(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년09월13일
(11) 등록번호 10-1165242
(24) 등록일자 2012년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 1/38 (2012.01) *H01L 21/027* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7005657
(22) 출원일자(국제) 2005년09월08일
심사청구일자 2010년02월23일
(85) 번역문제출일자 2007년03월09일
(65) 공개번호 10-2007-0054198
(43) 공개일자 2007년05월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/016511
(87) 국제공개번호 WO 2006/028168
국제공개일자 2006년03월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00263161 2004년09월10일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP11316454 A*
JP2001312043 A*
JP3037763 B2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도판 인사츠 가부시키가이샤
일본 도쿄도 다이토구 다이토 1쵸메 5반 1고
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도꾜도 지요다꾸 오떼마치 2쪼메 6방 1고
(72) 발명자
요시카와 히로키
일본 942-0091 니이가타켄 조에츠시 구비키쿠 니시후쿠시마 28반지 1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤신기노자이료 기쥬츠겐쿠쇼 내
이나즈키 유키오
일본 942-0091 니이가타켄 조에츠시 구비키쿠 니시후쿠시마 28반지 1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤신기노자이료 기쥬츠겐쿠쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
송봉식, 정삼영

전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 김지은

(54) 발명의 명칭 **포토마스크 블랭크 및 포토마스크**

(57) 요 약

투명 기판 상에 노광 광에 대하여 투명한 영역과 실효적으로 불투명한 영역을 갖는 마스크 패턴을 마련한 포토마스크의 소재가 될 포토마스크 블랭크로서, 투명 기판 상에 다른 막(A)을 통하여 또는 통하지 않고 1층 또는 2층 이상의 차광막이 형성되고, 상기 차광막을 구성하는 층 중 적어도 한 층(B)이 주 성분으로 규소와 전이금속을 포함하며, 또한 규소와 전이금속의 몰비가 규소:금속=4~15:1(원자비)인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크, 및 이 포토마스크 블랭크를 이용하여 투명 기판 상에 노광 광에 대하여 투명한 영역과 실효적으로 불투명한 영역을 갖는 마스크 패턴을 형성하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 포토마스크.

(72) 발명자

오카자키 사토시

일본 942-0091 니이가타켄 조에츠시 구비키쿠 니시 후쿠시마 28반지 1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤신기노자이료 기쥬츠겐쿠쇼 내

하라구치 다카시

일본 110-8560 도쿄도 다이토쿠 다이토 1쵸메 5반 1고도판 인사츠 가부시키가이샤 내

이와카타 마사히데

일본 110-8560 도쿄도 다이토쿠 다이토 1쵸메 5반 1고도판 인사츠 가부시키가이샤 내

다카기 미키오

일본 110-8560 도쿄도 다이토쿠 다이토 1쵸메 5반 1고도판 인사츠 가부시키가이샤 내

후쿠시마 유이치

일본 110-8560 도쿄도 다이토쿠 다이토 1쵸메 5반 1고도판 인사츠 가부시키가이샤 내

사가 다다시

일본 110-8560 도쿄도 다이토쿠 다이토 1쵸메 5반 1고도판 인사츠 가부시키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

투명 기판 상에 노광 광에 대하여 투명한 영역과 불투명한 영역을 갖는 마스크 패턴을 구비한 포토마스크의 소재가 되는 포토마스크 블랭크로서,

투명 기판 상에 다른 막(A)을 통하여 또는 통하지 않고 1층 또는 2층 이상의 차광막이 형성되고, 이 차광막 상에, 반사방지막이 적층된 바이너리 마스크 블랭크이거나, 또는

투명 기판 상에 하프톤 위상 시프트 막을 포함하는 다른 막 (A)를 통하여 1층 또는 2층 이상의 차광막이 형성되고, 이 차광막 상에 반사방지막이 적층된 하프톤 위상 시프트 마스크 블랭크이고,

상기 차광막을 구성하는 층 중 적어도 한 층(B)은 규소와 전이금속을 포함하며, 또한 규소와 전이금속의 몰비가 규소:금속 = 4~15 : 1(원자비)이고,

노광 광에 대한 광학 농도가,

상기 바이너리 마스크 블랭크에 있어서는 차광막과 반사방지막을 합하여 2.5 이상이고,

상기 하프톤 위상 시프트 마스크 블랭크에 있어서는 위상 시프트 막, 차광막 및 반사방지막을 합하여 2.5 이상인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 전이금속이 몰리브덴인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 차광막을 구성하는 층 중 적어도 한 층(B)이 산소, 질소 및 탄소로부터 선택되는 1종 이상을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 차광막의 막 두께가 20~50㎚인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 반사방지막이 전이금속 실리사이드 산화물, 전이금속 실리사이드 질화물, 전이금속 실리사이드 산질화물, 전이금속 실리사이드 산화 탄화물, 전이금속 실리사이드 질화 탄화물 또는 전이금속 실리사이드 산질화 탄화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 전이금속 실리사이드가 몰리브덴 실리사이드인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 반사방지막이 크롬 산화물, 크롬 질화물, 크롬 산질화물, 크롬 산화 탄화물, 크롬 질화 탄화물 또는 크롬 산질화 탄화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 바이너리 마스크 블랭크인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 하프톤 위상 시프트 마스크 블랭크인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 포토마스크 블랭크를 이용하여, 투명 기판 상에 노광 광에 대하여 투명한 영역과 불투명한 영역을 갖는 마스크 패턴을 형성하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 포토마스크.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 반도체 집적 회로, CCD(전하 결합 소자), LCD(액정 표시 소자) 용 컬러 필터, 자기 헤드 등의 미세 가공에 사용되는 포토마스크 블랭크 및 포토마스크에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 반도체 가공에 있어서는, 특히 대규모 집적 회로의 고집적화에 의해 회로 패턴의 미세화가 점점 필요해지고 있으며, 회로를 구성하는 배선 패턴의 세선화나 셀을 구성하는 층간의 배선을 위한 컨택홀 패턴의 미세화 기술에 대한 요구가 점점 높아지고 있다. 따라서, 이들 배선 패턴이나 컨택홀 패턴을 형성하는 포토리소그래피에서 사용되는 회로 패턴이 기입된 포토마스크의 제조에서도, 상기 미세화에 따라 보다 미세하면서도 정확하게 회로 패턴을 기입할 수 있는 기술이 요구되고 있다.

[0003] 보다 정밀도가 높은 포토마스크 패턴을 포토마스크 기판 상에 형성하기 위해서는, 먼저 포토마스크 블랭크 상에 고 정밀도 레지스트 패턴을 형성하는 것이 필요해진다. 실제의 반도체 기판을 가공할 때의 포토리소그래피는 축소 투영을 행하기 때문에, 포토마스크 패턴은 실제로 필요한 패턴 사이즈의 4배 정도의 크기인데, 그것만으로는 정밀도가 완화되는 것은 아니고, 오히려 원판인 포토마스크에는 노광 후의 패턴 정밀도에 요구되는 것보다 높은 정밀도가 요구된다.

[0004] 더욱이, 이미 현재 행해지고 있는 리소그래피에서는 그리고자 하는 회로 패턴은 사용하는 광의 파장을 상당히 밑도는 사이즈로 되어 있고, 회로 형상을 그대로 4배로 한 포토마스크 패턴을 사용하면, 실제의 포토리소그래피를 행할 때 발생하는 광 간섭 등의 영향으로 레지스트 막에 포토마스크 패턴과 똑같은 형상이 전사되지 않는다. 따라서, 이들 영향을 줄이기 위하여, 포토마스크 패턴은 실제의 회로 패턴보다 복잡한 형상(소위 OPC: Optical and Process Correction(광학근접효과 보정) 등을 적용한 형상)으로 가공할 필요도 발생하는 경우가 있다. 따라서, 포토마스크 패턴을 얻기 위한 리소그래피 기술에 있어서도, 현재 더욱 고 정밀도의 가공 방법이 요구되고 있다. 리소그래피 성능에 대해서는 한계 해상도로 표현될 수가 있는데, 이 해상 한계로는 포토마스크를 사용한 반도체 가공 공정에서 사용되는 포토리소그래피에 필요한 해상 한계와 동등한 정도, 혹은 그 이상의 한계 해상 정밀도가 포토마스크 가공 공정의 리소그래피 기술에 요구되고 있다.

[0005] 포토마스크 패턴의 형성에 있어서는, 통상적으로, 투명 기판 상에 차광막을 갖는 포토마스크 블랭크 상에 포토레지스트 막을 형성하고, 전자선에 의해 패턴 그리기를 행하고, 현상을 거쳐 레지스트 패턴을 얻고, 그리고 얻어진 레지스트 패턴을 식각 마스크로 하여 차광막을 식각하여 차광 패턴으로 가공하는데, 차광 패턴을 미세화하는 경우에 레지스트 막의 두께를 미세화 전인 종래와 동일하게 유지한 채로 가공하고자 하면, 패턴에 대한 막 두께의 비, 소위 애스펙트 비가 커져 레지스트의 패턴 형상이 열화되어 패턴 전사가 잘 되지 않게 되거나, 경우에 따라서는 레지스트 패턴의 붕괴나 벗겨짐을 일으키게 된다. 따라서, 미세화에 따라 레지스트 막 두께를 얇게 할 필요가 있다.

[0006] 한편, 레지스트를 식각 마스크로 하여 식각을 행하는 차광막 재료에 대해서는 지금까지 많은 것이 제안되었으나, 식각에 대해 많이 연구되고, 표준 가공 공정이 확립되어 있는 크롬 화합물 막이 실용상 항상 사용되어 왔다. 이와 같은 것으로서, 예컨대 ArF 엑시머 레이저 노광용 포토마스크 블랭크에 필요한 차광막을 크롬 화합물로 구성한 것으로는 일본 특허공개 2003-195479호 공보(특허문헌 1), 일본 특허공개 2003-195483호 공보(특허문헌 2), 특허 제3093632호 공보(특허문헌 3)에 막 두께 50~77nm인 크롬 화합물 막이 보고된 바 있다.

[0007] 그러나, 크롬 화합물 막 등 크롬계 막의 일반적인 건식 식각 조건인 산소를 포함하는 염소계 건식 식각은 유기막에 대해서도 어느 정도 식각되는 성질을 갖는 경우가 많으며, 얇은 레지스트 막으로 식각을 행하는 경우 레지스트 패턴을 정확하게 전사하기가 어렵고, 고 해상성과 고 정밀도의 식각 가공이 가능한 식각 내성을 동시에 레지스트에 요구하기는 상당히 어려운 문제로 되어 있다. 따라서, 고 해상성과 고 정밀도를 달성하기 위해, 레지스트 성능에만 의존하는 방법에서 차광막의 성능도 향상시키는 방법으로 전환하기 위하여 차광막 재료의 재검토가 필요해진다.

[0008] 또한, 크롬계 이외의 차광막 재료에 대해서도 이미 많은 검토가 이루어져 왔으며, 최근의 것으로는 ArF 엑시머

레이저 노광용 차광막으로 탄탈륨을 사용한 예가 있다(특허문헌 4: 일본 특허공개 2001-312043호 공보).

[0009] 한편, 건식 식각시의 레지스터에 대한 부담을 줄이기 위하여 하드 마스크를 사용하는 방법이 예전부터 시도되고 있는데, 예를 들어 일본 특허공개 소63-85553호 공보(특허문헌 5)에는 $MoSi_2$ 상에 SiO_2 막을 형성하고, 이것을 $MoSi_2$를 건식 식각할 때 식각 마스크로 사용하는 것이 보고된 바 있으며, 또한 SiO_2 막이 반사방지막으로도 기능할 수 있음이 기술되어 있다.

[0010] 또한, 레지스트 막에 손상을 잘 주지 않는 불소계 건식 식각에 따른 식각 조건으로 보다 용이하게 식각 가능한 금속 실리사이드 막, 특히 몰리브덴 실리사이드 막이 상당히 오래전부터 검토되고 있으며, 예컨대 일본 특허공개 소63-85553호 공보(특허문헌 5), 일본 특허공개 평1-142637호 공보(특허문헌 6), 일본 특허공개 평3-116147호 공보(특허문헌 7)에 보고된 바 있으나, 모두 기본적으로는 규소:몰리브덴=2:1인 막을 사용하고 있으며, 또한 일본 특허공개 평4-246649호 공보(특허문헌 8)에도 금속 실리사이드 막이 보고된 바 있으나, 이들 어느 금속 실리사이드 막도 포토마스크 제작의 최종 공정에서의 화학세정에 대한 화학적 안정성이 충분하지 않고, 특히 박막화한 경우에는 세정 공정에서 막이 필요로 하는 물성을 손상시킬 우려가 있는 것이었다.

[0011] 특허문헌 1: 일본 특허공개 2003-195479호 공보

[0012] 특허문헌 2: 일본 특허공개 2003-195483호 공보

[0013] 특허문헌 3: 특허 제3093632호 공보

[0014] 특허문헌 4: 일본 특허공개 2001-312043호 공보

[0015] 특허문헌 5: 일본 특허공개 소63-85553호 공보

[0016] 특허문헌 6: 일본 특허공개 평1-142637호 공보

[0017] 특허문헌 7: 일본 특허공개 평3-116147호 공보

[0018] 특허문헌 8: 일본 특허공개 평4-246649호 공보

[0019] 특허문헌 9: 일본 특허공개 평7-140635호 공보

발명의 상세한 설명

[0020] 발명이 이루고자 하는 과제

[0021] 본 발명은 상기 문제를 해결하기 위해 이루어진 것으로서, 보다 미세한 포토마스크 패턴, 특히 ArF 엑시머 레이저 등의 250nm 이하의 노광 파장의 광을 이용하여 노광하는 포트리소그래피에서 필요한 보다 미세한 포토마스크 패턴을 형성하기 위하여, 여기에 사용하는 포토마스크에서의 고 해상성과 고 정밀도의 식각 가공의 양립이 가능한 포토마스크 블랭크, 즉 식각 가공시에 레지스트에 커다란 부하를 주지 않고 식각 가능하고, 또한 포토마스크 제조 공정에서 필수적인 마스크 세정 공정에 대하여 충분한 화학적 안정성을 가진 차광막을 구비하는 포토마스크 블랭크, 그리고 그것을 이용하여 마스크 패턴을 형성한 포토마스크를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0022] 과제를 해결하기 위한 수단

[0023] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, 250nm 이하의 노광 파장의 광, 특히 ArF 엑시머 레이저에 대하여 규소와 전이금속을 특정 비율로 함유하는 막이 종래 사용되어 온 크롬계 막보다 높은 차광성을 갖는다는 것을 발견하고, 아울러 종래 낮다고 생각되었던 화학적 안정성이 이 특정 비율의 범위에서는 안정적이라는 것을 발견하고 본 발명을 이루기에 이르렀다.

[0024] 즉, 본 발명은 하기의 포토마스크 블랭크 및 포토마스크를 제공한다.

[0025] 청구항 1:

[0026] 투명 기판 상에 노광 광에 대하여 투명한 영역과 실효적으로 불투명한 영역을 갖는 마스크 패턴을 마련한 포토마스크의 소재가 될 포토마스크 블랭크로서, 투명 기판 상에 다른 막(A)을 통하여 또는 통하지 않고 1층 또는 2층 이상의 차광막이 형성되고, 상기 차광막을 구성하는 층 중 적어도 한 층(B)이 주 성분으로서 규소와 전이금속을 포함하며, 또한 규소와 전이금속의 몰비가 규소:금속=4~15:1(원자비)인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

[0027] 청구항 2:

[0028] 제 1 항에 있어서, 상기 전이금속이 몰리브덴인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

[0029] 청구항 3:

[0030] 제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 차광막을 구성하는 층 중 적어도 1개 층(B)이 산소, 질소 및 탄소로부터 선택되는 1종 이상을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

[0031] 청구항 4:

[0032] 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 차광막의 막 두께가 20~50㎚인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

[0033] 청구항 5:

[0034] 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 차광막 상에 반사방지막이 더 적층됨과 동시에, 이 반사방지막이 전이금속 실리사이드 산화물, 전이금속 실리사이드 질화물, 전이금속 실리사이드 산질화물, 전이금속 실리사이드 산화 탄화물, 전이금속 실리사이드 질화 탄화물 또는 전이금속 실리사이드 산질화 탄화물을 주 성분으로 하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

[0035] 청구항 6:

[0036] 제 5 항에 있어서, 상기 전이금속 실리사이드가 몰리브덴 실리사이드인 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

[0037] 청구항 7:

[0038] 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 차광막 상에 반사방지막이 더 적층됨과 동시에, 이 반사방지막이 크롬 산화물, 크롬 질화물, 크롬 산질화물, 크롬 산화 탄화물, 크롬 질화 탄화물 또는 크롬 산질화 탄화물을 주 성분으로 하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

[0039] 청구항 8:

[0040] 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다른 막(A)이 위상 시프트 막을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토마스크 블랭크.

[0041] 청구항 9:

[0042] 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 포토마스크 블랭크를 이용하여, 투명 기판 상에 노광 광에 대하여 투명한 영역과 실효적으로 불투명한 영역을 갖는 마스크 패턴을 형성하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 포토마스크.

[0043] 본 발명에 있어서는, 차광막에 반사방지막을 더 마련하는 것이 가능한데, 반사방지막을 전이금속 실리사이드 산화물, 전이금속 실리사이드 질화물, 전이금속 실리사이드 산질화물, 전이금속 실리사이드 산화 탄화물, 전이금속 실리사이드 질화 탄화물, 전이금속 실리사이드 산질화 탄화물 등의 전이금속 실리사이드 화합물로 한 경우에는 차광막과 반사방지막을 불소계 건식 식각으로 식각하는 것이 가능하므로 특히 높은 식각 가공성이 얻어진다.

[0044] 또, 반사방지막을 크롬 산화물, 크롬 질화물, 크롬 산질화물, 크롬 산화 탄화물, 크롬 질화 탄화물, 크롬 산질화 탄화물 등의 크롬 화합물로 한 경우라도 차광막과 반사방지막이 얇은 레지스트 막으로 충분히 가공 가능해지기 때문에 레지스트에 커다란 손상을 주지 않고 가공이 가능하며, 세정시의 화학적 안정성도 만족스러워진다.

[0045] 발명의 효과

[0046] 포토마스크 블랭크의 차광막을 본 발명의 구성으로 함으로써, 높은 차광성과 화학적 안정성이 확보되는 차광막을 갖는 포토마스크 블랭크로 되며, 반사방지막을 더 적층한 경우에 있어서도 식각시에 레지스트에 주는 손상이 작은 식각 조건 또는 식각 시간으로 가공할 수 있으므로 레지스트를 비교적 얇게 형성할 수 있고, 이에 따라 레지스트 막의 애스펙트 비를 크게 함에 따른 여러 문제들을 회피할 수 있어, 보다 고 정밀도의 포토마스크 패턴 형성이 가능해진다.

실 시 예

[0083] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 하기 실시예에 제한되지 않는다.

[0084] [실시예 1~5 및 비교예 1~3]

[0085] 이하에 나타낸 방법에 의해 기판 상에 차광막을 성막한 포토마스크 블랭크를 제작하였다.

[0086] 도 1에 도시한 바와 같이 2개의 타겟을 마련한 직류 스퍼터링 장치를 이용하여 석영 기판 상에 규소와 몰리브덴으로 이루어지는 차광막을 성막하였다. 한편, 도 1에서 1은 기판, 101은 챔버, 102a, 102b는 타겟, 103은 스퍼터링 가스 도입구, 104는 배기구, 105는 기판 회전대, 106a, 106b는 전원이다.

[0087] 이 때, 스퍼터링 가스를 표 1에 나타낸 소정량으로 도입하고, 스퍼터링 챔버 내의 가스압이 0.05Pa가 되도록 설정하였다. 한편, 이 경우, 타겟으로는 전이금속원으로서 Mo 타겟, 규소원으로서 Si(단결정) 타겟의 2종을 사용하고, 각각의 타겟에 표 1에 나타낸 소정의 방전 전력을 인가하여 기판을 30rpm으로 회전시키면서 규소와 몰리브덴이 각각 표 1에 나타낸 함유비율이 되도록 MoSi 막 또는 MoSiON 막을 성막 시간을 조정하여 소정의 막 두께로 성막하였다. 얻어진 차광막 중의 경 원소의 함유율(ESCA에 의해 측정)을 표 1에 병기하였다.

표 1

	타겟 인가 전력 (W)		Si:Mo	스퍼터링 가스 유량 (sccm)			경 원소 함량 (원자%)	
	Si	Mo	(원자비)	Ar	N_2	O_2	질소	산소
실시예 1	920	80	9:1	20	0	0	0	0
실시예 2	840	160	4:1	20	0	0	0	0
실시예 3	940	60	15:1	20	0	0	0	0
실시예 4	920	80	9:1	20	5	2	11	7
실시예 5	920	80	9:1	20	10	2	23	6
비교예 1	550	450	1:1	20	0	0	0	0
비교예 2	720	280	2:1	20	0	0	0	0
비교예 3	1000	0	1:0	20	0	0	0	0

[0088]

[0089] 화학적 안정성(약품내성)

[0090] 차광막을 39nm의 막 두께로 성막한 것을 암모니아 과수(암모니아수:과산화수소수:물=1:1:30(용량비))나 황산 과수(황산:과산화수소수=4:1(용량비))에 각각 1시간 침지시킨 경우의 막 두께 변화량을 측정하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[0091] 도전성

[0092] 차광막을 39nm의 막 두께로 성막한 것에 의해서 차광막의 도전성을 미쓰비시 화학 사 제조 4단 침 시트 저항측정기 MCP-T600을 이용, 측정하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

	암모니아 과수 처리 막 두께 감소량 (nm)	황산 과수 처리 막 두께 증가량 (nm)	도전성 (Ω/□)
실시예 1	0.7	0.1	486
실시예 2	1.5	0.4	296
실시예 3	0.2	0	680
실시예 4	0.8	0	470
실시예 5	0.5	0	584
비교예 1	막 소실	26.5	38
비교예 2	17.7	2.4	96
비교예 3	0.2	0.2	1082

[0093]

[0094] 광학 농도의 막 두께 의존성 및 파장 의존성

[0095] 표 3에 나타낸 각 막 두께로 차광막을 상기 조건으로 성막한 것에 대해, 광을 투명 기판 측으로부터 입사시킨 경우의 차광막의 광학 농도를 분광광도계로 측정하였다. 결과를 표 3에 나타낸다. 또, 실시예 1의 차광막의 파장 248nm 및 193 nm의 광에 대한 광학 농도의 막 두께 의존성을 도 2에, 실시예 1 및 비교예 1 및 2의 차광막의 파장 193nm의 광에 대한 광학 농도의 막 두께 의존성을 도 3에, 그리고 참고로 금속 Cr 막의 광학 농도 및 막 두께 의존성을 표 3 및 도 4에 각각 나타내었다.

표 3

	광학농도 (193nm에서의 OD)			
실시예 1	막두께 21nm	막두께 31nm	막두께 39nm	막두께 50nm
	1.56	2.38	3.05	4.00
실시예 2	막두께 39nm			
	3.02			
실시예 3	막두께 38nm			
	3.08			
실시예 4	막두께 40nm			
	2.93			
실시예 5	막두께 40nm			
	2.88			
비교예 1	막두께 39nm	막두께 46nm	막두께 48nm	막두께 60nm
	2.45	3.00	3.15	4.00
비교예 2	막두께 23nm	막두께 33nm	막두께 39nm	막두께 55nm
	1.74	2.60	3.05	4.00
비교예 3	막두께 39nm			
	3.10			
크롬막	막두께 14nm	막두께 24nm	막두께 32nm	막두께 46nm
	0.73	1.23	2.08	2.76

[0096]

[0097] 실시예 1의 차광막은, 도 2에 도시한 바와 같이, 막 두께 40nm 부근에서, 광학 농도가 193nm, 248nm의 어느 파장에서도 3.0 정도가 되므로, 크롬계 차광막(도 4 참조)보다 뛰어난 차광성을 확보할 수 있음을 알 수 있다. 한편, 비교예 1의 차광막은 도 3에 도시한 바와 같이, 막 두께 40nm 부근에서, 광학 농도는 193nm의 파장에서 2.5 정도로, 금속 크롬 차광막(도 4 참조)과 비교하여 차광성에 유의한 차는 없었다. 한편, 비교예 3의 차광막은 시트 저항이 높고, 도전성을 만족하지 않은 것임을 알 수 있다.

[0098] 나아가, 실시예 1의 차광막(막 두께 39nm)을 이용하여 광학 농도의 파장 의존성을 분광광도계로 측정하였다. 결과를 도 5에 나타낸다. 도 5에 도시한 바와 같이, 이 차광막이 단파장 측에서의 광학 농도가 뛰어나고, DUV 리소그래프에 적합한 차광 특성인 것이 확인되었다.

[0099] 이들 결과로부터, 본 발명의 포토마스크 블랭크는 그 차광막에 의해 248nm 이하의 파장의 광에 대해 40nm 정도의 막 두께에서 3 정도의 광학 농도가 확보 가능하며, 본 발명의 포토마스크 블랭크 및 이로부터 얻어지는 포토마스크가 종래의 차광막으로서 크롬계 막을 사용한 것에 비하여 차광성이 뛰어난 것임을 확인할 수 있었다. 이는 차광막의 박막화가 가능해지고, 그 결과 건식 식각 시간의 단축이, 그리고 레지스트 막 두께의 박막화에 따른 패터닝 정밀도 향상이 가능해진다는 것을 의미한다. 더욱이, 본 발명의 포토마스크 블랭크는 그 차광막이 마스크 제조 공정에서의 일반적인 세정액인 암모니아 과수 및 황산 과수에 대한 내성이 뛰어난 것으로서, 세정을 반복한 경우에도 패턴 치수 변동을 최소한으로 억제할 수 있음을 알 수 있다.

[0100] [실시예 6~12]

[0101] 이하에 나타낸 방법에 의해 기판 상에 차광막과 반사방지막을 성막한 포토마스크 블랭크(바이너리 마스크 블랭크)를 제작하였다.

[0102] 몰리브덴 실리사이드 화합물 반사방지막(실시예 6~9)

[0103] 먼저, 실시예 1과 동일한 조건으로, 막 두께 25nm의 차광막(Si:Mo=9:1(원자비))을 성막하였다.

[0104] 다음, 도 1에 도시한 바와 같이 2개의 타겟을 마련한 직류 스퍼터링 장치를 이용하여 상기 차광막 상에 몰리브덴 실리사이드 질화물의 반사방지막을 성막하였다. 이때, 스퍼터링 가스로 Ar 가스 5sccm, N_2 가스 50sccm, O_2 가스 0.2sccm를 도입하고, 스퍼터링 챔버 내의 가스압이 0.1Pa가 되도록 설정하였다. 한편, 이 경우에, 타겟으로는 전이금속원으로서 Mo 타겟, 규소원으로서 Si(단결정) 타겟의 2종을 이용하고, Mo 타겟에 150W, Si 타겟에 850W의 방전 전력을 인가하여, 기판을 30rpm으로 회전시키면서 규소와 몰리브덴이 Si:Mo=4.5:1(원자비)의 함유비율이 되도록 MoSiN 막을 성막 시간을 조정하여 표 4에 나타낸 막 두께로 성막하였다.

[0105] 크롬 화합물 반사방지막(실시예 10~12)

[0106] 먼저, 실시예 1과 동일한 조건으로, 막 두께 39nm의 차광막(Si:Mo=9:1(원자비))을 성막하였다.

[0107] 다음, 일반적으로 사용되고 있는 싱글 타겟의 마그네트론 DC 스퍼터링 장치를 이용하여 상기 차광막 상에 크롬 산질화막의 반사방지막을 성막하였다. 이때, 스퍼터링 가스로 Ar 가스 10sccm, N_2 가스 30sccm, O_2 가스 15sccm를 도입하고, 스퍼터링 챔버 내의 가스압이 0.1Pa가 되도록 설정하였다. 한편, 이 경우에, 타겟으로는 Cr 타겟을 이용하고, Cr 타겟에 1000W의 방전 전력을 인가하여, 기판을 30rpm으로 회전시키면서 CrON 막을 성막 시간을 조정하여 표 4에 나타낸 막 두께로 성막하였다.

표 4

	차광막	막 두께 (nm)	반사방지막	막 두께 (nm)
실시예 6	MoSi 막 Si:Mo=9:1	25	MoSiN 막 Si:Mo=4.5:1	19
실시예 7				23
실시예 8				28
실시예 9				37
실시예 10		39	CrON 막	15
실시예 11				20
실시예 12				30

[0108]

[0109] 광학 농도

[0110] 상기 포토마스크 블랭크에 대하여 분광광도계에 의해 광을 투명 기판 측으로부터 입사시킨 경우의 차광막의 광학 농도를 분광광도계로 측정하였다. 결과를 표 5에 나타낸다. 반사방지막의 막 두께가 23nm(차광막과 합하여서 48nm)에서는 파장193nm의 광에서의 광학 농도가 3.0 정도가 되고, 크롬계 차광막을 이용한 경우, 광학 농도 3.0를 얻는 데는 통상 56nm 정도의 전체 막 두께가 필요하므로, 본 발명의 포토마스크 블랭크가 차광막과 반사방지막을 적층한 경우에 있어서도 박막화가 가능하다는 것을 알 수 있다.

[0111] 반사율의 막 두께 및 파장 의존성

[0112] 실시예 6~10의 포토마스크 블랭크에 대하여 분광광도계에 의해 광을 막 면 측으로부터 입사시킨 경우의 반사율의 파장 의존성을 측정하였다. 결과를 표 5 및 도 6에 나타낸다. 표 5 및 도 6에 나타낸 바와 같이, 반사방지막이 19~37nm이면 257nm 또는 365nm의 파장에서 10~20%의 반사율이 얻어져, 일반적으로 시판되고 있는 결함 검사 장치로 검사가 가능하다는 것이 확인되었다.

표 5

	광학농도 (OD)	반사율 (%)	
		파장 257nm	파장 365nm
실시예 6	2.78	15.6	33.7
실시예 7	3.00	12.5	27.4
실시예 8	3.22	7.7	18.7
실시예 9	3.66	6.5	10.8
실시예 10	3.72	17.7	25.2
실시예 11	3.94	15.5	19.0
실시예 12	4.39	16.0	14.2

[0113]

[0114] 화학적 안정성(약품내성)

[0115] 상기 포토마스크 블랭크에 대하여 암모니아 과수(암모니아수:과산화수소수:물=1:1:30(용량비)) 또는 황산 과수(황산:과산화수소수=4:1(용량비))에 각각 1시간 침지시킨 경우의 반사율 변화량을 시마즈 제작소 사 제조 분광광도계 UV-2400PC로 측정하였다. 그 결과, 어느 조건에서도 파장 365nm에서의 반사율 변화가 1% 이하로서 실용상 문제가 없는 것이 확인되었다.

[0116] 건식 식각 특성

[0117] 실시예 6의 포토마스크 블랭크를 이용, 화학증폭형 레지스트(막 두께 180nm)에 의한 전자선 리소그래피로 레지스트 패턴을 형성하고, 이것을 식각 마스크로 하여 CF_4에 따른 건식 식각(CF_4 = 80sccm, 60W, 2Pa)을 행하고, 그 단면을 주사형 전자 현미경으로 관찰하였다. 그 결과, 식각 단면 형상은 양호하였고, 차광막과 반사방지막의 사이에 단차가 확인되지 않았으며, 불소계 건식 식각에 의해 차광막과 반사방지막이 하나의 조작으로 패터닝 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0118] 한편, 실시예 10의 포토마스크 블랭크를 이용, 화학 증폭형 레지스트(막 두께 100nm)에 의한 전자선 리소그래피로 레지스트 패턴을 형성하고, 염소+산소계 건식 식각(Cl_2 = 80sccm, O_2 = 2sccm, 60W, 2Pa)에 의해서 CrON 반사방지막의 패터닝을 행하였다. 그 단면을 주사형 전자 현미경으로 관찰한 결과, 식각 단면 형상은 양호하였고, 차광막에 대한 식각은 거의 진행되지 않았음을 확인할 수 있었다. 다음에, CrON 반사방지막의 패터닝을 행한 것에 대하여 레지스트 제거 후 불소계 건식 식각(CF_4 = 80sccm, 60W, 2Pa)을 실시하였다. 그 결과, 식각 단면 형상은 양호하였고, 차광막과 반사방지막의 사이에 단차는 확인되지 않았다. 이 결과로부터, CrON 반사방지막이 차광막을 패터닝할 때의 하드 마스크로 사용 가능하다는 것을 알 수 있다.

[0119] 이상의 결과로부터, 본 발명의 포토마스크 블랭크로 포토마스크를 제작할 때의 레지스트의 필요 막 두께를 극적으로 얇게 하는 것이 가능해지는 것을 알 수 있다.

[0120] [실시예 13]

[0121] 이하와 같이 하프톤 위상 시프트 마스크 블랭크를 제작하고, 하프톤 위상 시프트 마스크로 가공하였다.

[0122] 먼저, 스퍼터링 타겟으로서 $MoZrSi_4$ 소결체와 Si 단결정을 사용하고, $MoZrSi_4$ 타겟에 560W, Si 타겟에 1000W의 방전 전력을 인가하여, 기판을 30rpm으로 회전시키면서 스퍼터링 성막을 행하고, 6인치의 사각 석영 기판 상에 막 두께 10nm의 제1 층을 성막하였다. 이때, 스퍼터링 가스로 8sccm의 Ar, 20sccm의 N_2 및 5sccm의 O_2의 혼합 가스를 도입하였다. 또, 스퍼터링시 가스 압력은 0.15Pa가 되도록 설정하였다.

[0123] 다음에, 방전 전력을 $MoZrSi_4$ 타겟이 430w, Si 타겟이 1000W가 되도록 변경하고, 스퍼터링 가스를 15sccm의 Ar, 100sccm의 N_2 및 1sccm의 O_2의 혼합 가스로 변경하고, 기판을 30rpm으로 회전시키면서 가스 압력을 0.25Pa로 하여 표 1에 나타낸 막 두께 40nm의 제2 층을 성막하였다.

[0124] 또한, 방전 전력을 $MoZrSi_4$ 타겟이 430W, Si 타겟이 1000W가 되도록 변경하고, 스퍼터링 가스를 5sccm의 Ar, 50sccm의 N_2 및 1sccm의 O_2의 혼합 가스로 변경하고, 기판을 30rpm으로 회전시키면서 가스 압력을 0.1Pa로 하여 막 두께 20nm의 제3 층을 성막하여 하프톤 위상 시프트 막을 얻었다.

[0125] 다음, 상기한 하프톤 위상 시프트 막 상에 실시예 6과 동일한 몰리브덴 실리사이드의 차광막과 몰리브덴 실리사이드 질화물의 반사방지막을 실시예 6과 동일한 방법에 의해서 차광막의 막 두께를 10nm, 반사방지막의 막 두께를 20nm로 하여 적층하고, 차광막 및 반사방지막을 적층한 하프톤 위상 시프트 마스크 블랭크를 얻었다.

[0126] 상기 하프톤 위상 시프트 마스크 블랭크 상에 화학증폭형 레지스트(막 두께 250nm)에 의한 전자선 리소그래피로 레지스트 패턴을 형성하고, 레지스트 패턴을 식각 마스크로 하여 CF_4에 의한 건식 식각(CF_4 = 80sccm, 60W, 2Pa)을 행하고, 반사방지막, 차광막 및 하프톤 위상 시프트 막을 식각하였다. 식각 끝점은 반사율 모니터링에 의한 반사율 변화로 판단하였다.

[0127] 다음, 하프톤 위상 시프트 패턴 상의 차광막을 식각하기 위하여, 먼저 레지스트 패턴을 상법에 의해 박리하고, 다시 네거티브형 레지스트를 도포 성막하였다. 여기에 차광 패턴을 남기는 외곽 부분에 패턴 조사를 행한 후, 다시 하프톤 패턴이 이미 식각 제거된 부분의 기판 표면을 보호하기 위해서, 가공중인 기판을 뒷면부터 광 전면 조사하고, 레지스트 막을 현상하면, 외곽 부분과 하프톤 패턴이 없는 부분에만 레지스트가 잔존하는 레지스트 패턴이 형성되었다. 이 레지스트 패턴을 식각 마스크로 하여 CF_4에 의한 건식 식각(CF_4 = 80sccm, 60W, 2Pa)을 행하고, 반사방지막이 식각된 단계에 이어서 Cl_2에 의한 건식 식각(Cl_2 = 80sccm, 60W, 2Pa)으로 차광막을 식각하였다. 각각의 막의 식각 끝점은 반사율 모니터링에 의한 반사율 변화로 판단하였다.

[0128] 이 마스크 패턴의 단면을 주사형 전자 현미경으로 관찰한 결과, 식각 형상은 양호하였다. 또한, 하프톤 위상 시프트 막의 위상 및 투과율에 대해서도 허용 가능한 것이었다.

[0129] [실시예 14]

[0130] 실시예 13과 동일한 방법으로 석영 기판 상에 하프톤 위상 시프트 막을 성막하고, 이 하프톤 위상 시프트 막 상에 실시예 10과 동일한 몰리브덴 실리사이드의 차광막과 크롬 산화 질화물의 반사방지막을 실시예 10과 동일한 방법에 의해 차광막의 막 두께를 10nm, 반사방지막의 막 두께를 20nm로 하여 적층하고, 차광막 및 반사방지막을 적층한 하프톤 위상 시프트 마스크 블랭크를 얻었다.

[0131] 상기 하프톤 위상 시프트 마스크 블랭크 상에 화학증폭형 레지스트(막 두께 100nm)에 의한 전자선 리소그래피로 레지스트 패턴을 형성하고, 레지스트 패턴을 식각 마스크로 하여 염소+산소계 건식 식각(Cl_2 = 80sccm, O_2 = 2sccm, 60W, 2Pa)에 의해 CrON 반사방지막의 패터닝을 행하였다. 다음, CF_4에 의한 건식 식각(CF_4 = 80sccm, 60W, 2Pa)을 행하여, 차광막 및 하프톤 위상 시프트 막을 식각하였다.

[0132] 다음에, 레지스트 패턴을 상법에 의해 박리하고, 다시 레지스트 막을 형성한 후에, 차광 패턴을 남기는 부분에만 레지스트가 잔존하는 레지스트 패턴을 형성하였다. 이 레지스트 패턴을 식각 마스크로 하여 상기 염소+산소계 건식 식각에 의해 반사방지막의 식각을 행한 후, Cl_2에 의한 건식 식각(Cl_2 = 80sccm, 60W, 2Pa)으로 차광막을 식각하였다. 각각의 막의 식각 끝점은 반사율 모니터링에 의한 반사율 변화로 판단하였다.

[0133] 이 마스크 패턴의 단면을 주사형 전자 현미경으로 관찰한 결과, 식각 형상은 양호하였다. 또한, 하프톤 위상 시프트 막의 위상 및 투과율에 대하여도 허용 가능한 것이었다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은 실시예에서 사용한 2개의 타겟을 마련한 직류 스퍼터링 장치를 도시한 개략도이다.

[0048] 도 2는 실시예 1의 차광막의 파장 248nm 및 193nm의 광에 대한 광학 농도의 막 두께 의존성을 나타낸 그래프이다.

[0049] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1 및 2의 차광막의 파장 193nm의 광에 대한 광학 농도의 막 두께 의존성을 나타낸 그래프이다.

[0050] 도 4는 크롬막의 파장 193nm의 광에 대한 광학 농도의 막 두께 의존성을 나타낸 그래프이다.

[0051] 도 5는 실시예 1의 차광막의 광학 농도의 파장 의존성을 나타낸 그래프이다.

[0052] 도 6은 실시예 6~9의 포토마스크 블랭크의 반사방지막의 반사율의 파장 의존성을 나타낸 그래프이다.

[0053] 발명을 실시하는 최량의 형태

[0054] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0055] 본 발명의 포토마스크 블랭크는 투명 기판 상에 노광 광에 대하여 투명한 영역과 실효적으로, 즉 포토마스크로서 패턴 노광에 사용하였을 때 실용상의 차광성을 줄 정도로 불투명한 영역을 갖는 마스크 패턴을 마련한 포토마스크의 소재가 될 포토마스크 블랭크로서, 투명 기판 상에 다른 막을 통하여 또는 통하지 않고 1층 또는 2층 이상의 차광막이 형성되고, 상기 차광막을 구성하는 층 중 적어도 1개 층이 주 성분으로서 규소와 전이금속을 포함하고, 또한 규소와 전이금속의 몰비가 규소:금속=4~15:1(원자비)인 것이다.

[0056] 본 발명의 포토마스크 블랭크에서, 차광막은 단층막이어도 다층막이어도 좋으나, 이 막을 구성하는 층 중 적어도 1개 층은 규소와 전이금속을 함유하고, 규소와 전이금속의 몰비는 규소:금속=4~15:1(원자비)[4:1~15:1(원자비)]이다. 특히, 보다 높은 가공성을 얻기 위해서는 단층막인 것이 바람직하고, 또한 다층막에서는 막을 구성하는 모든 층이 주 성분으로서 규소와 전이금속을 포함하고, 또한 규소와 전이금속의 몰비가 규소:금속=4~15:1(원자비)인 것이 바람직하다. 한편, 다층막의 경우, 상기 규소와 전이금속을 함유하는 층 이외의 층으로서 텅스텐층, 탄탈륨층 등을 특히 상기 규소와 전이금속을 함유하는 층과 투명 기판의 사이에 형성하고 있어도 좋다.

[0057] 차광막은 세정 중에 막 두께 변화를 일으키지 않는 화학적 안정성이 요구되며, ArF 용 포토마스크로는 세정에 의한 막 두께의 변화량이 3nm 이하일 것이 요구되는데, 포토마스크 제조 공정에서의 필수적인 세정 조건, 특히 황산-과산화수소수(황산 과수)로의 세정에서는 차광막이 손상을 받아 차광 성능이 손상되는 것에 유의하여야 한다. 또한, 막의 도전성도 마스크 패턴 형성을 위한 리소그래피 공정에서 전자선을 조사하였을 때 차징업(charging-up)을 일으키는 것을 피하기 위하여 유의할 필요가 있다. 본 발명의 차광막과 같이 규소와 전이금속의 몰비가 상기 범위 내이면 차광막의 화학적 안정성과 도전성을 실용상 문제가 되지 않는 허용 가능한 물성의 범위 내로 할 수 있다.

[0058] 차광막을 구성하는 전이금속으로는 몰리브덴, 탄탈륨, 텅스텐, 코발트, 니켈, 바나듐, 티타늄, 니오븀, 지르코늄, 하프늄 등이 적합한 재료로서 예시되는데, 건식 식각 가공성의 점에서 몰리브덴이 가장 바람직하다.

[0059] 포토마스크 상에 성막된 막이 충분한 차광성을 구비하는 것으로서 기능하기 위해서는, 일반적으로 사용되고 있

는 차광막과 반사방지막을 구비하는 바이너리 마스크 블랭크에서는 차광막과 반사방지막을 합하고, 또한 하프톤 위상 시프트 마스크 블랭크에서는 하프톤 위상 시프트 막과 차광막과 반사방지막을 합하여, 노광 광에 대하여 광학 농도(OD)가 2.5 이상, 특히 2.8 이상, 특히 3.0 이상일 것이 요구된다. 따라서, 상기 규소와 전이금속을 주 성분으로 하는 막은 실질적으로 규소와 전이 원소로만 이루어져 있어도, 그 밖의 성분으로서 산소, 질소, 탄소 등의 경 원소를 더 포함하고 있어도 좋으나, 이들 경 원소를 일정량 이상 함유하면 충분한 차광성이 얻어지지 않게 되는 경우가 있기 때문에, 예를 들어 본 발명의 포토마스크 블랭크가 특히 바람직하게 적용되는 파장 193nm의 ArF 엑시머 레이저 노광용 포토마스크 블랭크에서는, 질소, 탄소의 함유율은 각각 20원자% 이하, 산소의 함유율은 10원자% 이하, 특히 질소, 탄소 및 산소 합계가 40원자% 이하인 것이 바람직하다.

[0060] 또한, 차광막의 막 두께는 20~50nm인 것이 바람직하다. 막 두께가 20nm 미만이면 충분한 차광 효과가 얻어지지 않는 경우가 있고, 50nm를 초과하면 두께 250nm 이하의 얇은 레지스트로 고 정밀도의 가공이 어려워지거나, 막 응력에 의해 기판의 휨의 원인이 될 우려가 있다.

[0061] 차광막은 공지의 방법으로 형성할 수 있는데, 가장 용이하게 균질성이 뛰어난 막을 얻는 방법으로서 스퍼터링에 의한 성막이 상용되고 있으며, 본 발명에 있어서도 스퍼터링법은 바람직한 성막 방법이다. 타겟으로는 규소와 전이금속의 함유비를 4:1~15:1로 조정한 타겟을 단독으로 사용하여도 좋고, 규소 타겟, 전이금속 타겟 및 규소와 전이금속으로 이루어지는 타겟(전이금속 실리사이드 타겟)으로부터 적당히 선택하여 타겟의 스퍼터링 면적 또는 타겟에 대한 인가 전력을 조정함으로써 규소와 전이금속의 비를 조정하여도 좋다. 한편, 차광막에 산소, 질소, 탄소 등의 경 원소를 함유시키는 경우에는, 스퍼터링 가스에 반응성 가스로서 산소를 포함하는 가스, 질소를 포함하는 가스, 탄소를 포함하는 가스를 적당히 도입하여서 반응성 스퍼터링에 의해 성막하는 것이 가능하다.

[0062] 본 발명에 있어서는, 전술한 바와 같은 차광막 상에 반사방지막을 더 적층할 수 있다. 반사방지막은 기본적으로는 공지의 것이 모두 사용 가능한데, 가공성을 고려하여, 구성으로서 2개의 태양을 들 수 있다.

[0063] 하나는, 반사방지막과 차광막을, 레지스트를 식각 마스크로 하여 동시에 식각 가공하게 되는 경우에 적합한 반사방지막으로서, 전이금속 실리사이드 산화물, 전이금속 실리사이드 질화물, 전이금속 실리사이드 산질화물, 전이금속 실리사이드 산화 탄화물, 전이금속 실리사이드 질화 탄화물, 전이금속 실리사이드 산질화 탄화물 등의 전이금속 실리사이드 화합물을 주 성분으로 하는 것이다. 이 경우, 전이금속으로는 차광막에 대해서 예시한 전이금속을 적합한 예로 예시할 수 있는데, 식각 가공성에서 보면 차광막의 전이금속과 동일한 것을 사용하는 것이 바람직하고, 특히 몰리브덴이 가장 바람직하다.

[0064] 이 경우, 반사방지막의 원자 조성은, 전이금속 = 0.2~25원자%, Si = 10~57원자%, O = 0~60원자%, N = 0~57원자%, C = 0~30원자%의 범위에서, 또한 후술하는 막 두께로 한 경우, 노광 광에 대한 광학 농도(OD)가 0.3 이상 1.5 이하, 바람직하게는 0.5 이상 1.0 이하의 범위가 되도록 설정하는 것이 바람직하다. 반사방지막의 막 두께는 포토마스크의 제작 또는 사용시 필요한 검사에 사용하는 광의 파장에 따라서도 다르지만, 통상 15~30nm의 막 두께로 함으로써 반사방지 효과가 얻어지며, 특히 ArF 엑시머 레이저 노광용으로는 20~25nm인 것이 바람직하다. 반사방지막의 건식 식각 특성은 차광막과 동등하므로, 1회의 식각 가공에 의해 차광막과 반사방지막을 식각하여 차광 패턴을 형성할 수 있다.

[0065] 이러한 반사방지막은 공지의 방법에 의해 얻을 수 있는데, 상용되는 방법은 규소 타겟, 전이금속 타겟 및 규소와 전이금속으로 이루어지는 타겟(금속 실리사이드 타겟)으로부터 타겟을 적당히 선택하고, 반응성 가스, 또는 반응성 가스와 아르곤 등 불활성 가스의 혼합 가스 기류 중에서 반응성 스퍼터링을 행하는 방법이다(예를 들어, 특허문헌 9: 일본 특허공개 평7-140635호 공보 참조).

[0066] 한편, 다른 하나의 반사방지막 태양은, 크롬 산화물, 크롬 질화물, 크롬 산질화물, 크롬 산화 탄화물, 크롬 질화 탄화물, 크롬 산질화 탄화물 등의 크롬 화합물을 주 성분으로 하는 것이다. 이미 크롬 화합물의 식각 조건인 염소계 건식 식각이 레지스트에 손상을 준다는 것은 전술한 바와 같으나, 반사방지막으로만 사용한다면 막 두께는 15~30nm 정도로 충분하기 때문에, 레지스트에 문제가 되는 손상을 주기 전에 크롬 화합물의 반사방지막의 식각을 종료할 수 있다.

[0067] 또, 반사방지막의 식각, 즉 염소계 건식 식각으로는 본 발명의 차광막을 식각 가공할 수는 없지만, 크롬 화합물의 반사방지막을 식각 가공한 후, 이 반사방지막을 식각 마스크로 하여 규소와 전이금속을 함유하는 차광막을 불소계 건식 식각으로 식각 가공하면, 크롬 화합물의 높은 식각 내성에 의해 반사방지막이 식각 마스크로서 기능하여 고 정밀도의 식각을 기대할 수 있고, 예를 들어 레벤슨 마스크로 사용할 때와 같이 이 식각 단계에서 깊

게 파고드는 경우 등에 적합하다.

[0068] 이 경우, 반사방지막의 원자 조성은 Cr = 30~85원자%, O = 0~60원자%, N = 0~50원자%, C = 0~20원자%의 범위이며, 후술하는 막 두께로 한 경우, 노광 광에 대한 광학 농도(OD)가 0.3 이상 1.5 이하, 바람직하게는 0.5 이상 1.0 이하의 범위가 되도록 설정하는 것이 바람직하다. 반사방지막의 막 두께는 포토마스크의 제작 또는 사용시 필요한 검사에 사용하는 광의 파장에 따라서도 달라지는데, 통상적으로 15~30nm의 막 두께로 함으로써 반사방지 효과가 얻어지고, 특히 ArF 노광용으로는 20~25nm인 것이 바람직하다.

[0069] 이러한 반사방지막은 공지의 방법에 의해 얻을 수 있는데, 상용되는 방법은 크롬 타겟을 이용하여, 반응성 가스, 또는 반응성 가스와 아르곤 등 불활성 가스의 혼합 가스 기류 중에서 반응성 스퍼터링을 행하는 방법이다(예를 들어 특허문헌 9: 일본 특허공개 평7-140635호 공보 참조).

[0070] 본 발명의 포토마스크 블랭크에 있어서는, 투명 기판과 차광막의 사이에 식각정지막, 반투명막, MoSi계, MoZrSi계 등의 위상 시프트 막 등 전술한 차광막 및 반사방지막과 상이한 다른 막을 마련할 수 있다.

[0071] 다음에, 본 발명의 포토마스크 블랭크를 사용하여 포토마스크를 얻는 방법에 대하여 설명한다. 전술한 바와 같이, 본 발명의 포토마스크 블랭크를 가공할 때, 반사방지막에 전이금속 실리사이드 화합물을 사용한 경우와 크롬 화합물을 사용한 경우는 공정이 일부 다르기 때문에, 먼저 반사방지막이 전이금속 실리사이드 화합물인 경우부터 설명한다.

[0072] 제일 먼저, 전이금속 실리사이드 화합물의 반사방지막을 갖는 포토마스크 블랭크 상에 회로도를 기입하기 위한 레지스트 패턴을 형성한다. 이 공정에서는 레지스트를 도포하기 전에 기판(포토마스크 블랭크) 표면의 표면 에너지를 내리기 위한 표면 처리를 행하는 것이 바람직하다. 처리 방법으로 가장 바람직한 방법은 반도체 제조 공정에서 상용되는 HMDS나 그 밖의 유기규소계 표면처리제로 표면을 알킬실릴화하는 방법으로, 처리제 가스 중에 기판을 폭로하는 방법이나, 표면에 직접 도포하는 방법이 바람직하게 사용된다. 이 처리를 행함으로써 미세 패턴의 벗겨짐이나 붕괴라는 문제의 발생을 줄일 수 있다.

[0073] 다음에, 표면 처리를 행한 기판(포토마스크 블랭크) 상에 레지스트를 도포하고, 건조하여 레지스트 막을 얻는다. 레지스트는 사용할 묘화(描畵) 장치에 따라 적절한 것을 선택할 필요가 있는데, 통상 사용되는 EB 묘화용으로는 방향족 골격을 폴리머 중에 갖는 포지티브형 또는 네거티브형의 레지스트, 또 본 발명이 특히 유효하게 사용되는 미세 패턴용 포토마스크 제조용으로는 화학증폭형 레지스트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0074] 레지스트 막 두께는 양호한 패턴 형상이 얻어지는 범위, 아울러 식각 마스크로서의 기능을 할 수 있는 범위일 필요가 있는데, 특히 ArF 노광용 마스크로서 미세한 패턴을 형성하고자 한 경우, 막 두께는 350nm 이하인 것이 바람직하고, 250nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 레지스트 막 두께의 하한은 레지스트가 갖는 식각 내성에 의존하는데, 일반적으로는 75nm 이상이 바람직하고, 100nm 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 실리콘계 수지를 사용한 레지스트와 방향족계 수지를 사용한 하층막의 조합에 의한 2층 레지스트법이나, 방향족계 화학증폭형 레지스트와 실리콘계 표면처리제를 조합한 표면 이미징법을 이용한 경우에는 막 두께를 더 줄이는 것도 가능하다. 도포 조건, 건조 방법에 대해서는 사용할 각각의 레지스트에 적합한 방법을 적당히 선정한다.

[0075] 레지스트의 묘화는 EB 조사에 의한 방법이나 광 조사에 의한 방법이 있는데, 일반적으로는 EB 조사에 의한 방법이 미세 패턴을 형성하기 위해서 바람직한 방법이다. 화학증폭형 레지스트를 사용한 경우는, 통상 3~30mC/㎠의 범위의 에너지에 의해 묘화를 행하고, 묘화 후 가열 처리를 행하고, 그 후에 레지스트 막을 현상 처리하여 레지스트 패턴을 얻는다.

[0076] 다음, 상기에서 얻은 레지스트 패턴을 식각 마스크로 하여 차광막의 식각 가공을 행한다. 식각은 공지의 불소계의 건식 식각으로 행함으로써, 본 태양의 반사방지막의 경우에는 반사방지막과 차광막을 동시에 식각 가공할 수 있다. 또한, 반사방지막을 식각한 후 차광막을 염소계 건식 식각으로 식각하는 것도 가능하며, 이 경우 산소를 많이 포함하는 전이금속 실리사이드 화합물의 막은 식각되지 않고, 산소 함유량이 적은 전이금속 실리사이드 화합물의 막은 식각되기 때문에, 반사방지막의 산소 함유량을 차광막의 산소 함유량보다 많게 설정하면, 반사방지막을 식각 마스크로 할 수도 있어 보다 고 정밀도의 가공을 행할 수 있다.

[0077] 더욱이, 식각에 의해 차광 패턴을 얻은 후 레지스트를 소정의 박리액으로 박리하면, 차광막 패턴이 형성된 포토마스크가 얻어진다. 한편, 하프톤 위상 시프트 마스크나 레벤슨 마스크의 경우, 차광막의 식각 조건에 따라 대표적인 위상 시프트 재료인 산화규소막이나 반투명 막인 금속 실리사이드 산화 질화막 등의 금속 실리사이드 화합물 막은 차광막을 식각하는 조건으로 동시에 식각할 수도 있기 때문에, 하프톤 위상 시프트 마스크나 레벤슨

마스크에 본 발명을 적용하는 것도 적합하다.

[0078] 예를 들어, 위상 시프트 마스크의 경우에는, 일반적으로 위상 시프트 패턴의 형성 후 차광막 패턴을 일부 제거하는데, 이 경우 상법을 따라 레지스트를 재도포하고 패턴을 형성한 후, 반사방지막 및 차광막을 불소계 건식 식각으로 식각 제거할 수 있다. 이 식각에 있어서는 차광막의 식각의 종료는 공지의 방법, 예를 들어 식각 원자의 검출이나 반사율의 검출에 의해 판단할 수 있다. 또한, 상기한 바와 같이 반사방지막을 식각 후, 염소계 건식 식각을 이용하여 차광막을 식각 제거하면 과도한 식각을 방지하는 것이 가능하다. 한편, 반사방지막이 형성되지 않은 구성의 포토마스크 블랭크를 가공하는 경우에도 전술한 방법과 동일한 방법으로 가능하다.

[0079] 다음, 반사방지막이 크롬 화합물인 경우, 포토마스크 블랭크를 가공하여 포토마스크를 제작하는 경우에 대하여 설명한다. 이 경우, 레지스트 패턴을 얻을 때까지에 대해서는 반사방지막이 전이금속 실리사이드 화합물인 것과 동일한 조작에 의해 레지스트 패턴을 얻을 수 있다. 다음 단계인 건식 식각 공정은 염소계의 건식 식각, 특히 염소에 산소를 함유시킨 염소계 건식 식각에 의해서 식각 가공할 수 있다. 염소계 건식 식각에서는, 레지스트와 같은 유기막은 불소계 식각에 비해 식각되어 버리는 것인데, 반사방지막은 통상 15~30nm 정도의 막 두께로 기능하는 것이며, 식각은 반사방지막 만을 대상으로 하는 것이므로 단시간으로 가능하고, 100~250nm의 막 두께의 레지스트로도 정밀하게 가공하는 것이 가능하다.

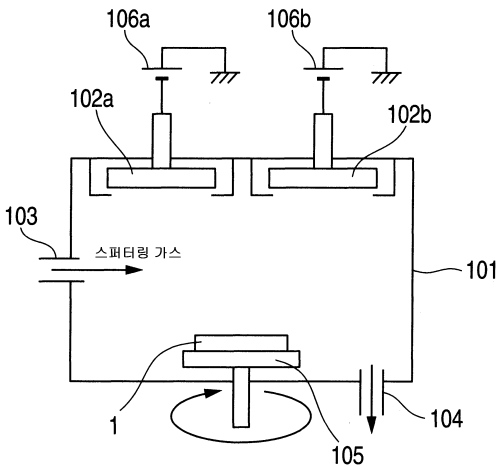
[0080] 보다 고 정밀도의 가공을 행하기 위해서는 차광막을 식각할 때 식각을 불소계 건식 식각으로 변경한다. 이 차광막의 식각에 있어서는, 반사방지막인 크롬 화합물 막이 불소계 건식 식각에 의해 거의 식각되지 않기 때문에 식각 마스크의 역할을 하여 용이하고 정밀하게 가공할 수 있다. 이 공정 후, 소정의 방법으로 레지스트를 박리하면 포토마스크가 완성된다. 이 방법은, 예를 들어 레벤슨 마스크에 대한 가공이나 위상 시프트 막을 구비하는 위상 시프트 마스크에 대한 가공에서 크롬 화합물계 반사방지막을 식각 마스크로 사용할 수 있게 되므로, 투명 기판과 차광막 사이의 하층막을 깊고 정확하게 파 넣을 필요가 있는 경우 등에 유리하다.

[0081] 상기한 공정에 의해 얻은 포토마스크는 황산-과산화수소수 및/또는 암모니아수-과산화수소수에 의한 최종 세정을 행하여 완성한다. 이 세정시에 차광막이 세정 조건을 견딜 수 있는 화학적 안정성을 갖지 않은 경우, 차광막 부분이 반사방지막보다 침식된 형태가 되고, 특히 바이너리 마스크나 고 투과형 하프톤 마스크 블랭크를 사용한 트라이톤 마스크에서는 마스크 정밀도가 크게 저하되어, 저 투과형의 하프톤 마스크의 경우와 같이 외주에만 차광막이 있는 경우에도 반사방지 기능의 저하에 따른 문제가 발생한다.

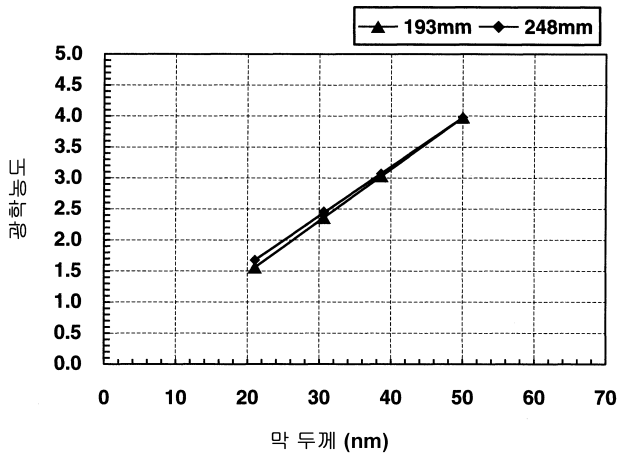
[0082] 일반적으로, 암모니아 과수(암모니아수:과산화수소수:물=1:1:30(용량비) 및 황산 과수(황산:과산화수소수=4:1(용량비))에 1시간 동안 침지시키는 내성시험에서 두 조건 모두 막 두께 변화량이 5nm 이하, 특히 3nm 이하인 것은 상기 문제가 발생하지 않는 양호한 것이 되는데, 본 발명에서는 이러한 내성시험의 막 두께 변화량이 상기 범위를 만족하고, 화학적 안정성(약품내성)이 뛰어난 것이다.

도면

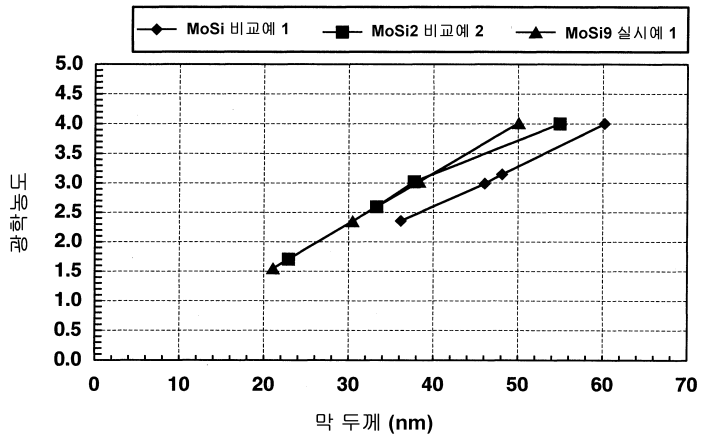
도면1



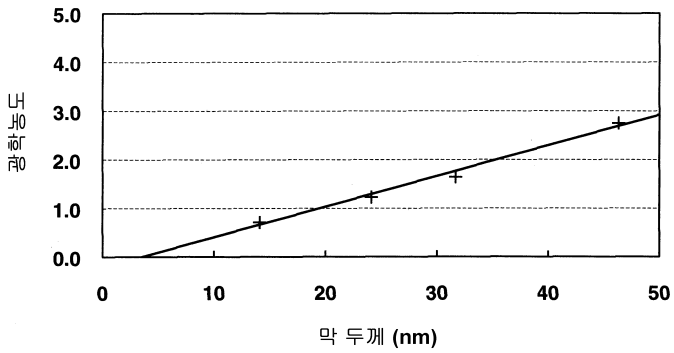
도면2


193mm
248mm
광학농도
막 두께 (nm)

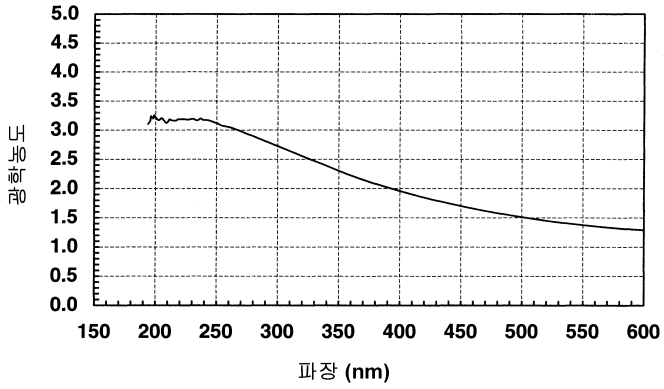
도면3


MoSi 비교예 1
MoSi2 비교예 2
MoSi9 실시예 1
광학농도
막 두께 (nm)

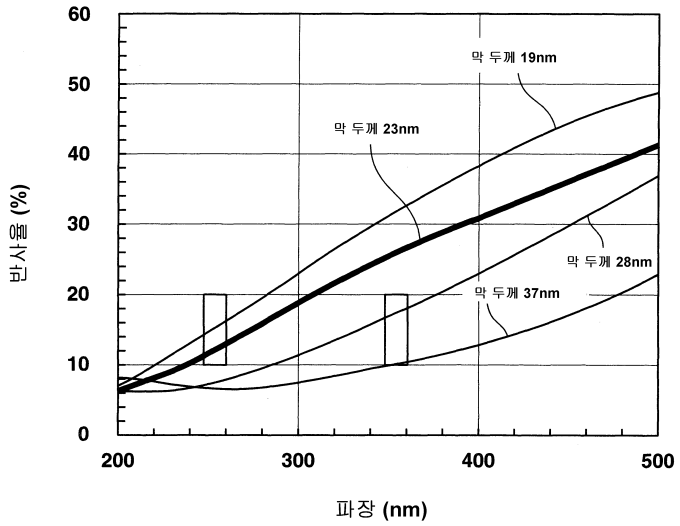
도면4


광학농도
막 두께 (nm)

도면5


5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
광학농도
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
파장 (nm)

도면6


60
50
40
30
20
10
0
반사율 (%)
막 두께 19nm
막 두께 23nm
막 두께 28nm
막 두께 37nm
200
300
400
500
파장 (nm)