



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101846876 B

(45) 授权公告日 2013.06.05

(21) 申请号 201010148960.4

审查员 单英敏

(22) 申请日 2010.03.25

(30) 优先权数据

2009-078642 2009.03.27 JP

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 渡边聪 金子英雄 小板桥龙二

五十岚慎一 河合义夫 白井省三

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

G03F 1/26 (2012.01)

G03F 1/54 (2012.01)

G03F 1/80 (2012.01)

(56) 对比文件

JP 2008026500 A, 2008.02.07,

US 2007238300 A1, 2007.10.11,

JP 2008019423 A, 2008.01.31,

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

光掩模坯料、加工方法和蚀刻方法

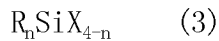
(57) 摘要

提供光掩模坯料,它包括透明基底,含由铬基础材料组成的最外层的单一或多层膜,和蚀刻掩模膜。蚀刻掩模膜是由含可水解硅烷的水解缩合物、交联促进剂和有机溶剂的组合物形成的硅氧化物基础材料膜且厚度为1-10纳米。蚀刻掩模膜具有高的耐氯干刻蚀性,从而确保光掩模坯料的高精度加工。

1. 一种光掩模坯料,它包括透明基底,在其上形成的膜,该膜包含包括由铬基础材料组成的最外层的一层或更多层,和蚀刻掩模膜,其在最外层上,当对于所述最外层的氯干蚀时充当掩模,

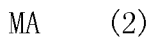
所述蚀刻掩模膜是由硅氧化物基础材料成膜组合物沉积的,所述硅氧化物基础材料成膜组合物包括:

(A) 可水解硅烷化合物的水解缩合物,该可水解的硅烷化合物是单独的具有通式 (3) 的可水解硅烷化合物,或两种或更多种可水解硅烷化合物的混合物,所述混合物含有以硅为基础,至少 70mol% 式 (3) 的可水解硅烷化合物,



其中 R 是氢或 1 — 12 个碳原子的脂族烃基,或者芳烃基, X 是 1 — 4 个碳原子的烷氧基、卤素原子或 2 — 5 个碳原子的烷基羰氧基,和 n 为 0 或 1,

(B) 具有通式 (2) 的化合物:



此处 M 是叔铈或季铵,和 A 是非亲核的抗衡离子;

和 (C) 有机溶剂,

所述蚀刻掩模膜的厚度为 1 — 5 纳米。

2. 加工权利要求 1 的光掩模坯料的方法,该方法包括下述步骤:

在光掩模坯料上形成抗蚀剂图案,

在光掩模坯料上通过抗蚀剂图案进行氟干蚀,用以转印抗蚀剂图案到蚀刻掩模膜上,

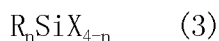
和

通过如此转印的蚀刻掩模膜图案,在光掩模坯料上进行氯干刻蚀用以转印该图案到铬基础材料的最外层上。

3. 在透明基底上形成的膜的蚀刻方法,该膜包含包括由铬基础材料组成的最外层的一层或更多层,所述方法包括使用硅氧化物基础材料膜作为蚀刻掩模的对所述最外层的氯干刻蚀,

所述硅氧化物基础材料膜是由成膜组合物沉积的,所述成膜组合物包括:

(A) 可水解的硅烷化合物的水解缩合物,该可水解的硅烷化合物是单独的具有通式 (3) 的可水解硅烷化合物,或两种或更多种可水解硅烷化合物的混合物,所述混合物含有以硅为基础,至少 70mol% 式 (3) 的可水解硅烷化合物,



其中 R 是氢或 1 — 12 个碳原子的脂族烃基,或者芳烃基, X 是 1 — 4 个碳原子的烷氧基、卤素原子或 2 — 5 个碳原子的烷基羰氧基,和 n 为 0 或 1,

(B) 具有通式 (2) 的化合物:



此处 M 是叔铈或季铵,和 A 是非亲核的抗衡离子;

和 (C) 有机溶剂,

所述硅氧化物基础材料膜的厚度为 1 — 10 纳米。

光掩模坯料、加工方法和蚀刻方法

技术领域

[0001] 本发明涉及由其制得光掩模的光掩模坯料 (blank), 特别是含基底、薄膜和硬掩膜的光掩模坯料, 加工该光掩模坯料的方法, 和蚀刻薄膜的方法。

背景技术

[0002] 在最近的半导体加工技术中, 大规模集成电路的高度集成的挑战对小型化电路图案的需求增加。对进一步降低电路构造布线图案的尺寸和小型化单元构造 (cell-construction) 层间连接用接触孔图案的需求增加。结果, 在形成这种布线图案和接触孔图案的照相平版印刷术中使用的电路图案写入光掩模的制备中, 需要能精确地写入更微细的电路图案的技术来满足小型化的需求。

[0003] 为了在光掩模基底上形成较高精度的光掩模图案, 第一优先的是在光掩模坯料上形成高精度的抗蚀剂图案。由于照相平版印刷术在实际加工的半导体基底内进行突出部分的减少 (reduction projection), 因此光掩模图案的尺寸为实际需要图案尺寸的约 4 倍, 但其精度没有因此放松。相反要求充当原形 (original) 的光掩模的精度高于在暴光之后的图案精度。

[0004] 此外, 在目前流行的平版印刷中, 待写入的电路图案的尺寸大大小于所使用的光的波长。若使用为电路特征放大仅仅 4 倍的光掩模图案, 则相应于光掩模图案的形状由于诸如在实际的照相平版印刷操作中发生的光干涉之类的影响导致没有转印到抗蚀剂膜上。为了减少这些影响, 在一些情况下, 必须设计光掩模图案为比实际电路图案更复杂的形状, 即所谓的光学邻近效应校正 (optical proximity effect correction) (OPC) 应用到其上的形状。然而, 目前, 获得光掩模图案的平版印刷技术也要求较高精度的加工方法。平版印刷性能有时以最大分辨率为代表。关于分辨率极限, 要求在光掩模加工步骤中牵涉的平版印刷术的最大分辨率精度等于或大于使用光掩模在半导体加工步骤中所使用的照相平版印刷术所需的分辨率极限。

[0005] 通常通过在透明基底上具有光屏蔽膜的光掩模坯料上形成光致抗蚀剂膜, 使用电子束写入图案, 并显影以形成抗蚀剂图案, 从而形成光掩模图案。使用所得抗蚀剂图案作为蚀刻掩模, 光屏蔽膜被蚀刻成光屏蔽图案。为了尝试小型化光屏蔽图案, 若同时维持抗蚀剂膜的厚度在与现有技术中的小型化相同的水平进行加工, 则膜厚与图案宽度之比 (称为长径比) 较高。结果, 抗蚀剂图案曲线劣化, 从而妨碍有效的图案转印, 和在一些情况下, 出现抗蚀剂图案坍塌或剥离 (stripping)。因此, 小型化必须使得能降低抗蚀剂膜的厚度。

[0006] 关于使用抗蚀剂作为蚀刻掩模来蚀刻的光屏蔽膜, 提出了许多材料。在实践中尤其最常使用铬化合物膜, 因为它们的蚀刻行为是众所周知的, 且已建立了标准方法。然而, 当希望生产在印刷最小线宽为 45nm 的所需图案的曝光中使用的掩模时, 通过由于上述原因变薄的抗蚀剂膜蚀刻铬的基础材料的光屏蔽膜的方法不可能确保充足的加工精度。

[0007] 使用抗蚀剂的薄膜形式, 干蚀金属基础材料膜的一种已知方法是, 通过提供耐金属基础材料的干蚀条件且在对抗蚀剂膜引起相对很小损坏的条件下可干蚀的膜作为蚀刻

掩模膜。作为一个实例,JP-A2007-241060 公开了使用抗蚀剂的薄膜形式,即厚度薄,但作为蚀刻掩模足以用作蚀刻掩模膜的铬基础材料膜,能干蚀硅基础材料的光屏蔽膜。所得掩模图案的精度得到改进。此外,JP-A 2006-146152 公开了在蚀刻铬基础光屏蔽膜的过程中,硅基础材料膜用作掩模。

[0008] 关于在蚀刻铬基础材料膜的过程中,使用硅基础膜作为掩模,JP-A2008-026500 提出了使用涂层类型的硅氧化物基础材料膜(称为旋涂玻璃(spin-on glass)(SOG)膜),而不是通过以上提及的溅射沉积的膜。

[0009] SOG 膜的优点是,通过旋涂和随后加热,容易形成平坦度高的膜。与通过溅射的膜沉积相比,可在非常高效率下形成蚀刻掩模膜。然而,当通过加热相当普通的硅氧化物基础聚合物膜形成 SOG 膜时,出现问题,正如 JP-A 2008-026500 中所述。与溅射膜相比,通过氟干蚀转印抗蚀剂图案的步骤非常平稳(smooth)。然而,当氯干蚀刻时,这一 SOG 膜具有差的抗蚀刻性,因此无法在薄膜形式内提供充足的精度,从而导致明显的线边缘粗糙度(LER)。若使 SOG 膜变厚,则增加的可能性是,当剥离时出现残留的问题。因此,使用目前可获得的 SOG 膜作为蚀刻掩模膜的掩模工艺无法实现所需的精度水平。

[0010] 引证文献列举

[0011] 专利文献 1 :JP-A 2007-241060 (US2007212619, EP1832926)

[0012] 专利文献 2 :JP-A 2006-146152

[0013] 专利文献 3 :JP-A 2008-026500

[0014] 专利文献 4 :JP-A 2007-302873

[0015] 专利文献 5 :JP-A 2008-019423

发明内容

[0016] 本发明的目的是提供具有涂布的硅氧化物基础膜的光掩模坯料,所述涂布的硅氧化物基础膜具有较高的耐氯干蚀刻性且能在薄膜形式内高精度地加工,加工光掩模坯料的方法,和膜蚀刻方法。

[0017] 发明人对甚至薄膜形式的具有充足的耐蚀刻性的 SOG 膜材料进行了研究,结果发现,由含 SOG 膜形成组分和能在 SOG 膜中加速 Si-O-Si 交联的试剂的组合物形成的 SOG 膜甚至当其厚度范围为 1-10 纳米时,具有充足的抗氯干蚀刻性,且当剥离时不具有任何问题。

[0018] 在一个方面中,本发明提供光掩模坯料,它包括透明基底,在其上形成的膜,该膜包括含由铬基础材料组成的最外层的一层或更多层,和当干蚀刻时,在最外层上充当掩模的蚀刻掩模膜。由硅氧化物基础材料成膜组合物沉积蚀刻掩模膜,所述硅氧化物基础材料成膜组合物包括 (A) 可水解硅烷化合物的水解缩合物, (B) 具有通式 (1) 或 (2) 的化合物,和 (C) 有机溶剂,且蚀刻掩模膜的厚度为 1-10 纳米。

[0019] L_aH_bX (1)

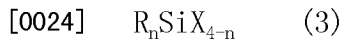
[0020] 此处 L 是锂、钠、钾、铷或铯, X 是羟基或 1-30 个碳原子的单-或多官能的有机酸基, a 是至少为 1 的整数, b 为 0 或至少为 1 的整数,和 a+b 等于羟基或有机酸基的官能度。

[0021] MA (2)

[0022] 此处 M 是叔铵、仲碘鎓或季铵,和 A 是非亲核的抗衡离子。

[0023] 在优选的实施方案中,可水解硅烷化合物是单独具有通式 (3) 的可水解硅烷化合

物,或者两种或更多种可水解硅烷化合物的混合物,所述混合物含有以硅为基础,至少 70% 式 (3) 的可水解硅烷化合物。



[0025] 此处 R 是氢或 1-12 个碳原子的脂族烷基,或者芳烷基, X 是 1-4 个碳原子的烷氧基、卤素原子或 2-5 个碳原子的烷基羰氧基,和 n 为 0 或 1。

[0026] 在另一方面中,本发明提供加工以上所定义的光掩模坯料的方法,该方法包括下述步骤:

[0027] 在光掩模坯料上形成抗蚀剂图案,

[0028] 在光掩模坯料上通过抗蚀剂图案进行氟干蚀刻,用以转印抗蚀剂图案到蚀刻掩模膜上,和

[0029] 通过如此转印的蚀刻掩模膜图案,在光掩模坯料上进行氯干蚀刻用以转印该图案到铬基础材料的最外层上。

[0030] 在进一步的方面中,本发明提供在透明基底上形成的膜的蚀刻方法,该膜包括包含由铬基础材料组成的最外层的一层或更多层,所述方法包括使用硅氧化物基础材料膜作为蚀刻掩模的氯干蚀刻。由成膜组合物沉积硅氧化物基础材料膜,所述成膜组合物包括 (A) 可水解的硅烷化合物的水解缩合物,(B) 具有以上定义的通式 (1) 或 (2) 的化合物,和 (C) 有机溶剂,且硅氧化物基础材料膜的厚度为 1-10 纳米。

[0031] 在优选的实施方案中,可水解的硅烷化合物是单独的以上定义的式 (3) 的可水解的硅烷化合物或者含两种或更多种可水解的硅烷化合物的混合物,所述混合物含有以硅为基础,至少 70% 式 (3) 的可水解的硅烷化合物。

[0032] 发明的有益效果

[0033] 光掩模坯料包括具有更高的耐氯干蚀刻性的蚀刻掩模膜。蚀刻掩模膜允许光掩模坯料通过蚀刻加工。蚀刻掩模膜尽管是薄膜,但将确保甚至通过氯干刻蚀,也能进行高精度的加工。

具体实施方式

[0034] 在本发明的公开内容中,单数形式“一个、一、该 (a, an, the)”包括复数个提到的物体,除非另有说明。“任选的”或“任选地”是指随后描述的事件或情况可能或可能没有发生,且该措辞包括其中事件或情况发生过的事例和其中没有发生过的事例。

[0035] 在具有通过溅射沉积的硅化钼或铬基础材料膜的光掩模坯料的加工中,抗蚀剂图案通过蚀刻转印到膜上。然而,在抗蚀剂和膜之间的蚀刻选择性没有足够高。当随着小型化的进展,抗蚀剂膜的厚度下降时,另一重要的问题是如何确保加工精度。

[0036] 对于高精度的图案形成来说,在制备光掩模中长期采用使用硬掩模技术的方法。例如,在硅化钼基础材料的半色调相移膜的加工中,抗蚀剂图案起先 (once) 转印到在半色调相移膜上沉积的铬基础材料的光屏蔽膜上,和所得图案才然后转印到半色调相移膜上。为了与日益苛刻的小型化需求一致,还提出了在光屏蔽膜加工工艺本身内使用硬掩模。

[0037] 在半导体器件的制备中常常使用 SOG 膜作为硬掩模膜,它将在该工艺过程中有利地表现,因为甚至当相对厚时,可简单地通过在基底上涂布 SOG 膜形成液体并烧结,形成平坦度高的硅氧化物基础材料膜。此外,在光掩模的加工中,在 JP-A 2008-026500 中提出当

加工铬基础材料膜时,可使用 SOG 膜作为蚀刻掩模膜。

[0038] 尽管如此,但发明人证明若在铬基础材料的加工中通用 SOG 膜实际用作蚀刻掩模膜时,SOG 膜具有不足的抗铬基础材料的氯干蚀刻性,从而导致 LER 增加的转印图案。原则上可通过增加蚀刻掩模膜的厚度来解决耐蚀刻性问题。然而,显著厚度的蚀刻掩模膜具有的较大风险是,当除去不需要的膜时残留有残渣。在图案转印之后必须除去的一部分膜材料可能留下,亦即所谓的黑缺陷增加。

[0039] 本发明使用硅氧化物基础材料膜形成组合物(也称为 SOG 成膜组合物),它包括:

[0040] (A) 可水解的硅烷化合物的水解缩合物,

[0041] (B) 具有通式 (1) 或 (2) 的化合物:

[0042] L_aH_bX (1)

[0043] 此处 L 是锂、钠、钾、铷或铯, X 是羟基或 1-30 个碳原子的单-或多官能的有机酸基, a 是至少为 1 的整数, b 为 0 或至少为 1 的整数,和 a+b 等于羟基或有机酸基的官能度,

[0044] MA (2)

[0045] 此处 M 是叔铵、仲碘鎓或季铵,和 A 是非亲核的抗衡离子,和

[0046] (C) 有机溶剂。

[0047] 各种缩合物被称为可用于 SOG 成膜的可水解硅烷化合物的水解缩合物。在本发明的组合物中,可使用各种水解缩合物,优选含具有通式 (3) 化合物的可水解硅烷化合物的水解缩合物:

[0048] R_nSiX_{4-n} (3)

[0049] 此处 R 是氢或 1-12 个碳原子的任选取代的脂族烃基,或者任选取代的芳烃基, X 是 1-4 个碳原子的烷氧基、卤素原子或 2-5 个碳原子的烷基羰氧基,和 n 为 0 或 1。

[0050] 在式 (3) 中, X 是通过水解反应转化成硅烷醇基,硅烷醇基又经历缩合反应的可水解基团。具体地, X 选自 C_1-C_4 烷氧基、卤素原子,例如氯,和 C_2-C_5 烷基羰氧基。在这些当中,优选 C_1-C_4 烷氧基,因为与卤素相比,相应的化合物可容易获得且形成清洁产品。例举的烷氧基包括甲氧基和乙氧基,以及丙氧基和丁氧基,包括其结构异构体。例举的 C_2-C_5 烷基羰氧基包括乙酰氧基和丙酰氧基、丁酰氧基和戊酰氧基 (pentyloxy),其中包括烷基部分的结构异构体。

[0051] 在式 (3) 中, R 是氢或 1-12 个碳原子的脂族烃基,或芳烃基。合适的脂族烃基包括烷基、链烯基和炔基,它们可以是直链、支链或环状,且还包括芳基取代的基团,例如芳烷基。脂族和芳族烃基可进一步包括其中一个或多个氢原子被取代基取代的这些基团的取代形式。脂族和芳族烃基可进一步包括其中在碳原子之间插入 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCOO-$ 的这些基团。

[0052] 在 JP-A 2007-302873 和 JP-A 2008-019423 中例举了 R 的合适基团,且任何这些基团可在本发明中使用。优选实例包括氢、脂族烃基,典型地烷基,例如甲基和乙基以及丙基、丁基、戊基和己基,包括其结构异构体,环烷基,例如环己基,烯基,例如乙烯基和烯丙基,芳烃基,例如苯基。合适的取代基包括卤素原子,例如氟、氯、溴和碘,烷氧基,例如甲氧基和乙氧基,酰基、酰氧基,环氧基,酯,羟基,和内酯。

[0053] 具有式 (3) 的可水解硅烷化合物可单独或者以两种或更多种的混合物使用。从低成本、高性能和稳定质量的角度考虑,优选式 (3) 的可水解硅烷化合物的含量以硅为基础,

为至少 70%。

[0054] 除了具有式 (3) 的可水解硅烷化合物以外,还可使用式 (3) 的双官能的可水解硅烷化合物,其中 n 为 2,和单官能的可水解硅烷化合物,若小量的话。由于这些硅烷化合物倾向于有损于 SOG 膜的耐蚀刻性,因此以硅为基础,其含量优选下降到或者低于 30mol%。也可使用含多个硅原子的可水解硅烷,正如 JP-A 2007-302873 和 JP-A 2008-019423 中所述。

[0055] 根据 JP-A 2007-302873 和 JP-A 2008-019423 中所述的任何公知的技术,可在酸或碱催化剂存在下,在水中水解并缩合前述的一种或多种可水解硅烷化合物,形成缩合物。为了获得较高的耐蚀刻性,在酸催化剂存在下生产的缩合物优选用作主要组分。也就是说,仅仅使用来自于酸催化剂的缩合物,或者较高重量分数来自于酸催化剂的缩合物和较低重量分数来自于碱催化剂的缩合物的混合物。下文可水解的硅烷化合物有时称为“硅单体”。

[0056] 水解缩合所使用的酸催化剂的实例包括氢氟酸、盐酸、氢溴酸、硫酸、硝酸、高氯酸、磷酸、甲磺酸、苯磺酸和甲苯磺酸。所使用的适量催化剂在 10^{-6} -10 摩尔,更优选 10^{-5} -5 摩尔和甚至更优选 10^{-4} -1 摩尔 / 摩尔硅单体范围内。

[0057] 可水解硅烷化合物的水解缩合生产缩合物所使用的水的合适用量范围为 0.01-100 摩尔,更优选 0.05-50 摩尔,和甚至更优选 0.1-30 摩尔 / 摩尔与可水解硅烷化合物相连的可水解取代基。添加大于 100 摩尔水是不经济的,因为必须使用超大反应体系。

[0058] 在进行水解中,将硅单体加入到催化剂的水溶液中,于是开始水解缩合反应。在这一点处,可已将有机溶剂加入到催化剂水溶液中,和 / 或可已用有机溶剂稀释单体。反应温度范围为 0-100°C,和优选 5-80°C。在优选的工序中,在逐滴添加单体的过程中,温度保持在 5-80°C 范围内,然后在 20-80°C 的温度下熟化该溶液。

[0059] 可加入到催化剂水溶液中或者可水解硅烷化合物可用其稀释的有机溶剂可选自公知的溶剂,优选水溶性溶剂。合适的溶剂包括醇,例如甲醇、乙醇、1-丙醇和 2-丙醇,多元醇,例如乙二醇和丙二醇,多元醇的缩合衍生物,例如丙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚和乙二醇单丙醚、丙酮、乙腈和四氢呋喃。在这些当中,优选沸点低于或等于 100°C 的那些溶剂。所使用的溶剂的合适用量范围为 0-1000ml,更优选 0-500ml/mol 单体。较大量的溶剂是不经济的,因为必须使用超大反应体系。

[0060] 之后,视需要中和催化剂,并真空除去通过水解缩合反应形成的醇,从而得到水溶液形式的反应混合物。在水中变为碱的任何碱性物质可用于中和。所使用的碱性物质的合适的用量相对于用作催化剂的酸,为 0.1-2 当量。

[0061] 可通过公知的方式,除去催化剂,例如通过如 JP-A 2007-302873 和 JP-A 2008-019423 中所述的洗涤与分离,纯化所得反应溶液(或缩合物)。在一般的过程中,反应溶液可转化成涂料组合物,且不需要通过真空除去醇或来自于反应中的副产物并同时用涂料溶剂来交换,从而分离缩合物以将其回收。

[0062] 在溶剂交换时含硅化合物变得不稳定的情况下,可将稳定剂加入到反应混合物中。稳定剂优选选自 1-30 个碳原子的单或多官能的有机酸。稳定剂的优选实例包括草酸、马来酸、甲酸、乙酸、丙酸和柠檬酸。可使用两种或更多种酸的混合物维持稳定性。相对于 100 重量份组合物内的含硅化合物,稳定剂的合适用量为 0.001-25 份,更优选 0.01-15 份,和甚至更优选 0.1-5 重量份。

[0063] 在硅氧化物基础材料的成膜组合物内的组分 (B) 是选自具有通式 (1) 和 (2) 的化

合物中的至少一种交联促进剂：



[0065] 此处 L 是锂、钠、钾、铷或铯，X 是羟基或 1-30 个碳原子的单-或多官能的有机酸基，a 是至少为 1 的整数，b 为 0 或至少为 1 的整数，和 a+b 等于羟基或有机酸基的官能度，

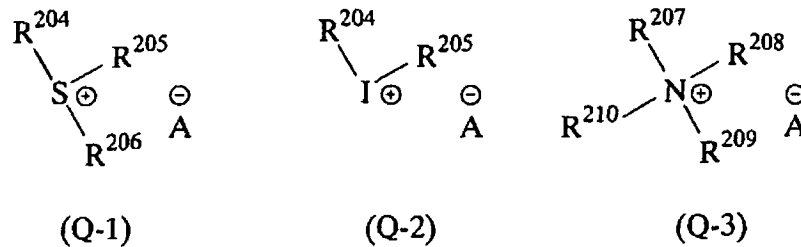


[0067] 此处 M 是叔硫、仲碘鎓或季铵，和 A 是非亲核的抗衡离子。添加交联促进剂将赋予硅氧化物基础材料膜充足的耐氯干蚀刻性，甚至在薄膜形式下。

[0068] 式 (1) 的合适化合物包括碱金属氢氧化物，和碱金属有机酸盐。实例包括锂、钠、钾、铷和铯的氢氧化物，以及锂、钠、钾、铷和铯与甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、油酸、硬脂酸、亚油酸、亚麻酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、水杨酸、三氟乙酸、单氯乙酸、二氯乙酸和三氯乙酸的单官能盐，以及锂、钠、钾、铷和铯与草酸、丙二酸、甲基丙二酸、乙基丙二酸、丙基丙二酸、丁基丙二酸、二甲基丙二酸、二乙基丙二酸、琥珀酸、甲基琥珀酸、戊二酸、己二酸、衣康酸、马来酸、富马酸、柠康酸、柠檬酸和碳酸的单或双官能盐。

[0069] 式 (2) 的合适化合物包括分别具有下式 (Q-1)、(Q-2) 和 (Q-3) 的硫、碘鎓和铵化合物。

[0070]



[0071] 此处 R^{204} 、 R^{205} 和 R^{206} 独立地为 1-12 个碳原子的直链、支链或环状的烷基、烯基、氧代烷基或氧代烯基，6-20 个碳原子的取代或未取代的芳基，或 7-12 个碳原子的芳烷基或芳氧代烷基，其中一些或所有氢原子可被烷氧基或其他基团取代。 R^{205} 和 R^{206} 可一起形成环，和在形成环的情况下，各自为 C_1 - C_6 亚烷基。 A^- 是非亲核的抗衡离子。 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 和 R^{210} 与针对 R^{204} 、 R^{205} 和 R^{206} 的定义一样，或者可以是氢。 R^{207} 和 R^{208} ，或 R^{207} 、 R^{208} 和 R^{209} 可一起形成环，和在形成环的情况下，各自为 C_3 - C_{10} 亚烷基。

[0072] 前述 R^{204} 、 R^{205} 、 R^{206} 、 R^{207} 、 R^{208} 、 R^{209} 和 R^{210} 可以相同或不同。例如，合适的烷基包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、环戊基、环己基、环庚基、环丙基甲基、4-甲基环己基、环己基甲基、降冰片基和金刚烷基。合适的烯基包括乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基和环己烯基。合适的氧代烷基包括 2-氧环戊基和 2-氧环己基以及 2-氧丙基、2-环戊基-2-氧乙基、2-环己基-2-氧乙基和 2-(4-甲基环己基)-2-氧乙基。合适的芳基包括苯基和萘基；烷氧基苯基，例如对甲氧基苯基、间甲氧基苯基、邻甲氧基苯基、乙氧基苯基、对叔丁氧基苯基和间叔丁氧基苯基；烷基苯基，例如 2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、乙基苯基、4-叔丁基苯基、4-丁基苯基和二甲基苯基；烷基萘基，例如甲基萘基和乙基萘基；烷氧基萘基，例如甲氧基萘基和乙氧基萘基；二烷基萘基，例如二甲基萘基和二乙基萘基；和二烷氧基萘基，例如二甲氧基萘基和二乙氧基萘基。合适的芳烷基包括苄基、苯乙基和 phenethyl。合适的芳氧代烷基包括 2-芳基-2-氧乙基，

例如 2- 苯基 -2- 氧乙基、2-(1- 萘基)-2- 氧乙基和 2-(2- 萘基)-2- 氧乙基。

[0073] 用 A⁻ 表示的非亲核的抗衡离子的实例包括单价离子, 例如羟基、甲酸根、乙酸根、硝酸根、丙酸根、丁酸根、戊酸根、己酸根、庚酸根、辛酸根、壬酸根、癸酸根、油酸根、硬脂酸根、亚油酸根、亚麻酸根、苯甲酸根、邻苯二甲酸根、间苯二甲酸根、对苯二甲酸根、水杨酸根、三氟乙酸根、单氯乙酸根、二氯乙酸根、三氯乙酸根、氟离子、氯离子、溴离子和碘离子; 和单 - 或二价离子, 例如草酸根、丙二酸根、甲基丙二酸根、乙基丙二酸根、丙基丙二酸根、丁基丙二酸根、二甲基丙二酸根、二乙基丙二酸根、琥珀酸根、甲基琥珀酸根、戊二酸根、己二酸根、衣康酸根、马来酸根、富马酸根、柠康酸根、柠檬酸根和碳酸根离子。

[0074] 可单独或以两种或更多种的混合物使用交联促进剂。相对于 100 重量份在硅氧化物基础材料成膜组合物内的组分 (A), 所添加的交联促进剂 (B) 的合适的用量是 0.01-50 份, 更优选 0.1-40 重量份。

[0075] 在硅氧化物基础材料的成膜组合物内, 组分 (C) 是充当涂布溶剂的有机溶剂。在制备含硅化合物中所使用的有机溶剂可以原样使用。此处所使用的优选溶剂包括单烷基醚, 例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇和二丙二醇。更优选, 溶剂选自丙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚和乙二醇单丙醚。视需要可使用有机溶剂供额外稀释。

[0076] 除了溶剂以外, 还可添加任何公知的稳定剂组分, 例如水。为了在 152mm (6 英寸) 正方形光掩模坯料上沉积厚度为 1-10 纳米的硅氧化物基础材料层, 相对于 100 重量份组分 (A), 包括水在内的全部溶剂量优选为 1000-250,000 份, 更优选 10,000-200,000 重量份。

[0077] 此外, 优选将稳定剂加入到硅氧化物基础材料的成膜组合物内, 以便组合物储存稳定且保持备用。合适的稳定剂包括 1-30 个碳原子的单 - 或多官能的有机酸。可添加的例举酸包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、油酸、硬脂酸、亚油酸、亚麻酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、水杨酸、三氟乙酸、单氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、草酸、丙二酸、甲基丙二酸、乙基丙二酸、丙基丙二酸、丁基丙二酸、二甲基丙二酸、二乙基丙二酸、琥珀酸、甲基琥珀酸、戊二酸、己二酸、衣康酸、马来酸、富马酸、柠康酸和柠檬酸。特别优选草酸、马来酸、甲酸、乙酸、丙酸和柠檬酸。可使用两种或更多种酸的混合物维持稳定性。相对于 100 重量份组分 (A), 所添加的稳定剂的合适用量是 0.001-25 份, 更优选 0.01-15 份, 甚至更优选 0.1-5 重量份。此外, 优选有机酸的添加量使得组合物的 pH 值可以是 0-7, 更优选 0.3-6.5, 和甚至更优选 0.5-6。

[0078] 通过任何公知的技术, 例如旋涂, 将上述制备的硅氧化物基础材料的成膜组合物施加到带有膜的基底上, 和热处理, 形成厚度为 1-10 纳米的硅氧化物基础材料膜。这导致具有硅氧化物基础材料膜作为蚀刻掩模膜的光掩模坯料。

[0079] 尽管这一膜沉积工序包括涂布和加热步骤, 但加热步骤具有诱导在充足的密度下 Si-O-Si 交联的作用。优选的加热条件包括 100-400°C 的温度和 60-1200 秒的时间。由于交联促进剂作为组分 (B) 包含在硅氧化物基础材料的成膜组合物内, 在最多 300°C 的温度下加热足以实现交联密度和铬基础材料的耐干蚀刻性, 而最多 300°C 的温度对包括在光掩模坯料内的光学膜或蚀刻掩模膜下方的其他膜没有有害影响。

[0080] 来自于上述工序的膜的厚度为 1-10 纳米。至少 1 纳米的膜厚度将确保甚至当通过

含氧的氯干蚀刻来加工厚度为约 100 纳米的铬基础材料层时,膜显示出充足的耐蚀刻性,以避免 LER 增加。最多 10 纳米的膜厚度将确保当随后通过干蚀剥离膜时,避免因残渣导致的黑缺陷形成。

[0081] 本发明的光掩模坯料包括透明基底,典型地石英基底,在其上形成的膜,该膜包含包括由铬基础材料组成的最外层的一层或更多层,和在最外层上的硅氧化物基础材料膜形式的蚀刻掩模膜。

[0082] 被硅氧化物基础材料膜覆盖的最外层由铬基础材料,典型地金属铬或铬化合物组成。铬化合物膜可以是加工任选地含过渡金属的硅化合物膜用的光屏蔽膜或者蚀刻掩模膜。由于在干蚀铬化合物膜的过程中,在任何一种情况下,硅氧化物基础材料膜具有蚀刻掩模膜的相同功能,因此下述说明是指其中铬化合物膜是光屏蔽膜的实施方案。

[0083] 在其中光掩模坯料具有铬基础材料的光屏蔽膜的实施方案中,光掩模坯料可拟用于二元掩模或者相移掩模。在二元掩模 - 形成的光掩模坯料的情况下,光屏蔽膜可包括抗反射层和光屏蔽层,其中这两层可以是铬基础材料,或者在外表面一侧上的整个抗反射膜可由铬基础材料形成,或者在外表面一侧上的抗反射膜的仅仅表面层可由铬基础材料形成,和底层由任选地含过渡金属的硅化合物材料形成。在形成相移掩模的光掩模坯料的情况下,可以考虑在相移膜上的具有铬基础光屏蔽膜的光掩模坯料。

[0084] 正如 JP-A 2008-026500 和 JP-A 2007-302873 和其内引证的参考文献中所述,具有铬基础材料的最外层的光掩模坯料是公知的。尽管此处省去详细说明,但当含抗反射层和光屏蔽层的光屏蔽膜由铬基础材料组成时,可使用下述层结构。

[0085] 在其中含抗反射层和光屏蔽层的光屏蔽膜由铬基础材料组成的实例中,可按照抗反射层和光屏蔽层的顺序从外表面一侧层叠各层,或者按照抗反射层、光屏蔽层和抗反射层的顺序,从外表面一侧层叠各层。每一抗反射层和光屏蔽层可由多层子层组成。当子层具有不同组成时,该组合物可由子层至子层连续或不连续地梯度变化(grade)。此处所使用的铬基础材料可以是金属铬或由金属铬和轻元素,例如氧、氮或碳组成的材料。此处所使用的实例包括金属铬、氧化铬、氮化铬、碳化铬、氮氧化铬、碳氧化铬、碳氮化铬和碳氮氧化铬。

[0086] 由其形成光屏蔽膜的铬基础材料可优选具有基本上由 50-100 原子%,更优选 60-100 原子%铬,0-50 原子%,更优选 0-40 原子%氧,0-50 原子%,更优选 0-40 原子%氮,和 0-20 原子%,更优选 0-10 原子%碳形成的组成。

[0087] 由其形成抗反射膜的铬化合物可优选具有基本上由 30-70 原子%,更优选 35-50 原子%铬,0-60 原子%,更优选 20-60 原子%氧,0-50 原子%,更优选 3-30 原子%氮,和 0-20 原子%,更优选 0-5 原子%碳形成的组成。

[0088] 优选光屏蔽层的厚度为 10-100 纳米。若厚度小于 10 纳米,则不可能获得充足的光屏蔽效果,尽管这取决于光屏蔽层的结构。若厚度大于 100 纳米,则可能出现侧面蚀刻和加工精度下降的问题,例如因邻近偏移效应导致图案的尺寸变化。

[0089] 抗反射膜当厚度通常为 5-50 纳米,优选 10-30 纳米时,它产生所需的抗反射效果,尽管厚度随在制备光掩模过程中所使用的光的波长或者在使用光掩模过程中所必需的检测而变化。尤其对于 ArF 准分子激光器平版印刷术来说,抗反射膜的厚度为 15-25 纳米。

[0090] 当拟用于二元掩模时,通过调节其组成与厚度,光屏蔽膜的光学密度可以是至少 2.0,更优选 2.5-4。同样,当拟用于半色调相移掩模时,与半色调相移膜结合的光屏蔽膜的

光学密度可以是至少 2.0,更优选 2.5-4。此外,通过调节其组成与厚度,抗反射层的反射率相对于曝光和检测光,可以是最多 20%。

[0091] 在其中光屏蔽膜完全由铬基础材料组成的实施方案中,例如如下所述加工光掩模坯料。

[0092] 首先,在具有铬基础材料的光屏蔽膜和在其上沉积的硅氧化物基础材料膜的光掩模坯料上形成抗蚀剂膜。此处所使用的抗蚀剂可以根据特定的图案曝光方法来选择。由于通常使用电子束 (EB) 平版印刷术,形成本发明的光掩模坯料可应用到其上的微细图案,因此典型地使用含芳族树脂的化学放大的 EB 抗蚀剂。可根据图案类型选择或者正性或者负性抗蚀剂。用 EB 以图案状辐照抗蚀剂膜,之后借助 PEB 和显影 (这也取决于所使用的抗蚀剂类型),形成抗蚀剂图案。

[0093] 通过干蚀刻,将抗蚀剂图案转印到硅氧化物基础材料膜上。干蚀刻可以在含氟气体内的标准干蚀。含氟气体的实例包括氟气、含碳和氟气体,例如 CF_4 和 C_2F_6 ,和含硫与氟的气体,例如 SF_6 。不含氟的气体,例如氩气和含氟气体的混合物也是有用的。可视需要添加氧气或另一气体。

[0094] 接下来,视需要,通过氧气等离子体,剥离抗蚀剂膜。使用硅氧化物基础材料的所得图案作为蚀刻掩模,通过干蚀刻,将该图案转印到铬基础材料的光屏蔽膜上。也可使用抗蚀剂膜和硅氧化物基础材料膜的图案作为掩模,转印图案。干蚀可以是标准的含氧气的氯干蚀。干蚀条件包括任选地在惰性气体,例如氩气内,体积流速比 ($Cl_2 : O_2$) 为 1 : 2-20 : 1 的氯气和氧气的混合物。

[0095] 在含氧气的氯干蚀过程中,硅氧化物基础材料的图案尽管是薄膜,但由于具有高的 Si-O-Si 交联密度导致显示出高的耐蚀刻性。这将确保图案的高精度转印。

[0096] 一旦通过干蚀完成光屏蔽图案,则剥离硅氧化物基础材料的图案。可通过湿法蚀刻例如普通的 SOG 膜,进行这一剥离。由于该膜薄至 1-10 纳米,因此也可通过干蚀,剥离图案,并且不留下残渣。

[0097] 实施例

[0098] 以下通过阐述,决不是限制,给出合成例、实施例和对比例。

[0099] 合成含硅化合物 (可水解硅烷的水解缩合物)

[0100] 合成例 1

[0101] 向 1000ml 玻璃烧瓶中引入 60g 甲醇、200g 去离子水和 1g 35% 盐酸。在室温下向其中添加 50g 四乙氧基硅烷、100g 甲基三甲氧基硅烷和 10g 苯基三甲氧基硅烷的混合物。该混合物在室温下保持 8 小时以供水解缩合,之后真空蒸馏掉甲醇和副产物乙醇。然后添加 800ml 乙酸乙酯和 300ml 丙二醇单丙醚,并分离掉水层,除去在反应中所使用的盐酸。为了维持有机层,添加 100ml 1% 马来酸的水溶液,接着搅拌,静态保持和分离。重复 2 次。向有机层中添加 100ml 去离子水,接着搅拌,静态保持和分离。重复 3 次。向有机层中添加 200ml 丙二醇单丙醚,真空浓缩,得到 300g 含硅化合物 #1 的丙二醇单丙醚溶液 (聚合物浓度 21%)。通过离子色谱法分析该溶液,但没有检测到氯离子。相对于聚苯乙烯标准物,含硅化合物 #1 的重均分子量 (Mw) 为 2000。

[0102] 合成例 2

[0103] 重复合成例 1 的工序,所不同的是使用 100g 甲基三甲氧基硅烷和 20g 苯基三甲氧

基硅烷的混合物替代 50g 四乙氧基硅烷、100g 甲基三甲氧基硅烷和 10g 苯基三甲氧基硅烷的混合物。获得 300g 含硅化合物 #2 的丙二醇单丙醚溶液（聚合物浓度 19%）。通过离子色谱法分析该溶液，但没有检测到氯离子。相对于聚苯乙烯标准物，含硅化合物 #2 的重均分子量 (Mw) 为 3000。

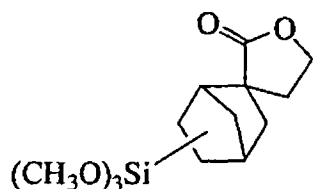
[0104] 合成例 3

[0105] 重复合成例 1 的工序，所不同的是使用 260g 去离子水、5g 65% 硝酸、70g 四甲氧基硅烷、70g 甲基三甲氧基硅烷和 10g 苯基三甲氧基硅烷替代 60g 甲醇、200g 去离子水、1g 35% 盐酸、50g 四乙氧基硅烷、100g 甲基三甲氧基硅烷和 10g 苯基三甲氧基硅烷。获得 300g 含硅化合物 #3 的丙二醇单丙醚溶液（聚合物浓度 20%）。通过离子色谱法分析该溶液，但没有检测到硝酸根离子。相对于聚苯乙烯标准物，含硅化合物 #3 的重均分子量 (Mw) 为 2500。

[0106] 合成例 4

[0107] 向 1000ml 玻璃烧瓶中引入 260g 去离子水和 1g 35% 盐酸。在室温下向其中添加 70g 四甲氧基硅烷、25g 甲基三甲氧基硅烷和 25g 具有以下所示的式 (i) 的硅烷化合物和 10g 苯基三甲氧基硅烷的混合物。混合物在室温下保持 8 小时以供水解缩合，之后真空蒸馏掉副产物甲醇。然后添加 800ml 乙酸乙酯和 300ml 丙二醇单丙醚，并分离掉水层。向残留的有机层中添加 100ml 去离子水，接着搅拌，静态保持和分离。重复 3 次。向有机层中添加 200ml 丙二醇单丙醚，真空浓缩，得到 300g 含硅化合物 #4 的丙二醇单丙醚溶液（聚合物浓度 20%）。通过离子色谱法分析该溶液，但没有检测到氯离子。相对于聚苯乙烯标准物，含硅化合物 #4 的重均分子量 (Mw) 为 1800。

[0108]

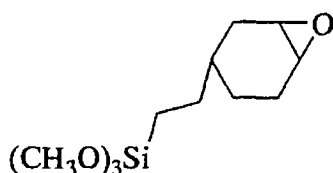


[i]

[0109] 合成例 5

[0110] 向 1000ml 玻璃烧瓶中引入 200g 乙醇、100g 去离子水和 3g 甲磺酸。在室温下向其中添加 40g 四甲氧基硅烷、10g 甲基三甲氧基硅烷、50g 具有以下所示的式 (ii) 的硅烷化合物和 10g 苯基三甲氧基硅烷的混合物。混合物在室温下保持 8 小时以供水解缩合，之后真空蒸馏掉副产物甲醇。然后添加 800ml 乙酸乙酯和 300ml 丙二醇单乙醚，并分离掉水层。向残留的有机层中添加 100ml 去离子水，接着搅拌，静态保持和分离。重复 3 次。向有机层中添加 200ml 丙二醇单乙醚，真空浓缩，得到 300g 含硅化合物 #5 的丙二醇单乙醚溶液（聚合物浓度 20%）。通过离子色谱法分析该溶液中的甲磺酸根离子，发现 99% 所使用的酸已被除去。相对于聚苯乙烯标准物，含硅化合物 #5 的重均分子量 (Mw) 为 2100。

[0111]



[ii]

[0112] 制备硅氧化物基础材料的成膜组合物

[0113] 制备例 1-10

[0114] 通过根据表 1 的配方,混合含硅化合物 #1-#5,酸,热交联促进剂,溶剂,和添加剂,并经孔度为 0.1 微米的氟树脂过滤器过滤,制备表示为 Sol. 1-10 的含硅成膜组合物溶液。

[0115] 表 1

[0116]

		含硅化合物 pbw	热交联促进剂 pbw	酸 pbw	溶剂 pbw	水和额外的溶剂 pbw	添加剂 pbw
制 备 例	1	Sol. 1 化合物 #1 (4.0)	TPSOAc (0.04)	马来酸 (0.04)	丙二醇单丙醚 (1600)	水(160) 乙醇(80)	无
	2	Sol. 2 化合物 #2 (4.0)	TPSOH (0.04)	草酸(0.02)	丙二醇单丙醚 (1600)	水(80)	无
	3	Sol. 3 化合物 #3 (4.0)	TPS-MA (0.4) TMAOAc (0.003)	马来酸 (0.01)	丙二醇单丙醚 (1600)	水(80)	无
	4	Sol. 4 化合物 #4 (4.0)	TPS-MA (0.4) TMAOAc (0.003)	马来酸 (0.01) 草酸(0.01)	丙二醇单丙醚 (1600)	水(80)	无
	5	Sol. 5 化合物 #5 (4.0)	TPSN (0.04)	马来酸 草酸(0.01)	丙二醇单乙醚 (1600)	水(80)	无
	6	Sol. 6 化合物 #1 (4.0)	TPS-MA (0.04)	马来酸 (0.01)	丙二醇单丙醚 (1600)	水(80)	TPS-Nf (0.02)
	7	Sol. 7 化合物 #1 (4.0)	TPSOAc (0.04)	马来酸 (0.01)	丙二醇单丙醚 (1600)	无	无
	8	Sol. 8 化合物 #1 (4.0)	无	马来酸 (0.01)	丙二醇单丙醚 (1600)	水(80)	无
	9	Sol. 9 化合物 #1 (4.0)	无	马来酸 (0.01)	丙二醇单丙醚 (1600)	水(11)	无
	10	Sol. 10 化合物 #1 (4.0)	TPSOAc (0.04)	马来酸 (0.04)	丙二醇单丙醚 (220)	水(22) 乙醇(11)	无

- [0117] TPSoAc :三苯基铈乙酸盐 (可光降解的热交联促进剂)
- [0118] TPSoH :三苯基铈氢氧化物 (可光降解的热交联促进剂)
- [0119] TPS-MA :单 (三苯基铈) 马来酸盐 (可光降解的热交联促进剂)
- [0120] TMAOAc :四甲基乙酰胺 (可光降解的热交联促进剂)
- [0121] TPSN :三苯基铈硝酸盐 (可光降解的热交联促进剂)
- [0122] TPS-Nf :三苯基铈九氟丁磺酸盐 (光酸产生剂)
- [0123] 实施例 1-7 和对比例 1-3
- [0124] 沉积硅氧化物基础材料膜
- [0125] 制备光掩模坯料,所述光掩模坯料包括石英基底、在该基底上形成的厚度为 75 纳米和透光率为 6% 且相对于 193 纳米波长的光,相移 180° 的 MoSiON 的相移膜 (Mo : Si : O : N = 1 : 4 : 1 : 4 摩尔比),和在相移膜上形成的厚度为 44 纳米的 CrN 的光屏蔽膜 (Cr : N = 9 : 1 摩尔比)。在该坯料上旋涂 Sol. 1-10 的每一种,并在 250°C 下烘烤 10 分钟,形成厚度为 5 纳米的含硅膜。
- [0126] 在热板上,在 110°C 下进一步烘烤掩模坯料 10 分钟。通过光学椭圆计 (J. A. Woolam),测量膜的厚度。在从外部周边向内延伸 10mm 的周边带不包括在内的坯料基底表面内的 15 个点处进行厚度测量,并计算膜厚平均值和范围。
- [0127] 耐蚀刻性
- [0128] 在其上具有形成的硅氧化物基础材料膜的基底上,使用旋涂机,涂布 EB 平版印刷化学放大的抗蚀剂液体 SEBP-9012 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 到 90 纳米的厚度。
- [0129] 使用 EB 掩模书写器体系 EBM5000 (NuFlare Technology, Inc., 加速电压 50keV),将抗蚀剂暴露于 EB 下,在 110°C 下曝光后烘烤 (PEB) 10 分钟,并采用 2.38wt% 四甲基氢氧化铵水溶液显影,形成含 200nm 线 - 和 - 间距 (line-and-space) 图案和 100nm 线图案的正性图案。在最佳剂量 (敏感度 Eop) 下进行曝光,在 200nm 线 - 和 - 间距图案的顶部和底部提供 1 : 1 的分辨率。
- [0130] 如下所述评价耐蚀刻性。使用干蚀装置,采用充当掩模的抗蚀剂图案,干蚀通过抗蚀剂图案曝光的含硅膜,并在下述氟干蚀条件下构图。
- [0131] 含硅膜的蚀刻条件为 :
- [0132] RF1 (RIE) :CW 54V
- [0133] RF2 (ICP) :CW 325W
- [0134] 压力 : 5mTorr
- [0135] SF₆ : 18sccm
- [0136] O₂ : 45sccm
- [0137] 蚀刻时间 1min
- [0138] 接下来,通过氧气等离子体,剥离抗蚀剂图案。使用构图的含硅膜作为掩模,干蚀通过该图案曝光的 Cr 光屏蔽膜,并在下述氯干蚀条件下构图。
- [0139] Cr 光屏蔽膜的蚀刻条件为 :
- [0140] RF1 (RIE) :脉冲 700V
- [0141] RF2 (ICP) :CW 400W
- [0142] 压力 : 6mTorr

[0143] Cl₂ : 185sccm

[0144] O₂ : 55sccm

[0145] He : 9.25sccm

[0146] 蚀刻时间 7min

[0147] 接下来,使用构图的Cr光屏蔽膜作为掩模,干蚀通过该图案曝光的MoSiON的相移膜(Mo : Si : O : N = 1 : 4 : 1 : 4 摩尔比),并在下述氟干蚀条件下构图,于是形成掩模图案。此刻,通过干蚀,除去覆盖构图的Cr光屏蔽膜的构图含硅膜。

[0148] MoSiON 相移膜的蚀刻条件为 :

[0149] RF1 (RIE) : CW 54V

[0150] RF2 (ICP) : CW 325W

[0151] 压力 : 5mTorr

[0152] SF₆ : 18sccm

[0153] O₂ : 45sccm

[0154] 蚀刻时间 2min

[0155] 测量来自于蚀刻的相移膜图案的线边缘粗糙度 (LER),和通过缺陷检测,观察没有进行过抗蚀剂构图的区域是否具有含硅膜的任何残渣。具体地,在 SEM S-8840 (Hitachi, Ltd.) 下,沿着 100nm 线图案的 5 微米的纵向距离,在 50 个点处测量 LER,并计算 3σ 值。较低值表明较好的性能。对于缺陷检测来说,使用掩模坯料检测体系 MagicsM1320 (Lasertec Corp.), 计量在 10cm 的正方形 (正方形的区域 10cm×10cm) 内的缺陷数量。较低值表明较好的性能。

[0156] 表 2

[0157]

	组合物	含硅膜的厚度	LER	在 10cm 正方形内的缺陷数量
实施例 1	Sol. 1	5nm	2nm	< 10
实施例 2	Sol. 2	5nm	2nm	< 10
实施例 3	Sol. 3	5nm	2nm	< 10
实施例 4	Sol. 4	5nm	2nm	< 10
实施例 5	Sol. 5	5nm	2nm	< 10
实施例 6	Sol. 6	5nm	2nm	< 10
实施例 7	Sol. 7	5nm	2nm	< 10
对比例 1	Sol. 8	5nm	8nm	< 10
对比例 2	Sol. 9	40nm	4nm	> 50

对比例 3	So1. 10	40nm	2nm	> 50
-------	---------	------	-----	------

[0158] 表 2 的数据证明,在本发明范围内的具有含硅膜(它由具有向其内加入的交联促进剂的组合物形成)的光掩模坯料中,含硅膜显示出充足的抗氯干刻蚀性,即使该膜很薄,从而确保铬基础材料的光屏蔽膜的精确加工。曾转印到铬基础材料膜上的图案将被进一步转印到金属硅基础材料的相移膜上,导致具有最小 LER 的线图案。相反,当含硅膜的厚度为 5nm 时,具有由不含交联促进剂的组合物形成的含硅膜的光掩模坯料,在铬基础材料的光屏蔽膜的加工中无法高精度图案转印,从而导致 LER 增加的线图案。在含硅膜的厚度为 40nm 的情况下,具有与对比例 1 相同材料的含硅膜的对比例 2 的 LER 得到改进,但缺陷数量增加,这是因为在剥离含硅膜之后形成残渣。