



(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 I474103 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：101132520 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 06 日

(51)Int. Cl. : **G03F1/26 (2012.01)** **G03F1/38 (2012.01)**
G03F1/50 (2012.01)

(30)優先權：2011/09/07 日本 2011-195049

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
 日本

(72)發明人：稻月判臣 INAZUKI, YUKIO (JP)；五十嵐慎一 IGARASHI, SHINICHI (JP)；西川
 和宏 NISHIKAWA, KAZUHIRO (JP)；吉川博樹 YOSHIKAWA, HIROKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW	525037	TW	201109836A
TW	201126641A	US	2010/0261099A1
US	2011/0008717A1		

審查人員：吳彥華

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：5 共 46 頁

(54)名稱

空白光罩、光罩及其製造方法

PHOTOMASK BLANK, PHOTOMASK, AND MAKING METHOD

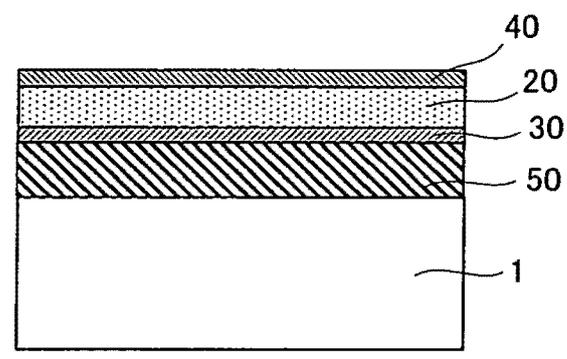
(57)摘要

本發明的解決手段在於一種空白光罩，其係具有透明基板、設置在透明基板上之由過渡金屬矽化合物材料所成之光學膜、與將光學膜精密加工用之硬遮罩膜的空白光罩，其中硬遮罩膜係由鉻系材料所成之多層膜，多層膜具有：與光學膜連接設置，由含有 20~60 原子%的氧之鉻系材料所構成，厚度 0.5nm 以上且未達 5.0nm 的第 1 層，及連接設置於第 1 層，含有 50 原子%以上的鉻，由比第 1 層含氧量低的鉻系材料所成的第 2 層，硬遮罩膜之全體的厚度為 2.0nm 以上且未達 10nm。

本發明的效果為可提高硬遮罩膜對氟系乾蝕刻之蝕刻耐性，即使使用更薄的硬遮罩膜時，藉由硬遮罩圖型加工的由過渡金屬矽化合物材料所成之光學膜之高精度加工也成為可能。

In a photomask blank comprising a transparent substrate, an optical film of material containing a transition metal and silicon, and a hard mask film, the hard mask film is a multilayer film including a first layer of a chromium-based material containing 20-60 atom% of oxygen and a second layer of a chromium-based material containing at least 50 atom% of chromium and less than 20 atom% of oxygen. The hard mask film having a thickness of 2.0 nm to less than 10 nm is resistant to fluorine dry etching.

圖 3



- 1 . . . 透明基板
- 20 . . . 第 2 層(鉻系材料層)
- 30 . . . 第 1 層(鉻系材料層)
- 40 . . . 第 3 層(鉻系材料層)
- 50 . . . 光學膜

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

公告本

※申請案號：101132520

G03F 1/26 (2012.01)

※申請日：101年09月06日

※IPC分類：G03F 1/38 (2012.01)

G03F 1/50 (2012.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

空白光罩、光罩及其製造方法

Photomask blank, photomask, and making method

二、中文發明摘要：

本發明的解決手段在於一種空白光罩，其係具有透明基板、設置在透明基板上之由過渡金屬矽化合物材料所成之光學膜、與將光學膜精密加工用之硬遮罩膜的空白光罩，其中硬遮罩膜係由鉻系材料所成之多層膜，多層膜具有：與光學膜連接設置，由含有 20~60 原子%的氧之鉻系材料所構成，厚度 0.5nm 以上且未達 5.0nm 的第 1 層，及連接設置於第 1 層，含有 50 原子%以上的鉻，由比第 1 層含氧量低的鉻系材料所成的第 2 層，硬遮罩膜之全體的厚度為 2.0nm 以上且未達 10nm。

本發明的效果為可提高硬遮罩膜對氟系乾蝕刻之蝕刻耐性，即使使用更薄的硬遮罩膜時，藉由硬遮罩圖型加工的由過渡金屬矽化合物材料所成之光學膜之高精度加工也成為可能。

三、英文發明摘要：

In a photomask blank comprising a transparent substrate, an optical film of material containing a transition metal and silicon, and a hard mask film, the hard mask film is a multilayer film including a first layer of a chromium-based material containing 20-60 atom% of oxygen and a second layer of a chromium-based material containing at least 50 atom% of chromium and less than 20 atom% of oxygen. The hard mask film having a thickness of 2.0 nm to less than 10 nm is resistant to fluorine dry etching.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1：透明基板

20：第2層(鉻系材料層)

30：第1層(鉻系材料層)

40：第3層(鉻系材料層)

50：光學膜

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】

本發明關於成爲半導體積體電路、CCD（電荷耦合元件）、LCD（液晶顯示元件）用彩色濾光片、磁頭等的微細加工中所用之光罩的素材之空白光罩、光罩及其製造方法。

【先前技術】

近年來，於半導體加工中，尤其隨著大型積體電路的高積體化，電路圖型之微細化愈加需要，對於構成電路的配線圖型之細線化、構成品胞的層間之配線用的接觸孔圖型之微細化技術之要求，愈來愈升高。因此，於形成此等配線圖型或接觸孔圖型的光微影術中所用之寫入電路圖型的光罩之製造中，隨著前述微細化，要求可更微細且正確地寫入電路圖型之技術。

爲了在光罩基板上形成更高精度的光罩圖型，首先必須在空白光罩上形成高精度的光阻圖型。實際加工半導體基板時之光微影術，爲了進行縮小投影，光罩圖型係實際需要的圖型尺寸之4倍左右的大小，並不是說這樣子精度會變寬鬆，倒是對於底版的光罩，要求比曝光後的圖型精度所要求者還高的精度。

再者，於已經現在施行的微影術中，所要描畫的電路圖型係成爲頗低於所使用的光之波長的尺寸，若使用電路的形狀直接成爲4倍之光罩圖型，則在進行實際的光微影

術時，由於所發生的光之干涉等影響，在光阻膜上不轉印與光罩圖型一樣之形狀。因此，爲了減少此等的影響，亦有發生必須將光罩圖型加工成比實際的電路圖型複雜形狀（採用所謂 OPC：Optical Proximity Correction（光學近接效果修正））等的形狀等之情況。因此，即使於得到光罩圖型用的微影技術中，現在也要求更高精度的加工方法。關於微影術性能，有以極限解析度來表現，但作爲此解析極限，在光罩加工步驟的微影技術中要求與使用光罩的半導體加工步驟所使用的光微影術中所必要的解析極限同等程度，或其以上的極限解析精度。

於光罩圖型之形成中，通常在透明基板上具有如遮光膜或相移膜之光學膜的空白光罩上形成光阻膜，進行藉由電子線的圖型之描畫，經過顯像而得到光阻圖型，而且以所得之光阻圖型作爲蝕刻遮罩，蝕刻光學膜，加工成光學膜圖型，但將光學膜圖型微細化時，若欲與微細化前同樣地維持光阻膜的厚度而加工，則膜厚相對於圖型之比，即所謂的縱橫比係變大，光阻圖型的形狀劣化，圖型轉印會不順利地進行，或視情況會發生光阻圖型倒塌或剝落。因此，隨著微細化，有必要將光阻的膜厚減薄。然而，將光阻的膜厚減薄時，於光學膜的乾蝕刻中光阻圖型受到損傷，發生所轉印的圖型之尺寸精度降低之問題。

作爲使用更薄膜的光阻膜來製作高精度的光罩之方法，有除了遮光膜或半色調相移膜等的光學膜，在光阻膜與光學膜之間設置硬遮罩膜作爲加工輔助膜，一旦將光阻

圖型轉印至硬遮罩膜，使用所得之硬遮罩圖型，進行光學膜的乾蝕刻之方法。特別地，作為形成更微細的圖型用之使用例，可舉出日本特開 2007-241060 號公報（專利文獻 1）中揭示之方法，此處有揭示為了確立更微細的光微影技術，作為高精度加工用，採用更薄膜且可將 ArF 準分子雷射光遮光之由過渡金屬矽化合物材料所成之遮光膜，更且藉由在其加工中使用鉻系材料膜作為硬遮罩膜，而可實現更高精度的加工。又，於日本特開 2010-237499 號公報（專利文獻 2）中，嘗試在與日本特開 2007-241060 號公報（專利文獻 1）同樣的構成之光罩中，使硬遮罩膜成為多層，緩和設置硬遮罩膜時所發生的應力，防止光罩的製造過程中的加工精度降低。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本特開 2007-241060 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2010-237499 號公報

[專利文獻 3] 日本特開平 7-140635 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

使用 ArF 準分子雷射光的光微影術，係藉由液浸法、雙重圖型化法等之導入，在作為半導體加工製程基準的 32nm 節點（node）為止，確實地被延長壽命，亦無法否定在更微細構造中的使用可能性。得到如此微細圖型用的

光罩，容許誤差當然變小，必須更高精度的圖型加工。另一方面，爲了形成更微細的圖型，必須將光阻的膜厚減薄，使用硬遮罩膜的光罩加工技術係變成更有用，同時其改良亦需要。

例如，提高藉由光阻圖型來加工硬遮罩膜本身時的加工精度者係重要的檢討課題之一。如日本特開 2007-241060 號公報（專利文獻 1）中所示，當鉻系材料膜變厚時，若進行常見方法之藉由含氧的氟氣所致的乾蝕刻加工，則有顯示側邊蝕刻之傾向，而且有發生圖型的粗密依賴性所致的加工誤差。因此，鉻系材料的硬遮罩膜之厚度係愈薄者愈可能高精度的加工，於日本特開 2007-241060 號公報（專利文獻 1）或日本特開 2010-237499 號公報（專利文獻 2）中，揭示厚度 10nm 的氮化鉻膜之使用。

然而，如於製造爲了加工 32nm 節點的光阻圖型而使用的光罩中，所欲形成的光阻圖型若變成含有更微細的圖型，則進行硬遮罩膜的加工之光阻膜亦不得不使用厚度低於 100nm 者。因此，硬遮罩膜亦同樣地要求使用厚度比 10nm 還薄者進行加工。

本發明係鑒於前述問題而完成者，目的在於提供使用更薄的鉻系材料之硬遮罩膜，在加工由過渡金屬矽化合物材料所成的光學膜之微細圖型時，具有可更高精度的加工之新穎硬遮罩膜之空白光罩，由此空白光罩所製造之光罩，及光罩之製造方法。

[解決問題的手段]

本發明者們係在將硬遮罩膜予以薄膜化時，檢討硬遮罩膜對氟系乾蝕刻的蝕刻耐性。而且，檢討以硬遮罩膜作為多層構成時的蝕刻耐性，結果發現：於硬遮罩膜之連接於由過渡金屬矽化合物材料所成的被加工膜之側，當設有含有氧的鉻系材料層，具體地與在硬遮罩膜設置為了賦予對氟系乾蝕刻的高蝕刻耐性而設置之層相比為含氧量高之層時，對氟系乾蝕刻的耐性係優勢地升高。

而且，本發明者們為了解決前述問題，重複專心致力的檢討，結果發現一種空白光罩，其係具有透明基板、設置在該透明基板上之由過渡金屬矽化合物材料所成之光學膜、與將光學膜精密加工用之硬遮罩膜的空白光罩，其中硬遮罩膜為由鉻系材料所成的多層膜，以含有與光學膜連接設置，由含有 20~60 原子%的氧之鉻系材料所構成，厚度 0.5nm 以上且未達 5.0nm 的第 1 層，及連接設置於第 1 層，含有 50 原子%以上的鉻，由比第 1 層含氧量低的鉻系材料所成的第 2 層之方式來構成該多層膜，藉由使硬遮罩膜的全體厚度成為 2.0nm 以上且未達 10nm，使用由鉻系材料所成之更薄的硬遮罩膜，於加工由過渡金屬矽化合物材料所成的被加工膜之光學膜的微細圖型時，可在不降低精度下進行加工，終於完成本發明。

因此，本發明提供以下的空白光罩、光罩及其製造方法。

申請專利範圍第 1 項：

一種空白光罩，其係具有透明基板、設置在該透明基板上之由過渡金屬矽化合物材料所成之光學膜、與將光學膜精密加工用之硬遮罩膜的空白光罩，其特徵為：前述硬遮罩膜係由鉻系材料所成之多層膜，前述多層膜具有：與前述光學膜連接設置，由含有 20~60 原子%的氧之鉻系材料所構成，厚度 0.5nm 以上且未達 5.0nm 的第 1 層，及連接設置於前述第 1 層，含有 50 原子%以上的鉻，由比第 1 層含氧量低的鉻系材料所成的第 2 層；前述硬遮罩膜之全體的厚度為 2.0nm 以上且未達 10nm。

申請專利範圍 2：

如申請專利範圍第 1 項之空白光罩，其中前述多層膜係由作為最下層的前述第 1 層、作為中間層的前述第 2 層、作為最表層的連接設置於前述第 2 層之比第 2 層含氧量高的第 3 層所構成。

申請專利範圍 3：

如申請專利範圍第 1 或 2 項之空白光罩，其中前述第 1 層的厚度為 0.5~3.0nm。

申請專利範圍 4：

如申請專利範圍 1 至 3 項中任一項記載之空白光罩，其中前述光學膜係遮光膜。

申請專利範圍 5：

如申請專利範圍 4 記載之空白光罩，其中前述遮光膜的厚度為 35~60nm。

申請專利範圍 6：

如申請專利範圍 1 至 5 項中任一項記載之空白光罩，其中前述過渡金屬係鉬。

申請專利範圍 7：

一種空白光罩，其係在如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項記載之空白光罩上設有厚度比 100nm 還薄的光阻膜。

申請專利範圍 8：

一種光罩，其特徵為由如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項記載之空白光罩所製造。

申請專利範圍 9：

一種光罩之製造方法，其係由如申請專利範圍第 7 項記載之空白光罩來製造光罩之方法，其特徵為包含：

前述光阻膜的圖型形成步驟、前述硬遮罩膜的圖型形成步驟、及前述光學膜的圖型形成步驟，

前述光阻膜的圖型形成步驟含有藉由電子線照射的圖型描畫處理，

前述硬遮罩膜的圖型形成步驟含有使用含氧的氟系氣體之氟系乾蝕刻處理，而且

前述光學膜的圖型形成步驟含有使用氟系氣體之氟系乾蝕刻處理。

[發明的效果]

藉由使用本發明的空白光罩，可提高硬遮罩膜對氟系乾蝕刻之蝕刻耐性，即使使用更薄的硬遮罩膜時，藉由硬

遮罩圖型加工的由過渡金屬矽化合物材料所成之光學膜之高精度加工也成爲可能。

又，藉由使硬遮罩膜成爲多層膜，在蝕刻硬遮罩膜時，即使將硬遮罩膜中之難以提高蝕刻速度的含氧量低之層的厚度減薄，也可維持硬遮罩機能，故可維持對於氟系乾蝕刻的硬遮罩機能，可降低硬遮罩膜之加工時對於光阻膜的負荷，藉由更薄膜的光阻膜，高精度的硬遮罩膜之加工係成爲可能。

再者，藉由使用本發明的空白光罩來對光罩進行加工，尤其可提高 32nm 節點以下之微影術所使用的光罩之加工後的可靠性。

【實施方式】

[實施發明的形態]

以下，更詳細說明本發明。

於進行空白光罩的加工時，利用具有兩種不同蝕刻特性之膜，使用一者當作進行另一者之蝕刻加工時的硬遮罩之加工技術，係在日本特開 2007-241060 號公報（專利文獻 1）中，揭示使用過渡金屬矽化合物材料作爲遮光膜，使用鉻系材料作爲硬遮罩。再者，日本特開 2007-241060 號公報（專利文獻 1）中，顯示單獨地如遮光膜所用之厚度的鉻系材料膜，若使用光阻圖型進行含有氧的氟系乾蝕刻，則圖型的粗密依賴性係強烈出現，加工精度會降低，而且揭示即使將鉻系材料膜作爲硬遮罩膜使用的場合中，

藉由使用比 30nm 薄之膜，也可高精度地加工硬遮罩膜及使用其之過渡金屬矽化合物材料所成之遮光膜。

另一方面，於日本特開 2007-241060 號公報（專利文獻 1）中，在加工 ArF 準分子雷射光中所用之光罩用的由過渡金屬矽化合物材料所成之遮光膜時，作為所用的硬遮罩膜之厚度的最底限度，有提案 2nm，顯示藉由 10nm 厚度的 CrN 膜可實現高精度的加工。又，依照日本特開 2010-237499 號公報（專利文獻 2），作為製造 45nm 節點的微影術中使用之光罩用的空白光罩，確認使用由厚度 10nm 的鉻系材料所造成的硬遮罩膜，即使其膜厚的一半成為對氟系乾蝕刻的蝕刻耐性降低之含有比較高濃度的氧之鉻系材料膜，也可作為硬遮罩膜使用。再者，日本特開 2010-237499 號公報（專利文獻 2）中，顯示全部膜厚中的一半為由氧濃度比較高的鉻系材料之厚度 10nm 的鉻系材料所成之硬遮罩膜，係以 100nm 左右的厚度之光阻膜可能加工。

然而，欲形成更微細且高精度的光罩圖型，尤其 32nm 節點以下所用的光罩圖型時，無法使用如以往所用之厚度的光阻膜，亦有不得不使用厚度未達 100nm 的光阻膜之情況。因此，於如此的情況下，作為硬遮罩膜，若不使用厚度比 10nm 還薄之鉻系材料膜，則有硬遮罩膜本身的加工精度降低之可能性。另一方面，僅將硬遮罩膜的厚度減薄時，預料硬遮罩膜本身之機能的對氟系乾蝕刻之蝕刻耐性會變不充分。

於本發明中，藉由減薄硬遮罩膜的厚度，確保更薄膜的光阻膜所致之硬遮罩膜的加工精度，而且開發出具有可對氟系乾蝕刻之高蝕刻耐性的維持之由鉻系材料所成之硬遮罩膜的空白光罩。

鉻含量更高的鉻系材料膜，雖然具有對氟系乾蝕刻的更高蝕刻耐性，但另一方面，於鉻含量更高的鉻系材料膜本身之圖型加工中，含有氧的氟系之乾蝕刻的蝕刻速度變慢，對光阻圖型的負荷變大，故有難以確保加工精度之傾向。另一方面，如後述地，於進行硬遮罩膜的加工之際，當在硬遮罩膜上直接將光阻膜成膜時，鉻系材料所成的硬遮罩膜之表面被氧化者，係因得到良好的光阻圖型形狀而較佳，而且於進行電子線的圖型照射之際，較佳為具有鉻含量高之層。以此等知識為基礎，將組合有含氧量不同的層之多層膜作為基礎，檢討能綜合地滿足前述複數之要求的硬遮罩膜之可能性。

作為嘗試之一環，於硬遮罩膜中，製作以 2 層、3 層等所構成的多層膜，使多層膜全體的厚度成一致，比較各自對於氟系乾蝕刻的蝕刻耐性。如此地，發現在硬遮罩膜中，與使用硬遮罩膜所加工的被加工膜之過渡金屬矽化合物材料的膜連接之層，即硬遮罩膜之最下層，當與含有氧的鉻系材料層相比，具體地與為了在硬遮罩膜賦予對氟系乾蝕刻之高蝕刻耐性而設置之層相比，成為含氧量高之層時，與沒有如此的最下層之情況比較下，對氟系乾蝕刻的蝕刻耐性係優勢地升高。

作為說明此等差異用的具體例，圖 1 (A) 中顯示使用與為了賦予對氟系乾蝕刻之高蝕刻耐性而設置之層相比最下層為含氧量高之層的硬遮罩膜之空白光罩之例，圖 1 (B) 中顯示最下層不是前述層之空白光罩之例。

於此等的情況中，皆在透明基板 1 上形成過渡金屬矽化合物材料膜 5。圖 1 (A) 中，於過渡金屬矽化合物材料膜 5 之上，形成鉻含量低、含有氧或含氧量高之鉻系材料層 3，在其上，作為為了賦予對氟系乾蝕刻之高蝕刻耐性而設置的層，形成鉻含量高、不含有氧或含氧量低之鉻系材料層 2，在其上形成鉻含量低、含有氧或含氧量高之鉻系材料層 3。另一方面，圖 1 (B) 中，於過渡金屬矽化合物材料膜 5 之上，作為為了賦予對氟系乾蝕刻之高蝕刻耐性而設置的層，將鉻含量高、不含有氧或含氧量低之鉻系材料層 2 直接形成在過渡金屬矽化合物材料膜 5 上，在其上形成鉻含量低、含有氧或含氧量高之鉻系材料層 3。

此時，兩者的鉻系材料層 2 係以相同的組成之鉻系材料所形成，厚度亦相等。又，兩者的鉻系材料層 3 係由相同組成的鉻系材料所形成，但圖 1 (A) 的鉻系材料層 3、3 之各自厚度係圖 1 (B) 的鉻系材料層 3 之厚度的二分之一，因此圖 1 (A) 之硬遮罩膜中的 3 層之鉻系材料層 3、2、3 的合計厚度係變成等於圖 1 (B) 之硬遮罩膜中的 2 層之鉻系材料層 2、3 的合計厚度。

於如此的鉻系材料之多層膜的硬遮罩膜中，在使硬遮罩膜全體的厚度成一致的複數之硬遮罩膜間，若比較對氟

系乾蝕刻的蝕刻速度，則如圖 1 (A) 所示之連接於過渡金屬矽化合物材料膜之層，與爲了賦予對氟系乾蝕刻之高蝕刻耐性而設置的層相比，成爲含氧量高之層的多層膜之硬遮罩膜，係在與如圖 1 (B) 所示之不具有如此的層之硬遮罩膜比較下，氟系乾蝕的蝕刻耐性升高。

此現象雖係然沒有特別的限定，但被認爲如以下的理由所造成。即，茲認爲因爲若在過渡金屬矽化合物材料之膜上將鉻系材料膜予以成膜，則雖然微量，但鉻原子與矽原子或過渡金屬原子係互相移動，鉻系材料之對氟系乾蝕刻的蝕刻耐性係比鉻系材料本來者還降低。此時，若在鉻系材料膜之與過渡金屬矽化合物材料膜連接的層中含有氧，則含有氧的層係作爲元素的移動阻礙層作用，抑制原子移動，抑制如前述的蝕刻耐性之降低。

本發明的空白光罩具有：石英基板等的透明基板、設置在該透明基板上之由過渡金屬矽化合物材料所成之光學膜、與將被加工膜的光學膜精密加工用之硬遮罩膜。

以下更詳細說明本發明中所使用之由鉻系材料所成的硬遮罩膜。

本發明中使用的硬遮罩膜，即在薄膜化時，也對氟系乾蝕刻顯示高的蝕刻耐性，對於硬遮罩膜全體的厚度未達 10nm，尤其未達 9.5nm 而使用之情況所設計者，尤佳爲在 6.0nm 以下，更佳爲在 4.0nm 以下之情況，特別有用地發揮機能。另一方面，硬遮罩膜全體的厚度，係對於由過渡金屬矽化合物材料所成的光學膜，可維持作爲硬遮罩之機

能的厚度，必須為 2.0nm 以上。

本發明中使用的硬遮罩膜，例如係如圖 2 及圖 3 中所示，形成在透明基板 1 上所形成的由過渡金屬矽化合物材料所成的光學膜 50 之上。此時，硬遮罩膜的多層膜之層構成，係如圖 2 中所示，可舉出與光學膜 50 連接設置，含有氧的鉻系材料層（第 1 層）30，與連接設置於第 1 層 30，由鉻含量比含有氧的鉻系材料層（第 1 層）30 還高、含氧量少之鉻系材料所成之層（第 2 層）20 的組合者。

又，作為本發明中使用的硬遮罩膜之特佳態樣，如圖 3 中所示，可舉出由作為最下層的第 1 層 30，作為中間層的第 2 層 20，作為最表層的連接設置於第 2 層 20 之比第 2 層 20 含氧量高的第 3 層 40 所成之多層膜所構成之硬遮罩膜。

若將此等多層膜與圖 1 (A) 對比，則第 1 層係對應於最下層之鉻含量低、含有氧或含氧量高之鉻系材料層 3，第 2 層係對應於為了對氟系乾蝕刻賦予高蝕刻耐性而設置之層，鉻含量高、不含有氧或含氧量低之鉻系材料層 2。

本發明中所用之硬遮罩膜的鉻系材料，係含有金屬元素的鉻作為主要構成材料者，當含有自氧、氮及碳中選出的輕元素作為構成成分時，可更含有含量為 5 莫耳%以下的微量成分之氫、氮等。

再者，於多層膜中，不僅為使可嚴密區別的層以複數組合者，亦包含組成在硬遮罩膜的厚度方向中具有傾斜而

漸漸變化之區域者，於此時蝕刻光罩膜中，具有前述第 1 層及第 2 層、或第 1 層、第 2 層及第 3 層之組成之區域，可以前述指定的配置存在。

本發明中使用的硬遮罩膜之第 1 層係含有 20~60 原子%的氧，較佳 30~60 原子%的氧之鉻系材料層。第 1 層亦可含有氮，當含有氮時，較佳為含有 40 原子%以下的氮，特佳為含有 5~30 原子%的氮。又，第 1 層亦可含有碳，當含有碳時，較佳為含有 10 原子%以下的碳，更佳為含有 5 原子%以下的碳。再者，第 1 層的鉻含量較佳為 80 原子%以下，尤佳為 70 原子%以下，更佳為 40~60 原子%。

為了藉由此第 1 層之含有氧的鉻系材料層來得到對氟系乾蝕刻的蝕刻耐性提高效果，從成膜時的成膜精度之問題來看，當過薄時，由於有無法在微小區域中確保必要的厚度之虞，第 1 層的最小厚度必須為 0.5nm，較佳為 0.7nm 以上，更佳為 1.0nm 以上。又，當厚度為 5.0nm 以上時，硬遮罩膜全體變過厚，背離將硬遮罩膜減薄的本來之目的而不宜，第 1 層的厚度未達 5.0nm，較佳為 3.0nm 以下，更佳為 2.0nm 以下。

本發明中使用的硬遮罩膜之連接於第 1 層的第 2 層，係鉻含量為 50 原子%以上，較佳為 60 原子%以上之鉻系材料層。第 2 層的含氧量係比第 1 層還低，較佳為未達 20 原子%，更佳為 10 原子%以下。第 2 層特佳為不含有氧者。第 2 層亦可含有氮，當含有氮時，較佳為含有 40 原

子%以下的氮，特佳為含有 5~30 原子%的氮。又，第 2 層亦可含有碳，當含有碳時，較佳為含有 10 原子%以下的碳，更佳為含有 5 原子%以下的碳。

若設置此第 2 層，特別是藉由設置第 2 層作為中間層，即使硬遮罩膜全體的厚度為薄時，也可確保對氟系乾蝕刻的高蝕刻耐性，即使為未達 10nm 的厚度之硬遮罩膜，也可擔保所要求的硬遮罩機能。又，於將空白光罩予以圖型加工而製作光罩時，一般使用採用電子線光阻膜的電子線微影術，但藉由將此氧濃度低之層加到硬遮罩膜中，可確保硬遮罩膜的良好導電性，可抑制電子線之圖型照射時的充電所致之障礙。為了得到如此的效果，第 2 層尤其作為中間層的第 2 層之厚度較佳為 1.0nm 以上，更佳為 1.5nm 以上，特佳為 2.0nm 以上。又，當第 2 層的厚度為 9.0nm 以上時，由於硬遮罩膜全體會變過厚，故第 2 層的厚度較佳為未達 9.0nm，尤佳為 6.0nm 以下，更佳為 4.0nm 以下。

另一方面，若此第 2 層中含有 5~30 原子%的氮，則於為了在硬遮罩膜上轉印光阻圖型之以含有氧的氟系乾蝕刻之蝕刻中，可抑制硬遮罩膜之側邊蝕刻所致的硬遮罩圖型之側面形狀不整齊之發生。氮亦有含於前述第 1 層或後述的第 3 層中之情況，但此氮所致的側面形狀不整齊防止效果，係在加工中長期暴露於蝕刻的最表層之第 3 層或第 1 層中亦可得到。

於本發明所用之硬遮罩膜中，較佳為在前述的第 2 層

上，更設置比第 2 層含氧量高之層（第 3 層），較佳為設置此第 3 層作為最表層。此第 3 層較佳為比第 2 層含氧量高之鉻系材料層，較佳為含有 10~60 原子%的氧，特佳為含有 20~60 原子%的氧之鉻系材料層。第 3 層亦可含有氮，當含有氮時，較佳為含有 40 原子%以下的氮，特佳為含有 5~30 原子%的氮。又，第 3 層亦可含有碳，當含有碳時，較佳為含有 10 原子%以下的碳，更佳為含有 5 原子%以下的碳。再者，第 3 層的鉻含量較佳為 90 原子%以下，尤佳為 70 原子%以下，更佳為 40~60 原子%。

藉由在硬遮罩膜的最表層使用含有氧的鉻系材料層（第 3 層），當在硬遮罩膜上直接形成光阻圖型時，容易形成較佳形狀的光阻圖型。又，當硬遮罩膜表面係以設置含氧量低的膜之方式設計時，在硬遮罩膜的成膜後，有成為與在後步驟表面被氧化的設計不同之膜之虞，但藉由在最表層設置含有氧的鉻系材料層（第 3 層），可抑制硬遮罩膜表面之變質。為了得到如此的效果，第 3 層的厚度較佳為 0.5nm 以上，尤佳為 0.7nm 以上，更佳為 1.0nm 以上。又，當第 3 層的厚度為 5.0nm 以上時，由於硬遮罩膜全體會變過厚，故第 3 層的厚度較佳為未達 5.0nm，尤佳為 3.0nm 以下，更佳為 2.0nm 以下。

本發明中使用的硬遮罩膜之成膜，係可藉由濺鍍法來進行。濺鍍方法係可為 DC 濺鍍、RF 濺鍍中的任一者，例如在日本特開平 7-140635 號公報（專利文獻 3）等中所示，可使用眾所周知的任何方法。又，靶典型地使用鉻

靶，但亦可使用含有氮的鉻靶。

作為濺鍍氣體，可使用眾所周知的惰性氣體、反應性氣體，但較佳為藉由僅氬氣，或氬氣與氮氣、氧化氮氣體、氧氣、氧化碳氣體等之組合，調整以便得到目的之組成。又，為了成為多層，作為得到階段或連續的組成變化之膜的方法，例如可舉出一邊使所用的濺鍍氣體之組成階段或連續地變化，一邊成膜之方法。

成膜時的氣壓係可考慮膜的應力、耐藥品性、洗淨耐性等來適宜設定，通常藉由成為 $0.01 \sim 1 \text{ Pa}$ ，尤其成為 $0.03 \sim 0.3 \text{ Pa}$ ，而提高耐藥品性。又，各氣體流量係可適宜設定而成為所欲之組成，通常可為 $0.1 \sim 1000 \text{ sccm}$ 。再者，投入濺鍍靶的電力係可按照靶的大小、冷卻效率、成膜的控制容易度等來適宜設定，通常可為 $0.1 \sim 10 \text{ W/cm}^2$ 。

本發明中使用的硬遮罩膜，通常係連接設置於在透明基板上所成膜的被加工膜之光學膜，有效適用的被加工材料係如日本特開 2007-241060 號公報（專利文獻 1）或日本特開 2010-237499 號公報（專利文獻 2）中提案的過渡金屬矽化合物材料，作為光學膜，可舉出遮光膜或半色調相移膜等之相移膜。本發明的硬遮罩膜，特別在作為 ArF 準分子雷射用二元遮罩用，為了實現高精度加工而盡量將遮光膜的厚度壓薄之設計的遮光膜，尤其在厚度為 $35 \sim 60 \text{ nm}$ 左右的由過渡金屬矽化合物材料所成之遮光膜的加工中，有效地發揮機能。此處所謂的遮光膜，當由遮光機能層與防反射機能層所構成時，包含兩者稱為遮光膜，但

由此過渡金屬矽化合物材料所成的遮光膜，由於設計成對 ArF 準分子雷射光具有 2.5 以上之光學濃度，設置成以薄膜得到高的光學濃度，故表面氧化層的厚度有變薄的傾向。因此，於如此的遮光膜上設置由鉻系材料所成的硬遮罩膜時，判斷過渡金屬原子或矽原子容易在鉻系材料膜中移動，本發明中所用的硬遮罩膜係特別有效地發揮機能。

可特別有效地使用本發明所用的硬遮罩膜，藉由 35 ~ 60nm 左右的過渡金屬矽化合物材料膜得到 2.5 以上的光學濃度之較佳的遮光膜。

具有有效地使用本發明所用的硬遮罩膜之遮光膜的空白光罩，例如二元空白光罩，係用於得到在 32nm 節點以下的半導體製造時所必要的微細圖型，由透光部與遮光部的 2 種部分所構成二元光罩之素材者，在石英基板等的透明基板上具有光學濃度為 2.5 以上 3.5 以下之遮光膜。於二元光罩中，僅已去除遮光膜的透明基板之部分成為透光部，透明基板上遮光膜存在（殘存）的部分係成為遮光部。此遮光膜由於是二元光罩用，要求光學濃度為 2.5 以上，較佳為 3.0 以上，由於具有後述本發明之層構成，設置成即使厚度成為 60nm 以下，尤其 55nm 以下，特別 50nm 以下時，也確保指定的遮光性。再者，遮光膜的厚度通常必須 35nm 以上，更佳為 40nm 以上，如此地藉由將遮光膜予以薄膜化，在 32nm 節點以下的微影術中所必要的高精度之光罩加工係成為可能。

作為具有藉由前述 35 ~ 60nm 左右的過渡金屬矽化合

物材料膜來得到 2.5 以上的光學濃度之遮光膜的空白光罩，例如可舉出如圖 4 (A) 中所示，在透明基板 1 上，自透明基板 1 側起形成由基板側組成傾斜層 51 及表面側組成傾斜層 52 所成之遮光膜者，如圖 4 (B) 中所示，形成在基板側組成傾斜層 51 與表面側組成傾斜層 52 之間設有中間遮光層 53 之遮光膜者。此中間遮光層 53 必須具有對遮光膜賦予遮光性之機能，其它機能或構造係沒有特定。遮光膜係由含有過渡金屬，例如鉬、鉭、鈦、鎢等與氮及 / 或氧及視需要的碳之矽化合物材料所構成。特別地，於過渡金屬之中，使用鉬者係被加工特性良好，而且如後述，較佳為由含有鉬與氮之矽化合物材料所構成。再者，於圖 4 (A) 及圖 4 (B) 中，硬遮罩膜之構成係附有與圖 3 相同的符號，彼等的說明係省略。

又，藉由 35 ~ 60 nm 左右的過渡金屬矽化合物材料膜來得到 2.5 以上的光學濃度之遮光膜，較佳為在遮光膜的基板側之面（背面）側及與基板間隔之面（表面）側，配置有各自具有在構成材料的組成中，氮與氧之合計含量在遮光膜的厚度方向中變化之組成傾斜層的膜構成。此時，各自的組成傾斜層係可藉由組成在厚度方向中連續變化之層、組合有組成為一定之層的多層、組合有組成為一定之層與組成在厚度方向中連續變化的層之多層、組合有組成在厚度方向中連續變化的層之多層等來構成。組成傾斜層係藉由成為前述膜構成，而在厚度方向中吸收係數斷續或連續地變化。

構成遮光膜的基板側組成傾斜層，係由組成在厚度方向中連續變化之層、僅單一組成之層的 3 層以上之組合、單一組成之層與組成在厚度方向中連續變化之層的組合、組成在厚度方向中連續變化之層的組合等所構成，為在厚度方向中組成變化之層，較佳為對於曝光光線，在基板側之面，吸收係數低，在與基板間隔側之面，吸收係數高之層。

特別地，基板側組成傾斜層較佳為其厚度方向中的一部分或全部，氮與氧之合計含量在厚度方向中連續變化之層。藉由成為如此的層構成，在指定的厚度中，不會大降低遮光性能，可有效率地進行反射控制。

基板側組成傾斜層的厚度為 10 ~ 58.5 nm，較佳為 13 ~ 53.5 nm，更佳為 15 ~ 48.5 nm。又，當基板側組成傾斜層係組合有僅單一組成的層之多層時，層數為 3 層以上，層數的上限雖然沒有特別的限定，但通常為 20 層以下。又，當基板側組成傾斜層係單一組成的層與組成在厚度方向中連續變化的層之組合，或含有組成在厚度方向中連續變化的層之組合時，層數為 2 層以上，層數的上限雖然沒有特別的限定，但通常為 20 層以下。在組成差異大的層彼此相接的地方，於蝕刻時有發生間隙之虞，但藉由成為組合有僅單一組成的層之 3 層以上的多層之構成，或含有組成在厚度方向中連續變化的層之構成，可防止間隙的發生。

基板側組成傾斜層較佳為由含有過渡金屬與氮及 / 或

氧及視需要的碳之矽化合物材料所構成，過渡金屬與矽之含有比（過渡金屬：矽）較佳為 1：2～1：9（原子比），特佳為 1：2～1：5（原子比）。再者，亦可含有碳等的輕元素，但在品質的控制上，氮及氧以外的輕元素較佳為合計 3 原子%以下，較佳為不是以超過雜質量之量含有氮、氧及碳以外之輕元素者。

又，基板側組成傾斜層較佳係透明基板側的界面之氮與氧合計含量成爲 25～40 原子%，與透明基板間隔之側的界面之氮與氧的合計含量成爲 10～23 原子%。兩界面間之組成，係藉由基板側組成傾斜層之前述層構成，而在厚度方向中氮與氧之合計組成比（氮與氧之合計含量（原子%））斷續或連續地變化，較佳為在厚度方向朝向透明基板側增加（隨著與基板之間隔而減少）。再者，於氮與氧之中，藉由較佳為含有 3 原子%以上的氮，更佳為含有 5 原子%以上的氮，在使用本發明的鉻系材料所形成的硬遮罩膜之光罩加工結束後，即使使用藉由氟系的乾蝕刻來去除硬遮罩膜之步驟，也可防止側邊蝕刻。

基板側組成傾斜層係相對於後述的表面側組成傾斜層而言厚地形成，由於這樣子作，可將遮光膜的表面側及背面側之反射率控制在不超過 40%之比例，尤其控制在 35%以下。

於藉由前述 35～60nm 左右的過渡金屬矽化合物材料膜得到 2.5 以上的光學濃度之遮光膜中，可僅由基板側組成傾斜層與表面側組成傾斜層來構成遮光膜，但亦可在兩

層之間形成中間層。具體地，例如可舉出如圖 4 (B) 中示，在透明基板 1 上形成遮光膜，遮光膜係在自透明基板 1 側起具有基板側組成傾斜層 51 及表面側組成傾斜層 52，更且在兩層之間形成有中間遮光層 53 者。

中間遮光層係可成爲組成在厚度方向全體中連續變化之層。此時，中間遮光層的基板側，係氮與氧的合計含量可與基板側組成傾斜層相反地傾斜，另外中間遮光層的表面側，係氮與氧的合計含量可與表面側組成傾斜層相反地傾斜。中間遮光層較佳爲基本上組成變化小之層，更佳爲以單一組成的層所形成。中間遮光層亦較佳爲由含有過渡金屬與氮及 / 或氧及視需要的碳之矽化合物材料所構成，過渡金屬與矽之含有比（過渡金屬：矽）較佳爲 1：2 ~ 1：9（原子比），特佳爲 1：2 ~ 1：5（原子比）。再者，亦可含有碳等的輕元素，但由於輕元素會降低對於曝光光線的吸收係數，故氮及氧以外之輕元素較佳爲合計 3 原子 % 以下，特爲不是以超過雜質量之量含有氮、氧及碳以外之輕元素者。

另一方面，氮與氧的合計含量較佳爲 10 ~ 23 原子 %，特佳爲 10 ~ 15 原子 %。藉由使氮與氧的合計含量成爲前述範圍內，可使膜的導電性與化學安定性並存。如前述，爲了得到作爲遮光膜所必要的高吸收係數，輕元素之含量較佳爲盡量低，在乾蝕刻時爲了得到較佳的加工形狀，藉由使中間遮光層的氮與氧之合計含量成爲前述範圍內，在基板側組成傾斜層及後述的表面側組成傾斜層之間，於遮光

膜全體的厚度、反射控制性能及加工性能之點，可成爲平衡良好的遮光膜。再者，如前述，爲了防止硬遮罩膜的去除時之側邊蝕刻，較佳爲含有 3 原子%以上的氮，更佳爲含有 5 原子%以上的氮。

中間遮光層的厚度係配合遮光膜全體所必要的光學濃度來設計，按照基板側組成傾斜層及表面側組成傾斜層之組成及厚度來設定。特別地，於本發明的遮光膜中，基板側組成傾斜層的厚度亦會成爲 40nm 以上，於如此的情況下，未必需要設置中間遮光層，另外即使在設置中間遮光層時，於其厚度爲 1nm 左右，也可以 60nm 以下的厚度實現光學濃度爲 2.5 以上之遮光膜。中間遮光層的厚度較佳爲 48.5nm 以下，尤佳爲 1~43.5nm，更佳爲 1~38.5nm。

構成遮光膜的表面側（與基板最間隔之側）之表面側組成傾斜層，係由組成在厚度方向中連續變化之層、僅單一組成之層的 3 層以上之組合、單一組成之層與組成在厚度方向中連續變化之層的組合、組成在厚度方向中連續變化之層的組合等所構成，爲在厚度方向中組成變化之層，較佳爲對於曝光光線，在基板側之面，吸收係數高，在與基板間隔側之面，吸收係數低之層。

表面側組成傾斜層的厚度爲 1.5~8nm，較佳爲 3~6nm。又。當表面組成傾斜層爲組合有僅單一組成之層的多層時，層數爲 2 層以上，層數的上限係沒有特別的限定，但通常爲 5 層以下。又，當表面側組成傾斜層爲單一組成的層與在厚度方向中連續變化的層之組合，或含有組

成在厚度方向中連續變化的層之組合時，層數為 2 層以上，層數的上限係沒有特別的限定，但通常為 5 層以下。在組成差異大的層彼此相接的地方，於蝕刻時有發生間隙之虞，但藉由成為組合有僅單一組成的層之 2 層以上的多層之構成，或含有組成在厚度方向中連續變化的層之構成，可防止間隙的發生。特別地，表面側組成傾斜層，由於比基板側組成傾斜層薄，故即使為 2 層，也得到防止蝕刻時的間隙發生的充分效果。又，表面側組成傾斜層由於充分地薄，可合適地採用更單純的層構成之僅在厚度方向中組成為一定的層之組合，或組成在厚度方向中連續變化的層。

表面側組成傾斜層較佳為由含有過渡金屬與氮及 / 或氧及視需要的碳之矽化合物材料所構成，過渡金屬與矽之含有比（過渡金屬：矽）較佳為 1：2 ~ 1：9（原子比），特佳為 1：2 ~ 1：6（原子比）。再者，亦可含有碳等的輕元素，但在品質的控制上，氮及氧以外的輕元素較佳為合計 3 原子%以下，特佳為不是以超過雜質量之量含有氮、氧及碳以外之輕元素者。

又，表面側組成傾斜層較佳係透明基板側的界面之氮與氧的合計含量為 10 ~ 45 原子%，更佳為 20 ~ 40 原子%，與透明基板間隔之側的界面之氮與氧的合計含量較佳為 45 ~ 55 原子%，更佳為 45 ~ 50 原子%。兩界面間之組成，係藉由表面側組成傾斜層之前述層構成，而在厚度方向中氮與氧之合計組成比（氮與氧之合計含量（原子

%)) 斷續或連續地變化，較佳為在厚度方向朝向透明基板側減少（隨著與基板之間隔而增加）。再者，如前述，為了防止硬遮罩膜之去除時的側邊蝕刻，較佳為含有 3 原子%以上的氮，更佳為含有 5 原子%以上的氮。

又，在表面側組成傾斜層的表層部之厚度 1nm 左右之範圍，隨著製造步驟中的洗淨處理或表面氧化，含氧量會增加。因此，表面側組成傾斜層的表層部之前述範圍，係可為前述含量的範圍之對象外。

表面側組成傾斜層係相對於基板側組成傾斜層而言較薄地形成，由於這樣子作，亦可將遮光膜的表面側及背面側之反射率控制在不超過 40% 之比例，尤其控制在 35% 以下。

作為本發明的最佳遮光膜之態樣，可舉出自透明基板側起，具有以厚度 10~40nm 的組成在厚度方向連續變化的層所構成之基板側組成傾斜層，厚度 10~35nm 之中間遮光層，與厚度 6nm 以下之表面側組成傾斜層者。

作為形成遮光膜（構成遮光膜的各層）之方法，濺鍍之方法由於最容易得到均質性優異之膜而較佳，亦可使用 DC 濺鍍、RF 濺鍍等中的任一種方法，特佳為 DC 濺鍍。藉由濺鍍而含有如前述的過渡金屬與矽，更且含有氮及 / 或氧與視需要的碳之膜的成膜方法，係熟知的，基本上可依照眾所周知的方法（例如參照日本特開 2007-241060 號公報（專利文獻 1））來成膜。

過渡金屬與矽之組成比，係可預先以成爲目的組成之

方式，使用已調整過渡金屬與矽之比率的 1 種類之靶，但也可使用複數不同種類的靶，藉由施加於靶的電力來調整組成比。作為靶，具體地可使用：僅含有過渡金屬的矽靶，過渡金屬靶與矽靶之組合，含有過渡金屬的矽靶與矽靶之組合，過渡金屬靶與含有過渡金屬的矽靶之組合，過渡金屬靶與含有過渡金屬的矽靶和矽靶之組合等。

作為濺鍍氣體，可使用眾所周知的惰性氣體、反應性氣體，但較佳為藉由僅氬氣，或氬氣與氮氣、氧化氮氣體、氧氣、氧化碳氣體等之組合來調整以得到前述之組成。為了調整吸收係數，可預先試作各層，確認濺鍍條件與成膜速度，以遮光膜具有所必要的遮光性之方式，設定構成遮光膜的基板側組成傾斜層、中間遮光層及表面側組成傾斜層之濺鍍條件，使濺鍍條件變化而進行成膜。此時，於得到階段或連續地變化吸收係數的膜時，例如可使濺鍍氣體的組成階段或連續地變化。又，使用複數種類的靶時，亦可使施加於各靶的電力階段或連續地變化，以使過渡金屬與矽之比多段或連續地變化。

成膜時的氣壓係可考慮膜的應力、耐藥品性、洗淨耐性等來適宜設定，通常藉由成為 $0.01 \sim 1 \text{ Pa}$ ，尤其成為 $0.03 \sim 0.3 \text{ Pa}$ ，而提高耐藥品性。再者，投入濺鍍靶的電力係可按照靶的大小、冷卻效率、成膜的控制容易度等來適宜設定，通常可為 $0.1 \sim 5 \text{ W/cm}^2$ 。

關於使用本發明的空白光罩來製造光罩之方法，以採用前述遮光膜作為光學膜之情況為例，以下說明。再者，

於光學膜為半色調相移膜等的相移膜等之其它光學膜時，可同樣地採用藉由本發明之硬遮罩圖型的遮光膜之圖型形成。

本發明的空白光罩之加工係基本上可藉由眾所周知的方法來進行，使用以更薄膜的鉻系材料膜確保所必要的硬遮罩機能之本發明的空白光罩時，由於即使使用比 100nm 還薄的光阻膜，精密的圖型加工也可能，故可適用於 32nm 節點以下的半導體製造中所用的光罩之製造。

於進行本發明的空白光罩之圖型加工時，用於加工的光阻膜典型上係可使用採用芳香族系聚合物的電子線用化學增幅型光阻來形成光阻圖型。此時，作為光阻膜成膜時所用的化學增幅型光阻組成物，可配合目的之圖型，在正型與負型之中選擇有利者。又，可以被成膜的光阻膜之厚度比 100nm 薄之物來加工，於 32nm 節點以下的光罩之製造中，較佳為在預烘烤後，塗佈成為 40~80nm 左右之厚度。成膜係將經稀釋成適當濃度的光阻組成物以膜厚成為均勻的方式塗佈而進行，通常使用旋轉塗佈法。再者，於塗佈後，為了去除多餘的溶劑，進行預烘烤處理。典型的預烘烤條件，當在熱板上進行時，通常在 80~130℃ 進行 4~20 分鐘，更佳在 90~110℃ 進行 8~12 分鐘。

其次，對於前述所得之光阻膜，為了形成目的之圖型，進行圖型曝光（圖型描畫）。於光阻膜的圖型形成步驟中，作為曝光方法，一般藉由電子線之圖型照射（藉由電子線照射的圖型描畫處理）來進行，以曝光量成為 1~

$100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，較佳成爲 $10\sim 100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之方式照射。再者，於經圖型照射的光阻膜進行後曝光烘烤後，以顯像液來顯像。典型的條件例如爲在熱板上， $60\sim 150^\circ\text{C}$ 、 $0.1\sim 5$ 分鐘，較佳爲 $80\sim 140^\circ\text{C}$ 、 $0.5\sim 3$ 分鐘，進行後曝光烘烤，更且使用 $0.1\sim 5$ 質量%，較佳 $2\sim 3$ 質量%的氫氧化四甲銨（TMAH）等之鹼水溶液的顯像液， $0.1\sim 3$ 分鐘，較佳爲 $0.5\sim 2$ 分鐘，藉由浸漬（dip）法、浸沒（puddle）法、噴灑（spray）法等之常見方法來顯像。

接著，以所得之光阻圖型作爲蝕刻光罩，進行硬遮罩膜的圖型形成。於硬遮罩膜的圖型形成步驟中，可藉由使用含有氧的氟系氣體之氟系乾蝕刻來處理鉻系材料的硬遮罩膜。作爲乾蝕刻的條件，氟系氣體與氧氣之比率（氧氣/氟系氣體（莫耳比））較佳爲 $0.001\sim 1$ ，更佳爲 $0.003\sim 0.5$ ，特佳爲 $0.005\sim 0.3$ 。更具體地，例如可採用氟氣 $100\sim 300\text{sccm}$ 、氧氣 $0.1\sim 100\text{sccm}$ 、氣體壓 $1\sim 10\text{mtorr}$ 之條件。又，亦可添加 $1\sim 20\text{sccm}$ 的氟氣。此處所謂的氟系氣體，就是指含有氧的氣體，特別指氟氣。

於本發明中，在鉻系材料的硬遮罩膜之中，由於鉻含量高的第 2 層之厚度未達 9.0nm ，而且硬遮罩膜全體的厚度亦未達 10.0nm ，故即使爲如前述的薄光阻膜，高精度的圖型轉印也可能。

再者，作爲將由前述處理所得之蝕刻光罩圖型作爲蝕刻光罩，進行過渡金屬矽化合物材料所成的光學膜之遮光膜的圖型形成。於遮光膜的圖型形成步驟中，可藉由使用

含有氟的氣體之乾蝕刻來處理由過渡金屬矽化合物材料所成之遮光膜。所謂含氟的氣體，只要是含有氟元素的氣體即可，可為氟氣，如 CF_4 、 C_2F_6 之含有碳與氟之氣體，如 SF_6 之含有硫與氟之氣體，更且可為含有氫原子之氣體，再者亦可為氮等之不含有氟的氣體與含有氟的氣體之混合氣體。又，視需要亦可添加氧等的氣體。作為蝕刻條件，較佳為使用含有氧氣的氣體，例如含有氟的氣體與氧氣之比率（氧氣/含有氟的氣體（莫耳比））可為 $0.001 \sim 1000$ ，具體地含有氟的氣體為 $1 \sim 1000\text{sccm}$ ，較佳為 $10 \sim 100\text{sccm}$ ，氧氣為 $1 \sim 1000\text{sccm}$ ，較佳為 $10 \sim 100\text{sccm}$ ，而且氣壓可為 $1 \sim 20\text{mtorr}$ 。

於此乾蝕刻中，在硬遮罩圖型之與由過渡金屬矽化合物材料所成的遮光膜連接之層中，藉由設置含有氧的鉻系材料層，即使硬遮罩膜全體為薄膜，對氟系乾蝕刻的蝕刻耐性也升高，由過渡金屬矽化合物材料所成的遮光膜之高精度加工係可能。

於必要的遮光膜之圖型形成完畢後，藉由去除硬遮罩膜而完成光罩。硬遮罩膜的去除係可藉由乾蝕刻來進行，典型地可藉由前述硬遮罩膜之圖型化時所用的蝕刻，在不損傷與硬遮罩膜連接的遮光膜下，去除硬遮罩膜。

〔實施例〕

以下，顯示實施例及比較例來具體說明本發明，惟本發明不受以下的實施例所限制。

< 具有硬遮罩膜的 二元空白光罩之製造 >

[實施例 1]

於石英基板上，藉由濺鍍法，使用矽靶與矽化鉬靶，於濺鍍氣體使用氬氣與氮氣，形成由基板側組成傾斜層及表面側組成傾斜層所組成之 MoSiN 的遮光膜。首先，以 Mo : Si = 1 : 2.5 (原子比)，在基板側以氮量成爲 29 原子 % 之方式，在與基板間隔之側以氮量成爲 19 原子 % 之方式，邊使氮氣濃度連續地變化邊形成厚度 45nm 的基板側組成傾斜層。繼續，以 Mo : Si = 1 : 3.5 (原子比)，在氮量成爲 38 原子 % 的條件下，形成厚度 2nm 之層，再者，以 Mo : Si = 1 : 3.5 (原子比)，在氮量成爲 47 原子 % 的條件下，形成厚度 2nm 之層，而成爲由 2 層所構成的表面側組成傾斜層。所得之遮光膜的厚度爲 49nm，對於波長 193nm 之光，光學濃度 OD 爲 3.10，來自基板側的光之反射率爲 32%，來自與基板間隔之側的光之反射率爲 34%。

其次，在所得之遮光膜上，形成硬遮罩膜。首先，使用 DC 濺鍍裝置，將由 CrON 所成之硬遮罩膜的最下層 (厚度 1.0nm) 予以成膜。作爲濺鍍氣體，調整氬氣與氮氣和氧氣，以使流量比成爲 (Ar : N₂ : O₂ = 3 : 4 : 3)，反應室內的氣體壓成爲 0.05Pa。作爲靶，使用 Cr，邊使基板以 30rpm 旋轉邊成膜。再者，另途，在透明基板上，於同條件下，將此最下層成膜，以 ESCA 來調查層之組成，結果此條件下所得之鉻系材料層的組成爲 Cr : N : O = 10 :

3 : 7 (原子比) 。

接著，繼最下層的成膜之後，將濺鍍氣體變更為僅氬氣與氮氣，變更為氣體流量比 (Ar : N₂ = 3 : 1)，將中間層 (厚度 2.0nm) 成膜。另途，在透明基板上，於同條件下將此中間層成膜，以 ESCA 來調查層之組成，結果此條件下所得之鉻系材料層的組成為 Cr : N = 9 : 1 (原子比) 。

再者，繼中間層的成膜之後，將濺鍍氣體變更為 Ar 與氮氣和氧氣，變更為氣體流量比 (Ar : N₂ : O₂ = 3 : 4 : 3)，將最表層 (厚度 1.0nm) 成膜，得到具有硬遮罩膜的二元空白光罩。另途，在透明基板上，於同條件下將此最表層成膜，以 ESCA 來調查膜之組成，結果此條件下所得之鉻系材料層的組成為 Cr : N : O = 10 : 3 : 7 (原子比) 。

[比較例 1]

除了於實施例 1 將中間層成膜的條件下，將厚度 2.0nm 的最下層成膜，不形成中間層，於實施例 1 將最表層成膜的條件下，將厚度 2.0nm 的最表層成膜以外，藉由與實施例 1 相同的方法，製造具有硬遮罩膜的二元空白光罩。

[實施例 2]

除了硬遮罩膜的各層之厚度各自成為最下層 0.75nm、中間層 1.5nm、最表層 0.75nm 以外，藉由與實施例 1 相

同的方法，製造具有硬遮罩膜的二元空白光罩。

[比較例 2]

除了於實施例 1 將中間層成膜的條件下，將厚度 1.5nm 的最下層成膜，不形成中間層，於實施例 1 將最表層成膜的條件下，將厚度 1.5nm 的最表層成膜以外，藉由與實施例 1 相同的方法，製造具有硬遮罩膜的二元空白光罩。

< 硬遮罩膜之蝕刻特性評價 >

於使用含有氧的氟系氣體之氟系乾蝕刻條件與使用氟系氣體之氟系乾蝕刻條件下，測定實施例 1、2 及比較例 1、2 所得之空白光罩的硬遮罩膜之蝕刻時間，評價硬遮罩膜的加工容易性與蝕刻耐性。圖 5 中顯示蝕刻所用的蝕刻裝置之概略。圖 5 中，101 為腔室，102 為接地，103 為下部電極，104 為天線線圈，105 為被處理基板，RF1、RF2 為高頻電源。

評價所用的氟系乾蝕刻條件係如下述。

RF1 (RIE : 反應離子蝕刻) CW (連續放電) : 54V

RF2 (ICP : 感應耦合電漿) CW : 325W

壓力 : 5mTorr

SF₆ : 18sccm

O₂ : 45sccm

又，含有氧的氟系乾蝕刻條件係如下述。

RF1 (RIE) 脈衝 : 700V

RF2 (ICP) CW : 400W

壓力 : 6mTorr

Cl₂ : 185sccm

O₂ : 55sccm

He : 9.25sccm

表 1 中顯示藉由前述 2 個蝕刻條件的實施例 1、2 及比較例 1、2 的硬遮罩膜之蝕刻清除時間。

[表 1]

	硬遮罩膜的厚度 [nm]	蝕刻清除時間[sec]	
		氟系	氯系
實施例 1	4.0	181	18
比較例 1	4.0	148	16
實施例 2	3.0	103	14
比較例 2	3.0	95	11

由前述結果可知，在硬遮罩膜的厚度為相同的實施例 1 與比較例 1、實施例 2 與比較例 2 中，若各自對比，則相對於比較例而言，實施例在將硬遮罩膜加工時的條件之氯系乾蝕刻中，不顯示加工上有意義的時間差，對於具有同等的加工容易性者，對於氟系乾蝕刻，相對於比較例而言，實施例係蝕刻清除時間優勢地延長，蝕刻耐性升高。

< 二元光罩之製造 >

[實施例 3]

於實施例 1 所製造的空白光罩上，使用芳香族系聚合

物的正型電子線光阻組成物，形成厚度 80nm 之光阻膜，得到附電子線光阻膜的空白光罩。於此，作為 32nm 節點用光罩模型圖型，形成含有 45nm 及 400nm 的線與間隙圖型之光阻圖型。光阻圖型係使用電子線照射裝置（NUFLARE 科技公司製 EBM-5000+），進行含有 45nm 及 400nm 的線與間隙圖型之圖型照射，在指定的熱處理後，進行指定的顯像而得。

其次，以所得之光阻圖型作為蝕刻光罩，在前述硬遮罩膜之蝕刻特性評價所用的氟系乾蝕刻條件下進行硬遮罩膜的蝕刻，得到轉印有光阻圖型之硬遮罩圖型。再者，使用所得之硬遮罩圖型，在前述硬遮罩膜之蝕刻特性評價所用的氟系乾蝕刻條件下進行遮光膜的蝕刻，得到轉印有硬遮罩圖型之遮光膜圖型。最後，於前述氟系乾蝕刻條件下去除遮光膜上的硬遮罩膜，結果不損傷遮光膜，得到硬遮罩膜被去除之具有遮光膜的線與間隙圖型之二元遮罩。

用掃描型電子顯微鏡（ADVANTEST 公司製 LWM9000，以下相同）來測定所得之二元遮罩的遮光膜圖型之尺寸，結果線與間隙圖型係以良好的形狀獲得，設定在 45nm 及 400nm 的線與間隙圖型，係確認在遮光膜中，各自成為容許值範圍內之 47nm 及 406nm。

【圖式簡單說明】

圖 1 係用於說明具有由厚度相同的不同 2 種之多層膜所成之硬遮罩膜的空白光罩之截面圖，（A）表示在過渡

金屬矽化合物材料膜之上，形成有鉻含量低，含有氧或含氧量高之鉻系材料層者，（B）表示在過渡金屬矽化合物材料膜之上，形成有鉻含量高，不含有氧或含氧量低之鉻系材料層者。

圖 2 係顯示本發明的空白光罩之一例之截面圖。

圖 3 係顯示本發明的空白光罩之其它例之截面圖。

圖 4 係顯示本發明的空白光罩之另一例之截面圖，（A）表示遮光膜由基板側組成傾斜層及表面側組成傾斜層所構成者，（B）表示遮光膜由基板側組成傾斜層、中間遮光層及表面側組成傾斜層所構成者。

圖 5 係顯示實施例及比較例所用的乾蝕刻裝置之概略圖。

【主要元件符號說明】

- 1：透明基板
- 2、3：鉻系材料層
- 5：過渡金屬矽化合物材料膜
- 20：第 2 層（鉻系材料層）
- 30：第 1 層（鉻系材料層）
- 40：第 3 層（鉻系材料層）
- 50：光學膜
- 51：基板側組成傾斜層
- 52：表面側組成傾斜層
- 53：中間遮光層

101 : 腔室

102 : 接地

103 : 下部電極

104 : 天線線圈

105 : 被處理基板

RF1、RF2 : 高頻電源

七、申請專利範圍：

1. 一種空白光罩，其係具有透明基板、設置在該透明基板上之由過渡金屬矽化合物材料所成之光學膜、與將光學膜精密加工用之硬遮罩膜的空白光罩，其特徵為：

前述硬遮罩膜係由鉻系材料所成之多層膜，

前述多層膜具有：

與前述光學膜連接設置，由含有 20~60 原子%的氧之鉻系材料所構成，厚度 0.5nm 以上且未達 5.0nm 的第 1 層，及

連接設置於前述第 1 層，含有 50 原子%以上的鉻，由比第 1 層含氧量低的鉻系材料所成的第 2 層，

前述硬遮罩膜之全體的厚度為 2.0nm 以上且未達 10nm。

2. 如申請專利範圍第 1 項之空白光罩，其中前述多層膜係由作為最下層的前述第 1 層、作為中間層的前述第 2 層、作為最表層的連接設置於前述第 2 層之比第 2 層含氧量高的第 3 層所構成。

3. 如申請專利範圍第 1 項之空白光罩，其中前述第 1 層的厚度為 0.5~3.0nm。

4. 如申請專利範圍第 2 項之空白光罩，其中前述第 1 層的厚度為 0.5~3.0nm。

5. 如申請專利範圍第 1 項之空白光罩，其中前述光學膜係遮光膜。

6. 如申請專利範圍第 2 項之空白光罩，其中前述光學

膜係遮光膜。

7.如申請專利範圍第 3 項之空白光罩，其中前述光學膜係遮光膜。

8.如申請專利範圍第 4 項之空白光罩，其中前述光學膜係遮光膜。

9.如申請專利範圍第 5 項之空白光罩，其中前述遮光膜的厚度為 35 ~ 60nm。

10.如申請專利範圍第 6 項之空白光罩，其中前述遮光膜的厚度為 35 ~ 60nm。

11.如申請專利範圍第 7 項之空白光罩，其中前述遮光膜的厚度為 35 ~ 60nm。

12.如申請專利範圍第 8 項之空白光罩，其中前述遮光膜的厚度為 35 ~ 60nm。

13.如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之空白光罩，其中前述過渡金屬係鉬。

14.一種空白光罩，其係在如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之空白光罩上設有厚度比 100nm 還薄的光阻膜。

15.一種空白光罩，其係在如申請專利範圍第 13 之空白光罩上設有厚度比 100nm 還薄的光阻膜。

16.一種光罩，其特徵為由如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之空白光罩所製造。

17.一種光罩，其特徵為由如申請專利範圍第 13 項之空白光罩所製造。

18.一種光罩，其特徵為由如申請專利範圍第 14 項之空白光罩所製造。

19.一種光罩，其特徵為由如申請專利範圍第 15 項之空白光罩所製造。

20.一種光罩之製造方法，其係由如申請專利範圍第 14 項之空白光罩來製造光罩之方法，其特徵為包含：

前述光阻膜的圖型形成步驟、前述硬遮罩膜的圖型形成步驟、及前述光學膜的圖型形成步驟，

前述光阻膜的圖型形成步驟含有藉由電子線照射的圖型描畫處理，

前述硬遮罩膜的圖型形成步驟含有使用含氧的氯系氣體之氯系乾蝕刻處理，而且

前述光學膜的圖型形成步驟含有使用氟系氣體之氟系乾蝕刻處理。

21.一種光罩之製造方法，其係由如申請專利範圍第 15 項之空白光罩來製造光罩之方法，其特徵為包含：

前述光阻膜的圖型形成步驟、前述硬遮罩膜的圖型形成步驟、及前述光學膜的圖型形成步驟，

前述光阻膜的圖型形成步驟含有藉由電子線照射的圖型描畫處理，

前述硬遮罩膜的圖型形成步驟含有使用含氧的氯系氣體之氯系乾蝕刻處理，而且

前述光學膜的圖型形成步驟含有使用氟系氣體之氟系乾蝕刻處理。

圖 1

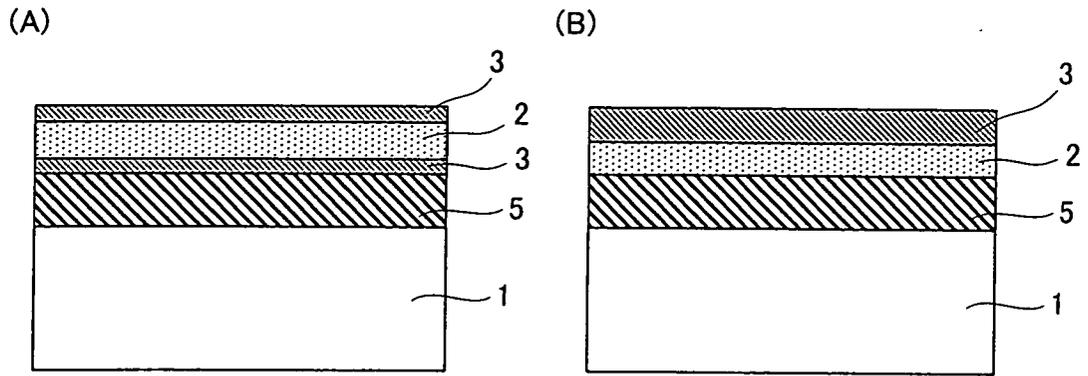


圖 2

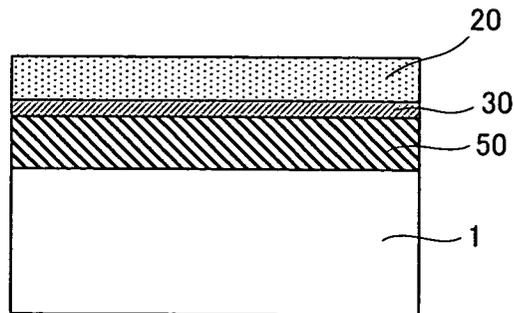


圖3

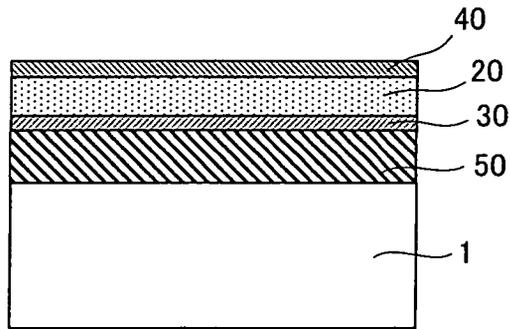


圖4

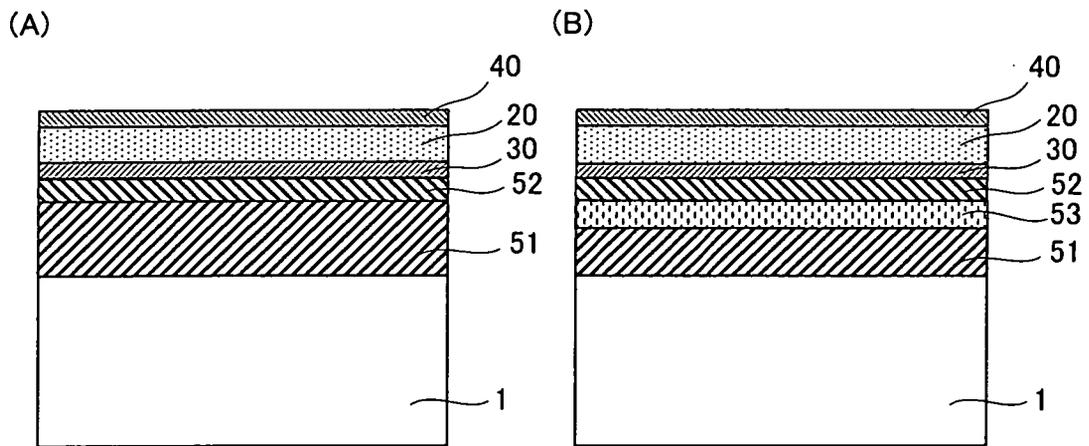


圖5

