量比))。再者，遮光膜3之蝕刻速率係上層為2.9 Å/秒，底層為5.1 Å/秒。

繼而，將上述遮光膜圖案3a作為光罩而對光半透過膜2進行乾式蝕刻，從而形成光半透過膜圖案2a(相位偏移膜圖案)(參照圖3D)。作為乾式蝕刻氣體，使用氟系氣體(SF_6)。再者，於該光半透過膜2之蝕刻步驟中，去除露出於表面之硬質光罩膜圖案4a。

其次，藉由旋轉塗佈法，再次於上述圖3D之狀態之基板上之整個面

形成上述光阻膜，使用電子束繪圖機描繪特定之元件圖案(例如與遮光帶圖案對應之圖案)，之後進行顯影而形成特定之光阻圖案。繼而，將該光阻圖案作為光罩而對露出之遮光膜圖案3a進行蝕刻，藉此，例如去除轉印圖案形成區域內之遮光膜圖案3a，於轉印圖案形成區域之周邊部形成遮光帶圖案3b。作為該情形時之乾式蝕刻氣體，使用 Cl_2 與 O_2 之混合氣體($\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 8 : 1$ (流量比))。

最後，去除殘留之光阻圖案，製作半色調式相位偏移光罩30(參照圖3E)。

[遮光膜圖案之評估]

確認上述光半透過膜2之蝕刻步驟(圖3D之步驟)結束後之遮光膜圖案之剖面形狀，結果為如圖4所示之剖面形狀。即，遮光膜之上層側壁係根據硬質光罩膜之圖案而略微受到侵蝕，但獲得由硬質光罩膜圖案劃定之形狀，精度良好地轉印有硬質光罩膜圖案。再者，硬質光罩膜圖案4a於該時點被去除，故而於圖4中以虛線表示該情形前之狀態。

又，自200 nm以10 nm為單位使形成於上述光阻膜之線與間隙圖案之線寬減少而確認遮光膜圖案之形成狀態，結果可形成寬度為50 nm為止之圖案。

[光半透過膜圖案之評估]

對藉由將上述遮光膜圖案作為光罩之乾式蝕刻而形成之光半透過膜圖案進行評估，結果根據圖4亦可明確，可形成獲得由遮光膜上層圖案劃定之形狀且CD(Critical Dimension，臨界尺寸)特性優異之光半透過膜圖案。即，可獲得即便為微細圖案，與硬質光罩膜圖案之尺寸之背離亦較少之圖案精度優異的轉印圖案。

(實施例2)

本實施例係關於使用於將波長為193 nm之ArF準分子雷射用作曝光之光之半色調式相位偏移光罩的製造中的光罩基底者，且係與上述第2實施形態對應之實施例。

本實施例中使用之光罩基底係如圖2所示之、於透光性基板(玻璃基板)1上依序積層有光半透過膜2、三層積層構造之遮光膜3、硬質光罩膜4之構造者。該光罩基底係按照以下方式製作。

作為玻璃基板，準備合成石英基板(大小約為152 mm×152 mm×厚度6.35 mm)。

其次，於單片式DC濺鍍裝置內，設置上述合成石英基板，使用鉬(Mo)與矽(Si)之混合燒結靶材(Mo：Si = 12原子%：88原子%)，將氬(Ar)、氮(N₂)、與氦(He)之混合氣體(流量比為Ar：N₂：He = 8：72：100，壓力=0.2 Pa)作為濺鍍氣體，藉由反應性濺鍍(DC濺鍍)而於合成石英基板上以69 nm之厚度形成包含鉬、矽及氮之MoSiN光半透過膜(相位偏移膜)。所形成之MoSiN膜之組成為Mo：Si：N=4.1：35.6：60.3(原子%比)。該組成係藉由XPS而測定。

其次，自濺鍍裝置取出基板，對上述合成石英基板上之光半透過膜，於大氣中進行加熱處理。該加熱處理係於450℃下進行30分鐘。使用相位偏移量測定裝置，對該加熱處理後之光半透過膜測定ArF準分子雷射之波長(193 nm)下之透過率及相位偏移量，結果透過率為6.44%，相位偏移量為174.3度。

其次，再次將成膜有上述光半透過膜之基板投入至濺鍍裝置內，於上述光半透過膜上形成包含CrOCN膜之底層(最底層)、包含CrOCN膜之

中間層、包含CrN膜之上層之積層構造之遮光膜。具體而言，使用包含鉻之靶材，於氬(Ar)、二氧化碳(CO₂)、氮(N₂)、與氦(He)之混合氣體環境(流量比為Ar：CO₂：N₂：He=20：24：22：30、壓力為0.3 Pa)中進行反應性濺鍍，藉此，於上述光半透過膜上形成厚度為15 nm之包含CrOCN膜之遮光膜底層。繼而，同樣地使用鉻靶材，於氬(Ar)、二氧化碳(CO₂)、氮(N₂)、與氦(He)之混合氣體環境(流量比為Ar：CO₂：N₂：He=20：25：13：30，壓力為0.3 Pa)中進行反應性濺鍍，藉此，於上述底層上形成厚度為27 nm之包含CrOCN膜之遮光膜中間層，繼而，同樣地使用鉻靶材，於氬(Ar)與氮(N₂)之混合氣體環境(流量比為Ar：N₂=25：5，壓力為0.3 Pa)中進行反應性濺鍍，藉此，於上述中間層上形成厚度為3.7 nm之包含CrN膜之遮光膜上層。

所形成之遮光膜底層之CrOCN膜之組成為Cr：O：C：N=49.2：23.8：13.0：14.0(原子%比)。又，遮光膜中間層之CrOCN膜之組成為Cr：O：C：N=55.2：22：11.6：11.1(原子%比)，遮光膜上層之CrN膜之組成為Cr：N=76.2：23.8(原子%比)。該等組成係藉由XPS而測定。

其次，於上述遮光膜上，形成包含SiON膜之硬質光罩膜。具體而言，使用矽之靶材，於氬(Ar)、一氧化氮(NO)、與氦(He)之混合氣體環境(流量比為Ar：NO：He=8：29：32，壓力為0.3 Pa)中進行反應性濺鍍，藉此，於上述遮光膜上形成厚度為15 nm之包含SiON膜之硬質光罩膜。所形成之SiON膜之組成為Si：O：N=37：44：19(原子%比)。該組成係藉由XPS而測定。

上述光半透過膜與遮光膜之積層膜之光學濃度係於ArF準分子雷射之波長(193 nm)下為3.0以上(透過率為0.1%以下)。又，波長880 nm(使用於

搭載於曝光裝置之基板之定位的波長)下之透過率為50%以下。

以此方式製作本實施例之光罩基底20。

其次，使用該光罩基底並根據上述圖3A～圖3E所示之製造步驟製造半色調式相位偏移光罩。再者，以下之符號係與圖2及圖3A～圖3E中之符號對應。

首先，對上述光罩基底20之上表面進行HMDS處理，藉由旋轉塗佈法而塗佈電子束繪圖用化學增幅型光阻(Fuji Film Electronic Materials公司製造之PRL009)，進行特定之烘烤處理，從而形成膜厚為150 nm之光阻膜。

其次，使用電子束繪圖機，對上述光阻膜描繪特定之元件圖案(與應形成於光半透過膜2(相位偏移層)之相位偏移圖案對應之圖案，且包含線與間隙)後，對光阻膜進行顯影而形成光阻圖案5(參照圖3A)。

其次，將上述光阻圖案5作為光罩而對硬質光罩膜4進行乾式蝕刻，從而形成硬質光罩膜圖案4a(參照圖3B)。作為乾式蝕刻氣體，使用氟系氣體(SF₆)。

於去除上述光阻圖案5後，將上述硬質光罩膜圖案4a作為光罩，連續地對包含上層、中間層及底層之積層膜之遮光膜3進行乾式蝕刻，從而形成遮光膜圖案3a(參照圖3C)。作為乾式蝕刻氣體，使用Cl₂與O₂之混合氣體(Cl₂：O₂=8：1(流量比))。再者，遮光膜3之蝕刻速率係上層為2.9 Å/秒，中間層為5.1 Å/秒，底層為9.1 Å/秒。

繼而，將上述遮光膜圖案3a作為光罩而對光半透過膜2進行乾式蝕刻，從而形成光半透過膜圖案2a(相位偏移膜圖案)(參照圖3D)。作為乾式蝕刻氣體，使用氟系氣體(SF₆)。再者，於該光半透過膜2之蝕刻步驟中，

去除露出於表面之硬質光罩膜圖案4a。

其次，藉由旋轉塗佈法，再次於上述圖3D之狀態之基板上之整個面形成上述光阻膜，使用電子束繪圖機描繪特定之元件圖案(例如與遮光帶圖案對應之圖案)，之後進行顯影而形成特定之光阻圖案。繼而，將該光阻圖案作為光罩而對露出之遮光膜圖案3a進行蝕刻，藉此，例如去除轉印圖案形成區域內之遮光膜圖案3a，於轉印圖案形成區域之周邊部形成遮光帶圖案3b。作為該情形時之乾式蝕刻氣體，使用 Cl_2 與 O_2 之混合氣體($\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 8 : 1$ (流量比))。

最後，去除殘留之光阻圖案，製作半色調式相位偏移光罩20(參照圖3E)。

[遮光膜圖案之評估]

確認上述光半透過膜2之蝕刻步驟(圖3D之步驟)結束後之遮光膜圖案之剖面形狀，結果為如圖5所示之剖面形狀。即，遮光膜之上層側壁係根據硬質光罩膜之圖案而略微受到侵蝕(少於實施例1)，但可大致準確地獲得由硬質光罩膜圖案劃定之形狀，精度良好地轉印有硬質光罩膜圖案。其原因在於，底層之蝕刻速率較快，但其上方之中間層之蝕刻速率較慢，故而結果可有效地抑制利用蝕刻氣體之圖案側壁之侵蝕。遮光膜圖案之剖面形狀較實施例1良好。再者，硬質光罩膜圖案4a於該時點被去除，故而於圖5中以虛線表示該情形前之狀態。

又，自200 nm以10 nm為單位使形成於上述光阻膜之線與間隙圖案之線寬減少而確認遮光膜圖案之形成狀態，結果可形成寬度為40 nm為止之圖案。

[光半透過膜圖案之評估]

對藉由將上述遮光膜圖案作為光罩之乾式蝕刻而形成之光半透過膜圖案進行評估，結果根據圖5亦可明確，可形成獲得由遮光膜上層圖案劃定之形狀且CD特性優異之光半透過膜圖案。即，可形成即便為微細圖案，與硬質光罩膜圖案之尺寸之背離亦較少之圖案精度優異的轉印圖案。

(比較例)

製作光半透過膜及硬質光罩膜為與實施例1相同之膜，僅遮光膜之構成不同之光罩基底。即，本比較例之遮光膜為單層構造之遮光膜，且為呈與實施例1之遮光膜之底層之組成相同的組成、光學濃度為3.0以上、膜厚為100 nm之薄膜。

使用該比較例之光罩基底，利用與實施例1相同之方法製作半色調式相位偏移光罩。

[遮光膜圖案之評估]

確認遮光膜3之圖案化步驟(圖3C之步驟)結束後之遮光膜圖案之剖面形狀，結果為如圖6所示之剖面形狀。即，遮光膜呈於圖案之壁面因蝕刻之侵蝕而大幅凹陷之形狀。又，呈線寬變得細於硬質光罩膜之圖案，與硬質光罩膜圖案之尺寸之背離較大之傾向。

又，與實施例1相同地，自200 nm以10 nm為單位使形成於上述光阻膜之線與間隙圖案之線寬減少而確認遮光膜圖案之形成狀態，結果於80 nm寬時發生遮光膜圖案之崩塌。

因此，即便欲使用本比較例之光罩基底，形成例如線與間隙為80 nm以下之微細圖案，亦會發生遮光膜圖案之崩塌，從而成為最終之轉印圖案之光半透過膜之圖案化較為困難。

以上，對本發明之實施形態及實施例進行了說明，但該實施形態及

實施例僅為例示，而並不限定專利申請範圍。於專利申請範圍中所記載之技術中，包含對以上所例示之具體例進行各種變化、變更所得者。

本申請係以2014年3月30日申請之日本專利申請第2014-070686號之優先權為基礎而主張其利益者，該揭示係以參考文獻之形式全部引用於本文中。

【符號說明】

- 1 透光性基板
- 2 光半透過膜
- 2a 光半透過膜圖案
- 3 遮光膜
- 3a 遮光膜圖案
- 3b 遮光帶圖案
- 4 硬質光罩膜
- 4a 硬質光罩膜圖案
- 5 光阻圖案
- 10 光罩基底
- 20 光罩基底
- 30 轉印用光罩
- 31 遮光膜之底層(最底層)
- 32 遮光膜之中間層
- 33 遮光膜之上層

I673564

【發明摘要】

【中文發明名稱】

光罩基底、轉印用光罩之製造方法及半導體裝置之製造方法

【英文發明名稱】

MASK BLANK, METHOD OF MANUFACTURING A TRANSFER MASK AND METHOD OF MANUFACTURING A SEMICONDUCTOR DEVICE

【中文】

本發明係一種於透光性基板上依序積層有光半透過膜、遮光膜、及硬質光罩膜之光罩基底。光半透過膜含有矽，硬質光罩膜含有矽及鉭中之任一者或兩者。遮光膜呈底層及上層之積層構造且含有鉻。上層之鉻之含量為65原子%以上，且氧之含量未達20原子%，底層之鉻之含量未達60原子%，且氧之含量為20原子%以上。

【英文】

A mask blank has a light semi-transmitting film, a light shielding film, and a hard mask film which are successively formed on a transparent substrate. The light semi-transmitting film contains at least silicon. The hard mask film contains one or both of silicon and tantalum. The light shielding film contains chromium and has a laminate structure of a lower layer and an upper layer. In the upper layer, the chromium content is 65 atomic% or more and the oxygen content is less than 20 atomic%. In the lower layer, the chromium content is less than 60 atomic% and the oxygen content is 20 atomic% or

more.

【指定代表圖】

圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1 透光性基板
- 2 光半透過膜
- 3 遮光膜
- 4 硬質光罩膜
- 10 光罩基底
- 31 遮光膜之底層(最底層)
- 33 遮光膜之上層

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種光罩基底，其特徵在於，其係具有於透光性基板上依序積層有光半透過膜、遮光膜之構造者，且

上述光半透過膜至少含有矽，

上述遮光膜係包含自上述光半透過膜側依序積層底層及上層之構造，且至少含有鉻，

上述上層之上述鉻之含量為65原子%以上，且氧之含量未達20原子%，

上述底層之上述鉻之含量未達60原子%，且氧之含量為20原子%以上，

上述上層之厚度為1.5 nm以上且8 nm以下，且

上述光半透過膜與上述遮光膜之積層構造相對於800～900 nm之波長區域之至少一部分的波長之光之透過率為50%以下。

【第2項】

如請求項1之光罩基底，其中上述底層之上述鉻之含量為40原子%以上且未達60原子%。

【第3項】

如請求項1或2之光罩基底，其中上述底層之上述氧之含量為20原子%以上且30原子%以下。

【第4項】

如請求項1或2之光罩基底，其中上述遮光膜之厚度為35 nm以上且55 nm以下。

【第5項】

如請求項1或2之光罩基底，其中上述底層具有相對於遮光膜之厚度為70%以上且97%以下之厚度。

【第6項】

如請求項1或2之光罩基底，其中上述底層含有碳，上述上層不含有碳。

【第7項】

如請求項1或2之光罩基底，其中上述底層包含自上述光半透過膜側依序積層有最底層及中間層之構造。

【第8項】

如請求項7之光罩基底，其中上述中間層係鉻含量少於上述上層且多於上述最底層。

【第9項】

如請求項7之光罩基底，其中上述中間層之厚度為3 nm以上且50 nm以下。

【第10項】

如請求項7之光罩基底，其中上述最底層之厚度為10 nm以上且50 nm以下。

【第11項】

如請求項1或2之光罩基底，其中上述光半透過膜含有矽及氮。

【第12項】

如請求項1或2之光罩基底，其中上述光半透過膜與上述遮光膜之積層構造相對於ArF準分子雷射光(波長為193 nm)之透過率為0.2%以下。

【第13項】

一種轉印用光罩之製造方法，其特徵在於使用如請求項1至12中任一項之光罩基底，且具有如下步驟：

藉由使用氯氣與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻，於上述遮光膜形成光半透過膜之圖案；

將形成有上述光半透過膜之圖案之遮光膜作為光罩，藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻，於上述光半透過膜形成光半透過膜之圖案；及

將形成於上述遮光膜上之具有遮光圖案之光阻膜作為光罩，藉由使用氯氣與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻，於上述遮光膜形成遮光圖案。

【第14項】

一種半導體裝置之製造方法，其特徵在於包含如下步驟：使用藉由如請求項13之轉印用光罩之製造方法製造之轉印用光罩，藉由微影法於半導體基板上圖案轉印上述轉印用光罩之轉印圖案。