(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월03일
(11) 등록번호 10-1985976
(24) 등록일자 2019년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 1/68 (2012.01) *G03F 1/38* (2012.01)
(21) 출원번호 10-2012-0052918
(22) 출원일자 2012년05월18일
심사청구일자 2017년03월08일
(65) 공개번호 10-2015-0127814
(43) 공개일자 2015년11월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-113075 2011년05월20일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2743523 B2*
KR1020110021687 A*
JP2010192503 A
KR1020090092725 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
호야 가부시키가이샤
일본 도쿄도 신쥬꾸구 니시신쥬꾸 6쵸메 10-1
(72) 발명자
노자와 오사무
일본 도꾜도 신주꾸꾸 나까오찌아이 2쪼메 7-5
고미나또 아쯔시
일본 도꾜도 신주꾸꾸 나까오찌아이 2쪼메 7-5
시시도 히로아끼
일본 도꾜도 신주꾸꾸 나까오찌아이 2쪼메 7-5
(74) 대리인
양영준, 이중희

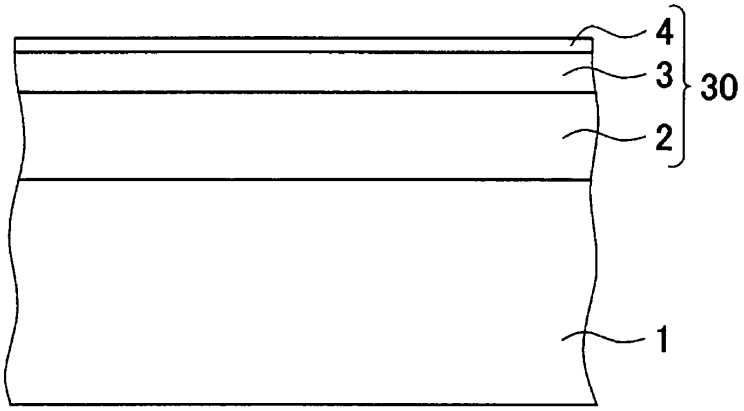
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 안선형

(54) 발명의 명칭 **마스크 블랭크의 제조 방법, 전사용 마스크의 제조 방법, 및 반도체 디바이스의 제조 방법**

(57) 요 약

평탄도가 악화되는 것을 억제한 마스크 블랭크의 제조 방법, 및 전사용 마스크의 제조 방법을 제공한다. 주표면에 대하여 경면 연마를 행한 글래스 기판을 준비하는 공정과, 준비된 상기 글래스 기판에 대하여, 가열 처리를 행하는 공정과, 가열 처리 후의 글래스 기판의 주표면 상에 탄탈을 함유하고, 또한 수소를 실질적으로 함유하지 않는 재료로 이루어지는 박막을 형성하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크의 제조 방법이다.

대 표 도 - 도1



명 세 서

청구범위

청구항 1

표면에 대하여 경면 연마를 행한 글래스 기판을 준비하는 공정과,

준비된 상기 글래스 기판을 300℃ 이상으로 가열하는 가열 처리를 행하는 공정과,

상기 가열 처리 후의 글래스 기판에 대하여 린스 세정을 행하는 공정과,

상기 린스 세정 후의 글래스 기판의 표면 상에 탄탈을 함유하고, 또한 수소를 실질적으로 함유하지 않는 재료로 이루어지는 박막을 형성하는 공정

을 구비하는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 2

표면에 대하여 경면 연마를 행한 글래스 기판을 준비하는 공정과,

준비된 상기 글래스 기판을 300℃ 이상으로 가열하는 가열 처리를 행하는 공정과,

상기 가열 처리 후의 글래스 기판에 대하여 린스 세정을 행하는 공정과,

상기 린스 세정 후의 글래스 기판을 성막실 내에 설치하고, 탄탈을 함유하는 타겟을 이용하여, 수소를 함유하지 않는 스퍼터링 가스를 성막실 내에 도입하고, 글래스 기판의 표면 상에 스퍼터링법에 의해 박막을 형성하는 공정

을 구비하는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 박막은, 글래스 기판의 표면에 접하여 형성되는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 박막은, 탄탈과 질소를 함유하고, 또한 수소를 실질적으로 함유하지 않는 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 박막의 표층에, 산소를 60원자% 이상 함유하는 고산화층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 박막은, 글래스 기판측으로부터 하층과 상층이 적층되는 구조를 갖고, 상기 하층은, 탄탈과 질소를 함유하고, 또한 수소를 실질적으로 함유하지 않는 재료로 이루어지고, 상기 상층은, 탄탈과 산소를 함유하는 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 상층의 표층에, 산소를 60원자% 이상 함유하는 고산화층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 글래스 기판과 상기 박막 사이에 크롬을 함유하는 재료로 이루어지는 에칭 스토퍼막을 형성하는 공정을 더 구비하는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 글래스 기판의 표면은, 표면 거칠기가 Rq이며 0.2㎚ 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항의 마스크 블랭크의 제조 방법에 의해 제조된 마스크 블랭크를 이용하여, 상기 마스크 블랭크의 박막에 전사 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 전사용 마스크의 제조 방법.

청구항 11

제10항의 전사용 마스크의 제조 방법에 의해 제조된 전사용 마스크를 이용하여, 반도체 기판 상의 레지스트막에 전사 패턴을 노광 전사하는 것을 특징으로 하는 반도체 디바이스의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 저응력의 박막을 구비한 마스크 블랭크의 제조 방법, 전사용 마스크의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 박막의 응력의 경시 변화를 저감시킨 마스크 블랭크의 제조 방법, 전사용 마스크의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 이 전사용 마스크를 이용한 반도체 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 반도체 장치의 제조 공정에서는, 포토리소그래피법을 이용하여 미세 패턴의 형성이 행해지고 있다. 또한, 이 미세 패턴의 형성에는 통상 여러 장의 전사용 마스크라고 불리는 기판이 사용된다. 이 전사용 마스크는, 일반적으로 투광성의 글래스 기판 상에, 금속 박막 등으로 이루어지는 미세 패턴을 형성한 것이며, 이 전사용 마스크의 제조에서도 포토리소그래피법이 이용되고 있다.

[0003] 포토리소그래피법에 의한 전사용 마스크의 제조에는, 글래스 기판 등의 투광성 기판 상에 전사 패턴(마스크 패턴)을 형성하기 위한 박막(예를 들면 차광막 등)을 갖는 마스크 블랭크가 이용된다. 이 마스크 블랭크를 이용한 전사용 마스크의 제조는, 마스크 블랭크 상에 형성된 레지스트막에 대하여, 원하는 패턴 묘화를 실시하는 노광 공정과, 원하는 패턴 묘화에 따라서 상기 레지스트막을 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 현상 공정과, 레지스트 패턴에 따라서 상기 박막을 에칭하는 에칭 공정과, 잔존한 레지스트 패턴을 박리 제거하는 공정을 갖고 행해지고 있다. 상기 현상 공정에서는, 마스크 블랭크 상에 형성된 레지스트막에 대하여 원하는 패턴 묘화(노광)를 실시한 후에 현상액을 공급하여, 현상액에 가용(可溶)인 레지스트막의 부위를 용해하여, 레지스트 패턴을 형성한다. 또한, 상기 에칭 공정에서는, 이 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 드라이 에칭 또는 웨트 에칭에 의해, 레지스트 패턴이 형성되어 있지 않고 박막이 노출된 부위를 용해하여, 이에 의해 원하는 마스크 패턴을 투광성 기판 상에 형성한다. 이렇게 하여, 전사용 마스크가 완성된다.

[0004] 반도체 장치의 패턴을 미세화함에 있어서는, 전사용 마스크에 형성되는 마스크 패턴의 미세화에 더해서, 포토리소그래피에서 사용되는 노광 광원 파장의 단파장화가 필요로 된다. 반도체 장치 제조 시의 노광 광원으로서는, 최근에는 KrF 엑시머 레이저(파장 248㎚)로부터, ArF 엑시머 레이저(파장 193㎚)로의 단파장화가 진행되고 있다.

[0005] 전사용 마스크로서는, 투광성 기판 상에 크롬계 재료로 이루어지는 차광막 패턴을 갖는 바이너리 마스크가 이전

부터 알려져 있다.

[0006] 최근에는, 몰리브덴 실리사이드 화합물을 포함하는 재료(MoSi계 재료)를 차광막으로서 이용한 ArF 엑시머 레이저용의 바이너리 마스크 등도 출현하고 있다(특허 문헌 1). 또한, 탄탈 화합물을 포함하는 재료(탄탈계 재료)를 차광막으로서 이용한 ArF 엑시머 레이저용의 바이너리 마스크 등도 출현하고 있다(특허 문헌 2). 특허 문헌 3에서는, 탄탈, 니오븀, 바나듐, 또는 탄탈, 니오븀, 바나듐 중 적어도 2개를 포함하는 금속을 이용한 차광막으로 이루어지는 포토마스크에 대하여, 산세정이나 수소 플라즈마에 의한 세정을 행한 경우, 차광막이 수소 취성화(脆性化)되어, 차광막이 변형되는 경우가 있는 것에 대하여 개시되어 있다. 또한 그 해결 수단으로서, 차광막에 패턴을 형성한 후, 차광막의 상면이나 측면을 기밀하게 덮는 수소 저지막을 형성하는 것이 개시되어 있다.

[0007] 한편, 특허 문헌 4에서는, 합성 석영 글래스로 이루어지는 진공 자외광용 마스크 기판의 제조 방법에 대하여 기재되어 있다. 여기서는, 합성 석영 글래스의 진공 자외선 영역의 광의 투과율을 향상시키기 위해서는, 합성 석영 글래스 중의 OH기를 저감시킬 필요성이 기재되어 있다. 그 해결 수단의 하나로서, 합성 석영 글래스 중의 Si-H 함유량이나 H_2 함유량을 소정값 이하로 저감시키는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) [특허 문헌 1] 일본 특허 출원 공개 제2006-78807호 공보

(특허문헌 0002) [특허 문헌 2] 일본 특허 출원 공개 제2009-230112호 공보

(특허문헌 0003) [특허 문헌 3] 일본 특허 출원 공개 제2010-192503호 공보

(특허문헌 0004) [특허 문헌 4] 일본 특허 출원 공개 제2004-26586호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 최근, 전사용 마스크에 대한 패턴 위치 정밀도의 요구 레벨이 특히 엄격해지고 있다. 높은 패턴 위치 정밀도를 실현하기 위한 하나의 요소로서, 전사용 마스크를 제작하기 위한 원판으로 되는 마스크 블랭크의 평탄도를 향상시키는 것이 있다. 마스크 블랭크의 평탄도를 향상시키기 위해서는, 우선, 글래스 기판의 박막을 형성하는 측의 주표면의 평탄도를 향상시키는 것이 필요하다. 마스크 블랭크를 제조하기 위한 글래스 기판은, 특허 문헌 4에 기재된 바와 같은 글래스 잉곳을 제조하고, 글래스 기판의 형상으로 잘라내는 것으로부터 시작된다. 잘라낸 직후의 글래스 기판은, 주표면의 평탄도가 나쁘고, 표면 상태도 조면이다. 이 때문에, 글래스 기판에 대하여, 복수 단계의 연삭 공정 및 연마 공정을 행하여, 높은 평탄도이며 양호한 표면 거칠기(경면)로 만들어진다. 또한, 연마 지립(砥粒)을 이용한 연마 공정 후에는, 불산 용액이나 규불산 용액을 포함하는 세정액에 의한 세정이 행해진다. 또한, 박막을 형성하는 공정 전에 알칼리 용액을 포함하는 세정액에 의한 세정이 행해지는 경우도 있다.

[0010] 그러나, 높은 평탄도의 마스크 블랭크를 제조하기 위해서는, 그것만으로는 불충분하다. 글래스 기판의 주표면에 형성하는 패턴을 형성하기 위한 박막의 막 응력이 높으면, 기판을 변형시키게 되어, 평탄도가 악화되게 된다. 이 때문에, 패턴을 형성하기 위한 박막의 막 응력을 저감하기 위해서, 성막 시 혹은 성막 후에 다양한 대책이 행해지고 있다. 지금까지, 이와 같은 대책이 취해져 높은 평탄도로 되도록 조정된 마스크 블랭크는, 제조 후에 다소 긴 기간(예를 들면 반년 정도)보관해도 케이스에 밀폐 수납되어 있으면, 평탄도가 크게 변화되는 것과 같은 일은 없다고 생각되었다. 그러나, 패턴 형성용의 박막에 탄탈을 함유하는 재료가 이용된 마스크 블랭크의 경우, 케이스에 밀폐 수납되어 있어도, 제조로부터 시간이 경과함에 따라서, 주표면의 평탄도가 악화되는 것이 확인되었다. 구체적으로는, 시간의 경과와 함께, 박막을 형성하고 있는 측의 주표면의 평탄도가, 볼록 형상의 경향이 강해지는 방향으로 악화되었다.

[0011] 이것은, 글래스 기판이 원인이 아닌 경우, 박막의 막 응력이 점차로 압축 응력의 경향이 강해지고 있는 것을 의미한다. 크롬계 재료나 몰리브덴 실리사이드 화합물을 포함하는 재료를 이용한 박막을 갖는 마스크 블랭크의 경우에는, 이와 같은 현저한 현상은 발생하고 있지 않다. 이것으로부터, 패턴 형성용의 박막에 탄탈을 함유하

는 재료를 이용한 마스크 블랭크에서 발생하고 있는 이 현상은, 글래스 기판 자체가 변형하고 있는 것이 아니라, 박막의 압축 응력이 시간의 경과와 함께 커져 가는 것으로 추측된다. 한편, 이와 같은 높은 압축 응력을 갖는 박막의 마스크 블랭크를 이용하여 전사용 마스크를 제작한 경우, 패턴의 형성에 의해 막 응력으로부터 해방된 박막의 영역에서 패턴의 큰 위치 어긋남이 발생한다고 하는 문제도 있다. 또한, 마스크 블랭크를 제조하고 나서 단기간에 전사용 마스크를 제작한 경우에서도, 제작 후에 시간의 경과와 함께 패턴의 위치 어긋남이 발생한다고 하는 문제도 있다.

[0012] 본 발명은, 이와 같은 상황 하에 이루어진 것이며, 그 목적으로 하는 바는, 패턴 형성용의 박막에 탄탈을 함유하는 재료를 이용한 마스크 블랭크에서, 박막의 막 응력이 시간의 경과와 함께 압축 응력의 경향이 강해진다고 하는 과제를 해소하여, 평탄도가 악화되는 것을 억제한 마스크 블랭크의 제조 방법, 및 전사용 마스크의 제조 방법을 제공하는 것이다. 또한, 이 전사용 마스크를 이용한 반도체 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기의 과제를 달성하기 위해서, 본 발명의 마스크 블랭크의 제조 방법은, 주표면에 대하여 경면 연마를 행한 글래스 기판을 준비하는 공정과, 준비된 상기 글래스 기판에 대하여, 가열 처리를 행하는 공정과, 가열 처리 후의 글래스 기판의 주표면 상에 탄탈을 함유하고, 또한 수소를 실질적으로 함유하지 않는 재료로 이루어지는 박막을 형성하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하고 있다. 본 발명의 마스크 블랭크의 제조 방법에 의해, 박막의 막 응력이 시간의 경과와 함께 압축 응력의 경향이 강해진다고 하는 과제를 해소하여, 평탄도가 악화되는 것을 억제한 마스크 블랭크의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 마스크 블랭크의 제조 방법은, 주표면에 대하여 경면 연마를 행한 글래스 기판을 준비하는 공정과, 준비된 상기 글래스 기판에 대하여, 가열 처리를 행하는 공정과, 가열 처리 후의 글래스 기판을 성막실 내에 설치하고, 탄탈을 함유하는 타겟을 이용하여, 수소를 함유하지 않는 스퍼터링 가스를 성막실 내에 도입하고, 글래스 기판의 주표면 상에 스퍼터링법에 의해 박막을 형성하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하고 있다. 본 발명의 마스크 블랭크의 제조 방법에서, 소정의 스퍼터링 가스를 이용함으로써, 박막의 막 응력이 시간의 경과와 함께 압축 응력의 경향이 강해진다고 하는 과제를 해소하여, 평탄도가 악화되는 것을 억제한 마스크 블랭크의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0015] 상기의 각 마스크 블랭크의 제조 방법에 있어서, 글래스 기판에 행하는 상기 가열 처리는, 글래스 기판을 300℃ 이상으로 가열하는 처리인 것을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 글래스 기판을 300℃ 이상으로 가열함으로써, 충분히 수소를 기판 밖으로 배제할 수 있다.

[0016] 상기의 각 마스크 블랭크의 제조 방법에 있어서, 상기 박막은, 글래스 기판의 주표면에 접하여 형성되는 것을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 탄탈을 함유하는 재료로 이루어지는 박막이, 가열 처리 후의 글래스 기판의 주표면에 접하여 형성되어 있는 구성의 경우, 글래스 기판 중에 존재하는 수소 등이 직접 박막에 들어가는 형태로 되게 된다. 이와 같은 구성의 경우, 가열 처리에 의해 글래스 기판으로부터 OH기, 수소, 물 등을 배제한 것에 의한 효과를 보다 현저하게 얻을 수 있다.

[0017] 상기의 각 마스크 블랭크의 제조 방법에 있어서, 상기 박막은, 탄탈과 질소를 함유하고, 또한 수소를 실질적으로 함유하지 않는 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 탄탈에 질소를 함유시킴으로써, 탄탈의 산화를 억제할 수 있다.

[0018] 특히, 이 마스크 블랭크의 제조 방법에 있어서, 상기 박막의 표층에, 산소를 60원자% 이상 함유하는 고산화층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 박막 재료의 고산화물의 피막은 결합 에너지가 높기 때문에, 마스크 블랭크를 둘러싸는 기체 중의 수소가 박막의 표층으로부터 박막 내로 침입하는 것을 저지할 수 있다.

[0019] 상기의 각 마스크 블랭크의 제조 방법에 있어서, 상기 박막은, 글래스 기판측으로부터 하층과 상층이 적층되는 구조를 갖고, 상기 하층은, 탄탈과 질소를 함유하고, 또한 수소를 실질적으로 함유하지 않는 재료로 이루어지고, 상기 상층은, 탄탈과 산소를 함유하는 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 것이 바람직하다. 이와 같은 구성으로 함으로써, 상층에 박막의 노광광에 대한 표면 반사율을 제어하는 기능을 갖는 막(반사 방지막)으로서 기능시킬 수 있다.

[0020] 특히, 이 마스크 블랭크의 제조 방법에 있어서, 상기 상층의 표층에, 산소를 60원자% 이상 함유하는 고산화층

이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 박막 재료의 고산화물의 피막은 결합 에너지가 높기 때문에, 박막의 표층으로부터의 수소의 박막 내로의 침입을 저지할 수 있다.

[0021] 본 발명의 전사용 마스크의 제조 방법은, 상기의 각 마스크 블랭크의 제조 방법에 의해 제조된 마스크 블랭크를 이용하여, 상기 마스크 블랭크의 박막에 전사 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하고 있다. 본 발명의 마스크 블랭크의 평탄도는, 요구되는 높은 수준으로 유지되어 있기 때문에, 이와 같은 특성을 갖는 마스크 블랭크를 이용하여 제조된 전사용 마스크도, 요구되는 높은 평탄도를 가질 수 있다.

[0022] 특히, 이 전사용 마스크의 제조 방법에 있어서, 상기 박막으로 형성된 전사 패턴의 표층에는, 산소를 60원자% 이상 함유하는 고산화층이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 박막 재료의 고산화물의 피막은 결합 에너지가 높기 때문에, 전사용 마스크의 박막의 표층으로부터의 수소의 박막 내로의 침입을 저지할 수 있다. 그 때문에, 전사용 마스크는, 보다 높은 평탄도를 가질 수 있다.

[0023] 본 발명의 반도체 디바이스의 제조 방법은, 상기의 전사용 마스크의 제조 방법에 의해 제조된 전사용 마스크를 이용하여, 반도체 기판 상의 레지스트막에 전사 패턴을 노광 전사하는 것을 특징으로 하고 있다. 본 발명의 전사용 마스크를 이용하여, 반도체 기판 상의 레지스트막에 전사 패턴을 노광 전사함으로써, 고정밀도의 패턴을 갖는 반도체 디바이스를 제조할 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 마스크 블랭크의 제조 방법에 따르면, 패턴 형성용의 박막에 탄탈을 함유하는 재료가 이용된 마스크 블랭크에서도, 박막의 막 응력이 시간의 경과와 함께 압축 응력의 경향이 강해지는 일이 없다. 이에 의해, 마스크 블랭크를 제조한 후, 시간의 경과와 함께 평탄도가 악화되어 가는 것을 억제할 수 있다. 또한, 본 발명의 마스크 블랭크의 제조 방법에 의해 제조된 마스크 블랭크는, 패턴 형성용의 박막의 막 응력이 시간의 경과와 함께 증대되는 것이 억제되어 있기 때문에, 박막의 막 응력은 제조 시의 레벨을 유지할 수 있다. 이에 의해, 막 응력이 높은 박막을 갖는 마스크 블랭크로부터 전사용 마스크를 제작한 경우에 발생하는 것과 같은 패턴의 큰 위치 어긋남을 억제할 수 있다. 또한, 본 발명의 마스크 블랭크의 제조 방법에 의해 제조된 마스크 블랭크로부터 전사용 마스크를 제작한 경우에는, 제작 후에 시간의 경과와 함께 패턴의 위치 어긋남이 발생하는 것도 억제할 수 있다. 또한, 박막의 막 응력에 의한 주표면의 평탄도의 악화가 억제되고, 또한 박막에 형성된 패턴의 위치 어긋남도 억제된 전사용 마스크를 이용하여 반도체 기판 상의 레지스트막에 전사 패턴을 전사할 수 있다. 이것으로부터, 반도체 기판 상에 미세하며 또한 고정밀도의 회로 패턴을 갖는 반도체 디바이스를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본원 발명의 실시 형태에 따른 마스크 블랭크의 구성을 도시하는 단면도.

도 2는 본원 발명의 실시 형태에 따른 전사용 마스크의 구성을 도시하는 단면도.

도 3은 본원 발명의 실시 형태에 따른 마스크 블랭크로부터 전사용 마스크를 제조할 때까지의 과정을 도시하는 단면도.

도 4는 실시예에서의 마스크 블랭크의 HFS/RBS 분석에 의한 결과를 도시하는 도면.

도 5는 비교예에서의 마스크 블랭크의 HFS/RBS 분석에 의한 결과를 도시하는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 설명한다.

[0027] 본 발명자는, 글래스 기판에 성막 직후의 탄탈을 함유하는 박막이, 시간의 경과와 함께, 압축 응력이 증대되는 원인에 대하여 깊이 있는 연구를 행하였다. 우선, 성막 후의 마스크 블랭크의 보관 방법에 원인이 없는지를 확인하기 위해서, 다양한 보관 케이스나 보관 방법에 의해 검증하였지만, 어느 경우에도, 마스크 블랭크의 주표면의 평탄도가 악화되어 있어, 명확한 상관성은 얻어지지 않았다. 다음으로, 주표면의 평탄도가 볼록 형상의 방향으로 악화된 마스크 블랭크에 대하여, 핫 플레이트를 이용하여 가열 처리를 행하여 보았다. 가열 처리의 조건은, 200℃에서 5분 정도로 하였다. 이 가열 처리를 행하면, 일시적으로는 주표면의 볼록 형상이 다소 양호한 방향으로 변화하였다. 그러나, 가열 처리 후, 시간이 경과하면 마스크 블랭크의 주표면의 평탄도가 다시 악화되어, 근본적인 해결에는 이르지 못한 것을 알 수 있었다.

[0028] 다음으로, 본 발명자는, 탄탈을 함유하는 재료는, 수소를 받아들이기 쉬운 특성을 갖는 것이 관계되어 있을 가능성을 검토하였다. 즉, 탄탈을 함유하는 박막 중에, 시간의 경과와 함께 서서히 수소가 도입되어, 압축 응력이 증대된다고 하는 가설을 세웠다. 단, 이 시간 경과에 의해 압축 응력이 증대되는 현상이 발생한 이 마스크 블랭크는, 종래의 지견에서는 수소가 도입되는 요인이 발견되지 않은 것이었다. 이 마스크 블랭크에 사용하고 있는 기판은 합성 석영 글래스로 형성되어 있고, 합성 석영 잉곳의 제조 시에는, 수소가 함유되는 것을 억제한 프로세스를 이용하고 있었다. 또한, 탄탈을 함유하는 박막도, 기판의 주표면측에, 탄탈과 질소를 함유하는 재료로 이루어지는 하층과, 하층 상에 형성된 탄탈에 산소를 함유하는 재료로 이루어지는 상층을 적층한 구조였다. 탄탈에 산소를 함유하는 재료로 이루어지는 막은, 외기로부터의 수소의 침입을 억제하는 효과가 있기 때문에, 외기 중의 수소가 탄탈을 함유하는 박막에 침입하기 어렵다고 생각되었다.

[0029] 탄탈을 함유하는 박막 중에 성막 종료로부터의 시간 경과에 의해 수소가 도입되어 있는지의 여부를 확인하기 위해서, 이하의 검증을 행하였다. 구체적으로는, 탄탈을 함유하는 재료로 이루어지는 박막을 구비하는 마스크 블랭크에 대하여, 성막하고 나서 케이스에 수납하여 2주일 정도로 일수가 그다지 경과하지 않아, 박막의 평탄도의 악화가 보이지 않는 마스크 블랭크와, 성막하고 나서 케이스에 수납하여 4개월이 경과하고 있어, 박막의 압축 응력이 증대되어 평탄도가 악화(기판 주표면의 중심을 기준으로 1변이 142㎜의 정사각형의 내측 영역에서의 Coordinate TIR에서의 평탄도에서, 평탄도의 변화량이 300㎚ 정도)된 마스크 블랭크의 각각에 대하여, 막 조성의 분석을 행하였다. 막 분석은 HFS/RBS 분석(수소 전방 산란 분석/러더퍼드 후방 산란 분석)을 이용하였다. 그 결과, 성막하고 나서 2주일 정도의 박막 중에는, 수소 함유량이 검출 하한값 이하이었던 것에 대하여, 성막하고 나서 4개월 경과한 박막은, 수소가 6at% 정도 함유되어 있는 것이 판명되었다.

[0030] 이들 결과로부터, 성막 후의 탄탈을 함유하는 박막에 수소가 도입되어 감으로써 막 응력이 변화되어 있는 것이 확인되었다. 다음으로, 본원 발명자는 수소의 발생원으로서 기판을 의심하였다. 주표면의 평탄도나 표면 거칠기를 마스크 블랭크용의 기판에 요구되는 수준 이상으로 될 때까지 연마가 행해진 후, 가열 처리를 행한 기판을 준비하고, 탄탈을 함유하는 재료로 이루어지는 박막을 성막하여 상기와 마찬가지의 검증을 행하였다. 그 결과, 가열 처리를 행한 기판을 이용한 마스크 블랭크의 경우, 성막 후 4개월 경과한 것이라도, 평탄도의 악화 정도는 작고, 또한 막 내의 수소 함유량도 억제되어 있었다.

[0031] OH기나 수소가 혼입되기 어려운 제조 방법에 의해 생성된 글래스 잉곳을 이용하여 제조된 마스크 블랭크의 글래스 기판에, 수소의 발생원으로 되는 OH기, 수소 및 물 등이 존재하는 요인으로서는, 이하의 가능성이 생각된다.

[0032] 통상적으로, 마스크 블랭크에 이용되는 기판에 요구되는 주표면의 평탄도나 표면 거칠기의 조건은 엄격하여, 글래스 잉곳으로부터 글래스 기판의 형상으로 잘라낸 상태 그대로는, 마스크 블랭크용의 글래스 기판으로서는 그 조건을 충족시키는 것은 곤란하다. 잘라낸 상태의 글래스 기판에 대하여, 연삭 공정 및 연마 공정을 복수 단계 행하여, 주표면을 높은 평탄도 및 표면 거칠기로 만들어 갈 필요가 있다. 또한, 연마 공정에서 사용되는 연마액에는, 연마재로서 콜로이달 실리카 지립이 포함되어 있다. 콜로이달 실리카 지립은 기판 표면에 부착되기 쉽기 때문에, 복수의 연마 공정의 사이나 후에, 기판 표면을 에칭하는 작용을 갖는 불산이나 규불산을 함유하는 세정액을 이용하여 세정하는 것도 통상적으로 행해지고 있다.

[0033] 연삭 공정이나 연마 공정에서는, 기판의 표층에 가공 변질층이 형성되기 쉽고, 그 가공 변질층에 OH기나 수소가 도입되어 있을 가능성이 있다. 또한, 이때 가공 변질층으로부터 더 기판의 내부에 OH기나 수소가 도입되어 있을 가능성이 있다. 연마 공정간 등의 세정 시에서, 기판 표면을 미소하게 에칭할 때에도 OH기나 수소가 도입되어 있을 가능성도 있다. 또한, 기판의 표면에 수화층이 형성되어 있을 가능성도 있다.

[0034] 본 발명은 이상의 것을 고려하여 이루어진 것이다. 즉, 본 발명의 마스크 블랭크의 제조 방법은, 주표면에 대하여 경면 연마를 행한 글래스 기판을 준비하는 공정과, 준비된 상기 글래스 기판에 대하여, 가열 처리를 행하는 공정과, 가열 처리 후의 글래스 기판의 주표면 상에 탄탈을 함유하고, 또한 수소를 실질적으로 함유하지 않는 재료로 이루어지는 박막을 형성하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0035] 또한, 본 발명의 마스크 블랭크의 제조 방법은, 주표면에 대하여 경면 연마를 행한 글래스 기판을 준비하는 공정과, 준비된 상기 글래스 기판에 대하여, 가열 처리를 행하는 공정과, 가열 처리 후의 글래스 기판을 성막실 내에 설치하고, 탄탈을 함유하는 타겟을 이용하여, 수소를 함유하지 않는 스퍼터링 가스를 성막실 내에 도입하고, 글래스 기판의 주표면 상에 스퍼터링법에 의해 박막을 형성하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0036] 연마 공정에서 경면 연마가 행해진 후에, 마스크 블랭크용 기판으로서의 조건을 충족시킨 단계의 글래스 기판에 대하여, 가열 처리를 행함으로써, 기판의 표층 혹은 내부에 도입되어 있는 OH기, 수소 및 물 등을 강제적으로

배출할 수 있다. 그리고, 가열 처리를 행한 후의 글래스 기판에 대하여, 탄탈을 함유하는 박막을 성막함으로써, 탄탈을 함유하는 박막 중에 수소가 도입되는 것을 억제할 수 있어, 박막의 압축 응력의 증대를 억제할 수 있다.

[0037] 주표면에 대하여 경면 연마를 행한 글래스 기판을 준비하는 공정은, 이 공정 후의 글래스 기판에서의 주표면의 중심을 기준으로 한 1변이 142㎜의 정사각형의 내부 영역(이하, 142㎜×142㎜ 내 영역이라고 함)에서의 평탄도가 0.5㎛ 이하이고, 또한 1변이 1㎛의 정사각형의 내부 영역에서의 표면 거칠기 Rq(이하, 간단히 표면 거칠기 Rq라고 함)가 0.2㎚ 이하인 것이 바람직하다. 또한, 글래스 기판에서의 주표면의 132㎜×132㎜ 내 영역에서의 평탄도는, 0.3㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 글래스 잉곳으로부터 잘라낸 상태의 글래스 기판에서는, 이와 같은 높은 평탄도 및 표면 거칠기의 조건을 충족시킬 수는 없다. 높은 평탄도 및 표면 거칠기의 조건을 충족시키기 위해서, 적어도 글래스 기판의 주표면에 대하여 경면 연마를 행하는 것은 필수로 된다. 이 경면 연마는, 콜로이달 실리카의 연마 지립을 함유하는 연마액으로 글래스 기판의 양 주표면을 양면 연마에 의해 동시에 연마하는 것이 바람직하다. 또한, 잘라낸 상태 글래스 기판에 대하여, 연삭 공정 및 연마 공정을 복수 단계 행함으로써, 요구되는 평탄도 및 표면 거칠기의 조건을 충족시키는 주표면으로 만드는 것이 바람직하다. 이 경우, 적어도 연마 공정의 최종단계에서는, 콜로이달 실리카의 연마 지립을 함유하는 연마액을 이용한다.

[0038] 준비된 글래스 기판에 대하여 행하는 가열 처리는, 글래스 기판을 300℃ 이상으로 가열하는 처리인 것이 바람직하다. 300℃ 미만의 가열 처리에서는, 온도가 불충분하므로, 기판 중의 수소를 기판 밖으로 배출시키는 효과가 충분히는 얻어지지 않는다. 상기 가열 처리는, 400℃ 이상이면 보다 효과가 얻어지고, 또한 500℃ 이상이면, 가열 시간을 짧게 해도 수소를 기판 밖으로 배제하는 충분한 효과가 얻어진다. 한편, 상기 가열 처리는, 1600℃ 미만인 것이 필요하다. 합성 석영의 연화점은 일반적으로 1600℃이며, 가열 온도가 1600℃ 이상이면 기판이 연화되어 변형되기 때문이다. 상기 가열 처리는, 1000℃ 이하이면 바람직하고, 800℃ 이하이면 보다 바람직하다. 또한, 글래스 기판에 대하여 행하는 가열 처리의 처리 시간은, 가열 온도에도 의하지만, 적어도 10분 이상인 것이 요망된다. 또한, 글래스 기판에 대하여 행하는 가열 처리의 처리 시간은, 30분 이상인 것이 바람직하고, 40분 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0039] 상기 가열 처리는, 글래스 기판의 주위에 수소가 극력 배제된 기체가 존재하는 상태에서 행해지는 것이 바람직하다. 공기 중에는 수소 자체의 존재량은 적지만, 수증기는 많이 존재한다. 클린룸 내의 공기에도 습도는 컨트롤되어 있지만, 수증기는 비교적 많이 존재한다. 글래스 기판에 대한 가열 처리를 드라이 에어 중에서 행함으로써, 수증기에 기인하는 수소의 글래스 기판에의 침입을 억제할 수 있다. 또한, 수소나 수증기를 포함하지 않는 기체(질소 등의 불활성 가스나 희가스 등) 중에서 글래스 기판을 가열 처리하는 것이 보다 바람직하다.

[0040] 가열 처리를 행하는 글래스 기판은, 소정의 세정 공정을 행하는 것이 바람직하다. 연마 공정 시에 사용한 연마 지립이 부착된 상태에서 가열 처리를 행하면, 기판의 표면에 고착되게 되어, 가열 처리 후에 통상의 세정 공정을 행해도 제거할 수 없는 경우가 있다. 특히 콜로이달 실리카와 같은 글래스 기판과 유사한 재료인 경우, 글래스 기판의 표면에 강고하게 부착되게 될 우려가 있기 때문에, 기판 표면을 에칭하는 작용을 갖는 불산이나 규불산을 함유하는 세정액으로 세정하는 것이 바람직하다.

[0041] 상기의 마스크 블랭크에서의 글래스 기판의 재료로서는, 합성 석영 글래스 외에, 석영 글래스, 알루미노실리케이트 글래스, 소다라임 글래스, 저열팽창 글래스(SiO_2-TiO_2 글래스 등) 등을 들 수 있다. 특히, 합성 석영 글래스는, ArF 엑시머 레이저광(파장 193㎚)에 대한 투과율이 높기 때문에, 합성 석영 글래스를 글래스 기판의 재료로서 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 마스크 블랭크 및 전사용 마스크에 적용되는 노광광에 대해서는, ArF 엑시머 레이저광, KrF 엑시머 레이저광, i선광 등, 특별히 제약은 없다. ArF 엑시머 레이저를 노광광에 적용하는 마스크 블랭크나 전사용 마스크는, 주표면의 평탄도나 박막으로 형성되는 전사 패턴의 위치 정밀도 등의 요구 레벨이 매우 높다. 그 때문에, ArF 엑시머 레이저를 노광광에 적용하기 위한 마스크 블랭크 및 전사용 마스크의 제조를 위해서, 본 발명의 제조 방법을 이용하는 것이 특히 효과적이다.

[0042] 경면 연마 후의 글래스 기판에 대한 가열 처리는, 탄탈을 함유하는 재료로 이루어지는 박막을 형성하는 경우에 특히 유효하다. 탄탈을 함유하는 재료는, 수소가 도입되기 쉬운 성질을 갖기 때문이다. 탄탈은 수소가 도입되면 취성화되는 특성을 갖기 때문에, 박막을 성막한 직후의 상태에서도 수소의 함유량을 억제하는 것이 요망된다. 이 때문에, 본 발명에서는, 가열 처리의 글래스 기판의 주표면 상에 형성하는 박막에는, 탄탈을 함유하고, 또한 수소를 실질적으로 함유하지 않는 재료를 선정하고 있다. 「수소를 실질적으로 함유하지 않는다」란, 박막 중의 수소 함유량이 적어도 5at% 이하인 것을 말한다. 박막 중의 수소 함유량의 바람직한 범위는, 3at% 이하인 것이 바람직하고, 검출 하한값 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 마찬가지의 이유로, 본 발명

에서는, 박막을 성막하는 공정은, 가열 처리의 글래스 기판을 성막실 내에 설치하고, 탄탈을 함유하는 타겟을 이용하여, 수소를 함유하지 않는 스퍼터링 가스를 성막실 내에 도입하고, 글래스 기판의 주표면 상에 스퍼터링법에 의해 박막을 형성함으로써 행할 수도 있다.

[0043] 상기 글래스 기판 상에 형성되는 박막을 형성하는 탄탈을 함유하고, 또한 수소를 실질적으로 함유하지 않는 재료로서는, 예를 들면, 탄탈 금속, 및 탄탈에, 질소, 산소, 붕소 및 탄소로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 함유하고, 수소를 실질적으로 함유하지 않는 재료 등을 들 수 있다. 예를 들면, 탄탈을 함유하고, 또한 수소를 실질적으로 함유하지 않는 재료로서는, Ta, TaN, TaON, TaBN, TaBON, TaCN, TaCON, TaBCN 및 TaBOCN 등을 들 수 있다. 상기 재료에 대해서는, 본 발명의 효과가 얻어지는 범위에서, 탄탈 이외의 금속을 함유시켜도 된다.

[0044] 이 박막을 형성하는 재료에 있어서, 탄탈 이외에 함유시키는 금속으로는, 예를 들면, 하프늄, 지르코늄, 게르마늄, 백금, 금 등을 들 수 있다. 단, 상기의 금속을 함유시키는 경우, 박막 중에서의 전체 금속의 함유량을 1로 하였을 때의 탄탈의 함유 비율은, 0.5보다도 커지도록 할 필요가 있고, 0.6 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.7 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0045] 또한, 탄탈 이외에도 수소를 받아들이기 쉬운 성질을 갖는 금속이 있지만, 상기 박막의 재료 중의 탄탈을 수소를 받아들이기 쉬운 성질을 갖는 다른 금속으로 치환한 경우도, 본 발명과 마찬가지의 효과가 얻어진다. 수소를 받아들이기 쉬운 성질을 갖는 다른 금속으로는, 니오븀, 바나듐, 티타늄, 마그네슘, 란탄, 지르코늄, 스칸듐, 이트륨, 리튬 및 프라세오디뮴 등을 들 수 있다. 또한, 탄탈과, 상기의 수소를 받아들이기 쉬운 성질을 갖는 금속군으로부터 선택되는 2 이상의 금속으로 이루어지는 합금에 대해서도 마찬가지의 효과가 얻어진다. 이들 금속 또는 합금을 함유하는 재료로 이루어지는 박막을 글래스 기판에 형성하는 경우에도, 글래스 기판에 대한 가열 처리는 유효하다.

[0046] 탄탈을 함유하는 재료로 이루어지는 박막은, 산소 함유량이 50at% 이상이면, 재료 내에 수소가 도입되는 것을 저지하는 효과가 어느 정도 얻어지게 된다. 이 때문에, 기판 주표면측에서의 박막의 재료가, 50at% 미만의 산소 함유량인 탄탈을 함유하는 재료이면, 박막 성막 전에 기판을 가열 처리한 것에 의한 효과가 보다 얻어지게 되기 때문에, 바람직하다.

[0047] 또한, 탄탈을 함유하는 재료로 이루어지는 박막이, 가열 처리 후의 글래스 기판의 주표면에 접하여 형성되어 있는 구성의 경우, 글래스 기판 중에 존재하는 수소 등이 직접 박막에 들어가는 형태로 되게 된다. 이와 같은 구성의 경우, 가열 처리에 의해 글래스 기판으로부터 OH기, 수소, 물 등을 배제한 것에 의한 효과를 보다 현저하게 얻을 수 있다.

[0048] 상기 마스크 블랭크의 박막은, 탄탈과 질소를 함유하고, 또한 수소를 실질적으로 함유하지 않는 재료로 형성되는 것이 바람직하다. 탄탈은 자연 산화되기 쉬운 재료이다. 탄탈은, 산화가 진행되면 노광광에 대한 차광 성능(광학 농도)이 저하된다. 또한, 박막 패턴을 형성하는 관점에서, 탄탈의 산화가 진행되어 있지 않은 상태의 재료는, 불소를 함유하는 에칭 가스(불소계 에칭 가스) 및 염소를 함유하고 또한 산소를 함유하지 않는 에칭 가스(산소 비함유의 염소계 에칭 가스) 중 어느 것에 의해서도 드라이 에칭이 가능하다고 할 수 있다. 그러나, 산화가 진행된 탄탈은, 박막 패턴을 형성하는 관점에서, 산소 비함유의 염소계 에칭 가스에 의해서는 드라이 에칭이 곤란한 재료이고, 불소계 에칭 가스만 드라이 에칭이 가능한 재료라고 할 수 있다. 탄탈에 질소를 함유시킴으로써, 탄탈의 산화를 억제할 수 있다. 또한, 탄탈을 함유하는 재료로 이루어지는 박막이 글래스 기판의 주표면에 접하여 형성되어 있는 경우, 질소를 함유시킴으로써 노광광에 대한 이면 반사율을 저감시키면서, 산소를 함유시키는 경우에 비해 광학 농도의 저하를 억제할 수 있기 때문에, 바람직하다. 박막 중의 질소 함유량은, 광학 농도의 관점에서 30at% 이하인 것이 바람직하고, 25at% 이하인 것이 보다 바람직하고, 20at% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 박막 중의 질소 함유량은, 이면 반사율을 40% 미만으로 할 필요가 있는 경우에는, 7at% 이상인 것이 요망된다.

[0049] 또한, 상기 마스크 블랭크의 박막은, 그 표층(기판 주표면과는 반대측의 박막의 표층)에, 산소를 60원자% 이상 함유하는 고산화층이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 상기한 바와 같이, 수소는 기판으로부터 뿐만 아니라, 마스크 블랭크를 둘러싸는 기체 중의 수소도 박막 표면으로부터 내부에 들어간다. 박막 재료의 고산화물의 피막은, 결합 에너지가 높아, 수소의 박막 내로의 침입을 저지하는 특성을 갖는다. 또한, 탄탈을 함유하는 재료의 고산화층(탄탈 고산화층)은, 우수한 내약품성, 내온수성 및 ArF 노광광에 대한 내광성도 겸비한다.

[0050] 마스크 블랭크나 전사용 마스크에서의 박막은, 결정 구조가 미결정, 바람직하게는 비정질인 것이 요망된다. 이 때문에, 박막 내의 결정 구조가 단일 구조로는 되기 어렵고, 복수의 결정 구조가 혼재된 상태로 되기 쉽다.

즉, 탄탈 고산화층의 경우, TaO 결합, Ta_2O_3 결합, TaO_2 결합 및 Ta_2O_5 결합이 혼재되는 상태로 되기 쉽다. 차광막 중의 소정의 표층에, Ta_2O_5 결합의 존재 비율이 높아짐에 따라서, 수소 침입을 저지하는 특성, 내약품성, 내온수성 및 ArF 내광성이 모두 높아지고, TaO 결합의 존재 비율이 높아짐에 따라서 이들 특성이 저하되는 경향이 있다.

[0051] 탄탈 고산화층에서, 층 중의 산소 함유량이 60at% 이상 66.7at% 미만이면, 층 중의 탄탈과 산소의 결합 상태는 Ta_2O_3 결합이 주체로 되는 경향이 높아진다고 생각된다. 이 층 중의 산소 함유량의 경우, 가장 불안정한 결합인 TaO 결합은, 층 중의 산소 함유량이 60at% 미만의 경우에 비해 매우 적어진다고 생각된다. 탄탈 고산화층에서, 층 중의 산소 함유량이 66.7at% 이상이면, 층 중의 탄탈과 산소의 결합 상태는 TaO_2 결합이 주체로 되는 경향이 높아진다고 생각된다. 이 층 중의 산소 함유량의 경우, 가장 불안정한 결합인 TaO 결합 및 그 다음으로 불안정한 결합인 Ta_2O_3의 결합은, 모두 매우 적어진다고 생각된다.

[0052] 탄탈 고산화층이, 층 중의 산소 함유량이 68at% 이상이면, TaO_2 결합이 주체로 될 뿐만 아니라, Ta_2O_5의 결합 상태의 비율도 높아진다고 생각된다. 이와 같은 산소 함유량으로 되면, 「Ta_2O_3」나 「TaO_2」의 결합 상태는 드물게 존재하는 정도로 되고, 「TaO」의 결합 상태는 존재할 수 없게 되어 간다. 탄탈 고산화층의 층 중의 산소 함유량이 71.4at%이면, 실질적으로 Ta_2O_5의 결합 상태만으로 형성되어 있다고 생각된다. 탄탈 고산화층의 층 중의 산소 함유량이 60at% 이상이면, 가장 안정된 결합 상태인 「Ta_2O_5」뿐만 아니라, 「Ta_2O_3」나 「TaO_2」의 결합 상태도 포함되게 된다. 또한, 층 중의 산소 함유량이 60at% 이상인 것에 의해, 적어도 가장 불안정한 결합인 TaO 결합이, 수소 침입을 저지하는 특성, 내약성, ArF 내광성을 저하시키는 바와 같은 영향을 주지 않을 정도의 매우 적은 양으로 된다. 따라서, 층 중의 산소 함유량의 하한값은, 60at%라고 생각된다.

[0053] 탄탈 고산화층의 Ta_2O_5 결합의 존재 비율은, 고산화층을 제외한 박막에서의 Ta_2O_5 결합의 존재 비율보다도 높은 것이 바람직하다. Ta_2O_5 결합은, 매우 높은 안정성을 갖는 결합 상태이며, 고산화층 중의 Ta_2O_5 결합의 존재 비율을 많게 함으로써, 수소 침입을 저지하는 특성이나, 내약성, 내온수성 등의 마스크 세정 내성이나 ArF 내광성이 대폭 높아진다. 특히, 탄탈 고산화층은, Ta_2O_5의 결합 상태만으로 형성되어 있는 것이 가장 바람직하다. 또한, 탄탈 고산화층의 질소 및 그 밖의 원소의 함유량은, 수소 침입을 저지하는 특성 등의 작용 효과에 영향이 없는 범위인 것이 바람직하고, 실질적으로 포함되지 않는 것이 바람직하다.

[0054] 상기 탄탈 고산화층의 두께는, 1.5㎚ 이상 4㎚ 이하인 것이 바람직하다. 1.5㎚ 미만에서는 너무 얇아서 수소 침입을 저지하는 효과를 기대할 수 없고, 4㎚를 초과하면 표면 반사율에 미치는 영향이 커져, 소정의 표면 반사율(노광광에 대한 반사율이나 각 파장의 광에 대한 반사율 스펙트럼)을 얻기 위한 제어가 어렵게 된다. 또한, 탄탈 고산화층은, ArF 노광광에 대한 광학 농도가 매우 낮기 때문에, 표면 반사 방지층에서 확보할 수 있는 광학 농도가 저하되어, 박막의 막 두께를 박막화하는 관점에서는 마이너스로 작용하게 된다. 또한, 박막 전체의 광학 농도 확보의 관점과, 수소 침입을 저지하는 특성, 내약성 및 ArF 내광성의 향상의 관점의 쌍방의 밸런스를 고려하면, 고산화층의 두께는 1.5㎚ 이상 3㎚ 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0055] 상기의 탄탈 고산화층의 형성 방법은, 박막이 성막된 후의 마스크 블랭크에 대하여, 온수 처리, 오존 함유수처리, 산소를 함유하는 기체 중에서의 가열 처리, 산소를 함유하는 기체 중에서의 자외선 조사 처리 및/또는 O_2 플라즈마 처리 등을 행하는 것 등을 들 수 있다. 또한, 고산화층은, 박막을 형성하는 금속의 고산화막에 한정되지 않는다. 수소 침입을 저지하는 특성이 있으면 어느 금속의 고산화막이어도 되고, 박막의 표면에 그 고산화막을 적층한 구성이어도 된다. 또한, 박막으로의 수소의 침입을 저지하는 특성을 갖는 재료이면, 고산화물이 아니어도 되고, 박막의 표면에 그 재료막을 적층한 구성으로 할 수도 있다.

[0056] 상기 마스크 블랭크의 박막은, 글래스 기판측으로부터 하층과 상층이 적층되는 구조를 갖고, 상기 하층은, 탄탈과 질소를 함유하고, 또한 수소를 실질적으로 함유하지 않는 재료로 이루어지고, 상기 상층은, 탄탈과 산소를 함유하는 재료로 이루어지는 것이 바람직하다. 이와 같은 구성으로 함으로써, 상층에 박막의 노광광에 대한 표면 반사율을 제어하는 기능을 갖는 막(반사 방지막)으로서 기능시킬 수 있다.

[0057] 또한, 상층의 표층(하층측과는 반대측의 표층)에, 산소를 60at% 이상 함유하는 고산화층을 형성하는 것이 바람직하다. 고산화층이나 탄탈을 함유하는 재료의 고산화층 등의 양태나 작용 효과에 대해서는, 상기와 마찬가지다. 상층은, 표면 반사율 특성(ArF 노광광에 대한 반사율이나 각 파장의 광에 대한 반사율 스펙트럼)의 제어

용이성을 고려하면, 표층 부분을 제외한 상층 중의 산소 함유량은, 60at％ 미만인 것이 바람직하다.

[0058] 상층은, 탄탈에 산소를 함유하는 재료로 형성된다. 박막 패턴을 형성하는 관점에서, 상층(탄탈에 산소를 함유하는 재료)의 드라이 에칭은, 산소 비함유의 염소계 에칭 가스에 의해서는 곤란하고, 불소계 에칭 가스에 의해서만 드라이 에칭이 가능하다. 이에 대하여 하층은, 탄탈과 질소를 함유하는 재료로 형성된다. 박막 패턴을 형성하는 관점에서, 하층(탄탈과 질소를 함유하는 재료)의 드라이 에칭은, 불소계 에칭 가스 및 산소 비함유의 염소계 에칭 가스 중 어느 것이라도 가능하다. 이 때문에, 레지스트 패턴(전사 패턴이 형성된 레지스트막)을 마스크로 하고, 박막을 드라이 에칭하여 패턴 형성할 때, 상층에 대하여 불소계 에칭 가스에 의한 드라이 에칭을 행하여 패턴을 형성하고, 상층의 패턴을 마스크로 하여, 하층에 산소 비함유의 염소계 에칭 가스에 의한 드라이 에칭을 행하여 패턴을 형성하는 프로세스를 사용할 수 있다. 이와 같은 에칭 프로세스를 적용할 수 있음으로써, 레지스트막의 박막화를 도모할 수 있다.

[0059] 산소 비함유의 염소계 에칭 가스에 의한 상층의 드라이 에칭을 보다 곤란하게 하기 위해서는, 상층 중의, 결합 에너지가 비교적 높은 탄탈과 산소의 결합의 존재량을 많게 하면 된다. 상층의 드라이 에칭을 보다 곤란하게 하기 위해서는, 상층의 탄탈 함유량에 대한 산소 함유량의 비율이 1 이상인 것이 바람직하다. 상층이 탄탈 및 산소만으로 형성되어 있는 경우, 상층 중의 산소 함유량은, 50at％ 이상인 것이 바람직하다.

[0060] 상기 박막의 하층을 형성하는 재료에 대해서는, 상기의 탄탈을 함유하고, 또한 수소를 실질적으로 함유하지 않는 재료에 열거한 것과 마찬가지이다. 또한, 상층을 형성하는 재료에 대해서는, 탄탈과 산소를 함유하고, 또한 질소, 붕소 및 탄소 등을 함유하는 재료가 바람직하다. 상층을 형성하는 재료로서, 예를 들면, TaO, TaON, TaBO, TaBON, TaCO, TaCON, TaBCO 및 TaBOCN 등을 들 수 있다.

[0061] 상기 마스크 블랭크의 박막은, 상기의 적층 구조만으로 한정되는 것은 아니다. 3층 적층 구조로 해도 되고, 단층의 조성 경사막으로 해도 되고, 상층과 하층 사이에서 조성 경사진 막 구성으로 해도 된다. 상기 마스크 블랭크의 박막은, 전사용 마스크를 제작하였을 때에 차광 패턴으로서 기능하는 차광막으로 이용되는 것이 바람직하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 마스크 블랭크의 박막은, 에칭 스토퍼막이나 에칭 마스크막(하드 마스크막)으로서도 적용 가능하며, 상기의 박막에 요구되고 있는 제약의 범위 내이면, 하프톤 위상 시프트막이나 광 반투과막에도 적용 가능하다. 또한, 상기의 마스크 블랭크는, 박막의 압축 응력의 경시 변화가 억제되어 있기 때문에, 박막으로 형성되는 패턴에 높은 위치 정밀도가 요구되는 더블 패터닝 기술[협의의 더블 패터닝 기술(DP기술), 더블 노광 기술(DE기술) 등]이 적용되는 전사용 마스크 세트를 제작하는 경우, 특히 바람직하다.

[0062] 상기 마스크 블랭크의 박막에서, 글래스 기판과 상기 박막 사이에, 글래스 기판 및 박막 모두 에칭 선택성을 갖는 재료(Cr을 함유하는 재료, 예를 들면, Cr, CrN, CrC, CrO, CrON 및 CrC 등)로 이루어지는 에칭 스토퍼막이나 에칭 마스크막을 형성해도 된다. 또한, 글래스 기판과 박막 사이에, 노광광에 대하여 소정의 위상 시프트 효과 및 투과율을 갖는 하프톤 위상 시프트막이나, 소정의 투과율만을 갖는 광 반투과막을 형성해도 된다(이 경우, 박막은 차광대나 차광 패치 등을 형성하기 위한 차광막으로서 이용된다). 단, 상기 박막에 접하는 이들 막은, 기본적으로 수소를 함유하지 않는 재료(적극적으로 함유시키지 않고, 상기 박막이 성막될 때까지 행해지는 처리는, 수소가 극력 도입되지 않도록 하는 수단으로 함)로 형성하는 것이 필요하다.

[0063] 본 발명의 제조 방법에 의해 제조되는 전사용 마스크는, 상기의 제조 방법에 의해 제조된 마스크 블랭크를 이용하여, 상기 마스크 블랭크의 박막에 전사 패턴을 형성함으로써 제작되는 것이 바람직하다. 제조되고 나서 일정 기간 이상 경과한 마스크 블랭크는, 시간 경과에 의한 박막의 압축 응력의 증대가 억제되어 있기 때문에, 마스크 블랭크의 평탄도는 요구되고 있는 높은 수준으로 유지되어 있다. 이와 같은 특성을 갖는 마스크 블랭크를 이용하면, 완성된 전사용 마스크는 요구되는 높은 평탄도로 할 수 있다. 또한, 박막의 압축 응력이 억제되어 있기 때문에, 전사 마스크를 제작하는 에칭 프로세스 후에, 주위의 압축 응력으로부터 해방된 박막의 각 패턴이 일으키는 주표면 상에서의 위치 어긋남량을 억제할 수도 있다.

[0064] 한편, 제조되고 나서 시간이 경과하지 않은 마스크 블랭크를 이용하여, 전사용 마스크를 제작한 경우, 종래의 제조 방법에 의해 제작한 직후의 전사용 마스크(종래의 전사용 마스크)는, 요구되는 높은 평탄도로 되어 있다. 그러나, 종래의 전사용 마스크는, 그 후, 사용하지 않고 마스크 케이스에 수납되어 보관되어 있었던 경우나 노광 장치에 세트하여 계속 사용한 경우, 박막의 압축 응력이 증대됨으로써, 평탄도가 악화되게 되기 때문에, 박막의 각 패턴이 크게 위치 어긋남을 일으키게 될 우려가 있다. 본 발명의 제조 방법에 의해 제조된 마스크 블랭크를 이용하여 제작한 본 발명의 전사용 마스크를 이용하면, 시간 경과에 의한 박막의 압축 응력의 증대를 억제할 수 있기 때문에, 제작 후에 사용하지 않고 마스크 케이스에 수납되어 보관되어 있었던 경우나 노광 장치에 세트하여 계속 사용한 경우라도, 요구되는 높은 평탄도를 계속해서 유지할 수 있고, 박막의 각 패턴의 위치 어

긋남도 억제할 수 있다.

[0065] 또한, 이 전사용 마스크의 박막으로 형성된 전사 패턴의 표층에는, 산소를 60원자% 이상 함유하는 고산화층이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 고산화층이나 탄탈을 함유하는 재료의 고산화층 등의 양태나 작용 효과에 대해서는, 상기와 마찬가지이다.

[0066] 상기의 전사용 마스크는, 바이너리형 마스크로서 사용 가능하고, 특히 노광광에 ArF 엑시머 레이저광이 적용되는 경우에 특히 바람직하다. 또한, 트렌치 레벤슨형 위상 시프트 마스크, 하프톤형 위상 시프트 마스크, 인핸서형 위상 시프트 마스크 및 크롬리스 위상 시프트 마스크(CPL 마스크) 등에도 적용 가능하다. 또한, 상기의 전사용 마스크는, 패턴 위치 정밀도가 우수하기 때문에, 더블 패터닝 기술(DP 기술, DE 기술 등)이 적용되는 전사용 마스크 세트에 특히 바람직하다.

[0067] 상기의 전사용 마스크를 제작할 때에 마스크 블랭크에 대하여 행해지는 에칭으로서는, 미세 패턴의 형성에 유효한 드라이 에칭이 바람직하게 이용된다. 상기의 불소를 함유하는 에칭 가스에 의한 박막에 대한 드라이 에칭에는, 예를 들면, SF_6, CF_4, C_2F_6 및 CHF_3 등의 불소계 가스를 이용할 수 있다. 또한, 상기의 염소를 함유하고 또한 산소를 함유하지 않는 에칭 가스에 의한 박막에 대한 드라이 에칭에는, Cl_2 및 CH_2Cl_2 등의 염소계의 가스, 또는, 이들 염소계의 가스 중 적어도 하나와, He, H_2, N_2, Ar 및/또는 C_2H_4 등과의 혼합 가스를 이용할 수 있다.

[0068] 상기의 제조 방법에 의해 제조된 전사용 마스크를 이용하여, 반도체 기판 상의 레지스트막에 전사 패턴을 노광 전사함으로써, 고정밀도의 패턴을 갖는 반도체 디바이스를 제조할 수 있다. 상기의 전사용 마스크는, 제작 시에 요구되는 높은 평탄도 및 패턴 위치 정밀도를 갖고 있기 때문이다. 또한, 상기의 전사용 마스크는, 제작 후에 사용하지 않고 마스크 케이스에 수납하여 일정 기간 보관한 후에 노광 장치에 세트하여 노광 전사에 사용하기 시작하였을 때나, 마스크 제작 후, 시간을 두지 않고 노광 장치에 세트하여 노광 전사에 사용하고 있었을 때에 있어서도, 요구되는 높은 평탄도를 계속해서 유지할 수 있고, 박막의 각 패턴의 위치 어긋남도 억제되어 있기 때문이다.

[0069] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 실시 형태에 따른 마스크 블랭크는, 합성 석영으로 이루어지는 글래스 기판(1) 상에, 두께 42.5㎚의 탄탈과 질소를 주성분으로 하는 하층(차광층)(2)이 형성되고, 이 하층(2) 상에, 두께 5.5㎚의 탄탈과 산소를 주성분으로 하는 상층(반사 방지층)(3)이 형성되고, 이 상층(3)의 표층에 탄탈 고산화층(4)이 형성되어 이루어지는 것이다. 또한, 하층(2)과, 탄탈 고산화층(4)을 포함하는 상층(3)으로 차광막(30)을 구성한다.

[0070] 또한, 본 실시 형태에 따른 전사용 마스크는, 도 2에 도시된 바와 같이, 도 1에 도시된 마스크 블랭크의 차광막(30)을 패터닝함으로써, 글래스 기판(1) 상에, 차광막(30)을 잔존시킨 차광부(30a)와, 제거한 투광부(30b)로 구성되는 미세 패턴을 형성한 것이다. 차광막 패턴(박막 패턴)(30a)의 표층에는, 탄탈 고산화층(4a)이 형성되어 있다. 또한, 차광막 패턴(30a)의 측벽에 있어서는, 상층(3)의 패턴(3a)의 측벽의 표층에 탄탈 고산화층(4b)이 형성되고, 하층(2)의 패턴(2a)의 측벽의 표층에 탄탈 고산화층(4c)이 형성되어 있다. 또한, 하층(2) 및 상층(3)의 각 패턴(2a, 3a)의 측벽에 탄탈 고산화층(4b, 4c)을 형성하는 방법은, 상기의 마스크 블랭크에서의 탄탈 고산화층의 형성 방법과 마찬가지이다.

[0071] 상기의 실시 형태에서의 마스크 블랭크나 전사용 마스크에서는, 탄탈을 함유하는 재료로 이루어지는 박막의 막 응력이 변화되는 것을 억제하는 관점에서, 글래스 기판의 원재료인 글래스 잉곳의 생성 시에는, 수소나 OH기가 혼입되기 어려운 제법을 적용하는 것이 바람직하다고 하고 있다. 한편, 그 마스크 블랭크로부터 제작되는 전사용 마스크가, 조사되는 노광광에 ArF 엑시머 레이저가 적용되는 경우, 다른 하나의 관점도 고려하는 것이 요망된다. 그 다른 하나의 관점이란, 글래스 기판이 강한 에너지를 갖는 ArF 엑시머 레이저의 조사를 받았을 때에, 글래스 기판 내부의 Si-O-Si의 결합이 개열(開裂)되어, 상자성(常磁性) 결함이 생성되게 되는 경우가 있는 것이다. 이 상자성 결함이 생성되면, 기판의 ArF 엑시머 레이저광에 대한 투과율이 저하되는 현상이 발생한다. 이 상자성 결함의 발생을 억제하기 위해서는, 글래스 기판의 재료 중에 수소를 어느 정도 이상(5×10^{15}분자수/㎤), 함유시키는 것이 유효한 것을 알고 있다.

[0072] 한편, 글래스 기판 중의 수소의 함유량이 지나치게 많은 경우(5×10^{17}분자수/㎤보다도 많은 경우), ArF 엑시머 레이저광에 대한 투과율이 저하되게 되는 것도 알고 있다. 이 때문에, 탄탈을 함유하는 재료로 이루어지는 박막의 막 응력이 변화되는 문제를 고려하지 않는 경우, ArF 엑시머 레이저광이 조사되는 글래스 기판의

재료에는, 수소가 5×10^{15}분자수/㎤ 이상, 5×10^{17}분자수/㎤ 이하, 함유되어 있는 것이 바람직하다.

[0073] 글래스 기판의 ArF 엑시머 레이저광에 대한 내성을 보다 높이면서, 또한 탄탈을 함유하는 재료로 이루어지는 박막의 막 응력을 억제한다고 하는 2개의 과제를 해결하기 위해서는, 글래스 기판을 형성하는 재료로서, 수소가 5×10^{15}분자수/㎤ 이상, 5×10^{17}분자수/㎤ 이하(보다 바람직하게는, 1×10^{16}분자수/㎤ 이상, 1×10^{17}분자수/㎤ 이하), 함유하는 것을 선정하고, 그 글래스 기판을 경면 연마하고, 또한, 그 경면 연마한 글래스 기판에 대하여 상기에 기재된 방법에 의해 가열 처리를 행하고, 그 가열 처리를 행한 후의 글래스 기판의 주표면에, 탄탈을 함유하는 재료로 이루어지는 박막을 형성한다고 하는 마스크 블랭크의 제조 방법을 적용하면 된다. 가열 처리를 행함으로써, 적어도 글래스 기판의 주표면을 포함하는 표면 근방으로부터 수소를 배제할 수 있으므로, 탄탈을 함유하는 박막에 수소가 침입하는 것을 억제하는 것을 기대할 수 있다.

[0074] [실시예]

[0075] 다음으로, 도 3을 참조하면서 본 실시 형태에 따른 마스크 블랭크 및 전사용 마스크를 제조한 예를 실시예로서 설명한다.

[0076] (실시예 1)

[0077] [마스크 블랭크의 제조]

[0078] 종래부터 사용되고 있는 제조 방법[수트법(soot method)]에 의해 제조된 합성 석영 잉곳에 대하여, 1000℃ 이상에서 2시간 이상, 가열 처리를 행하였다. 다음으로, 가열 처리 후의 합성 석영 잉곳으로부터, 세로·가로의 치수가, 약 152㎜×152㎜이고, 두께가 6.85㎜의 합성 석영으로 이루어지는 글래스 기판을 잘라내어, 면취면을 적절히 형성하였다.

[0079] 잘라내어진 글래스 기판에 대하여, 주표면 및 단면에 대하여 연삭을 행하였다. 연삭 후의 글래스 기판의 주표면에 대하여, 조(粗)연마 공정 및 정밀 연마 공정을 순서대로 행하였다. 구체적으로는, 캐리어에 지지된 글래스 기판을 상하 각 정반면에 연마 패드(경질 폴리셔)를 구비하는 양면 연마 장치의 상하 정반의 사이에 끼우고, 산화 세륨의 연마 지립(입경 조연마 공정 : 2~3㎛, 정밀 연마 공정 : 1㎛)을 포함하는 연마액을 정반면에 유입시키면서, 글래스 기판을 유성 기어 운동시켰다. 각 공정 후의 글래스 기판은, 세정조에 침지(초음파 인가)하여, 부착되는 연마 지립을 제거하는 세정을 행하였다.

[0080] 세정 후의 글래스 기판의 주표면에 대하여, 초정밀 연마 공정 및 최종 연마 공정을 행하였다. 구체적으로는, 캐리어에 지지된 글래스 기판을 상하 각 정반면에 연마 패드(초연질 폴리셔)를 구비하는 양면 연마 장치의 상하 정반의 사이에 끼우고, 콜로이달 실리카의 연마 지립(입경 초정밀 연마 공정 : 30~200㎚, 최종 연마 공정 : 평균 80㎚)을 포함하는 연마액을 정반면에 유입시키면서, 글래스 기판을 유성 기어 운동시켰다. 초정밀 연마 공정 후의 글래스 기판에 대하여, 불산과 규불산을 포함하는 세정조에 침지(초음파 인가)하여, 연마 지립을 제거하는 세정을 행하였다.

[0081] 최종 연마 공정 후의 글래스 기판은, 두께가 6.35㎜, 주표면의 중심을 기준으로 한 142㎜의 정사각형의 내부 영역(이하, 142㎜×142㎜ 내 영역이라고 함)의 평탄도가 0.3㎛ 이하, 표면 거칠기 Rq가 0.2㎚ 이하이며, 22㎚ 노드의 마스크 블랭크에서 사용하는 글래스 기판으로서 충분한 수준이었다.

[0082] 다음으로, 이 글래스 기판을 가열로에 설치하고, 노 내의 기체를 노 밖과 동일한 기체(클린룸 내의 공기)로 하고, 가열 온도 500℃에서 40분간의 가열 처리를 행하였다. 또한, 가열 처리 후의 글래스 기판에 대하여, 세제에 의한 세정과 순수에 의한 린스 세정을 행하고, 또한, 대기 중에서 Xe 엑시머 램프를 조사하여, 자외선과, 그 자외선에 의해 발생하는 O_3에 의해 주표면의 세정을 행하였다.

[0083] 다음으로, 세정 후의 글래스 기판을 DC 마그네트론 스퍼터 장치에 도입하였다. 스퍼터 장치 내에 Xe와 N_2의 혼합 가스를 도입하고, 탄탈 타겟을 이용한 스퍼터링법에 의해, 글래스 기판(1)의 주표면에 접하여 막 두께 42.5㎚의 TaN층(하층)(2)을 성막하였다(도 3의 (a) 참조). 또한, 스퍼터 장치 내의 가스를 Ar과 O_2의 혼합 가스로 교체하고, 동일하게 탄탈 타겟을 이용한 스퍼터링법에 의해, 막 두께 5.5㎚의 TaO층(상층)(3)을 성막하였다(도 3의 (a) 참조). 이 성막 직후의 단계에서, 차광막(30)을 구비하는 마스크 블랭크에 대하여, 기판 주표면 상의 차광막(30)의 표면에서의 평탄도를 평탄도 측정 장치 UltraFLAT 200M(Corning TOROPEL사제)에 의해 측정하였다. 또한, 동조건에서 제조한 마스크 블랭크에 대하여, HFS/RBS 분석을 행한 결과, TaN막 내의 수소 함유량은 검출

하한값 이하였다.

[0084] 다음으로, TaN층(하층)(2)과 TaO층(상층)(3)의 적층 구조의 차광막(30)이 형성된 글래스 기판을 가열로에 설치하고, 노 내의 기체를 질소로 치환하고, 가열 온도 300℃에서 1시간의 가열 처리를 행하여, 기판 중의 수소를 강제적으로 차광막에 도입하는 가속 시험을 행하였다. 가속 시험 후의 차광막(30)을 구비하는 마스크 블랭크에 대하여, 기판 주표면 상의 차광막(30)의 표면에서의 평탄도를 평탄도 측정 장치 UltraFLAT 200M(Corning TOROPEL사제)에 의해 측정하였다. 가속 시험 후에 측정한 평탄도와, 가속 시험 전에 측정한 평탄도의 차는, 142㎜×142㎜ 내 영역의 평탄도차로 30㎚(가속 시험 후에 표면 형상이 볼록 방향으로 변화)였다. 이 평탄도차의 수치는 측정 오차의 범위 내이며, 가열 처리의 전후에서 평탄도에는 변화가 거의 보이지 않았다. 또한, 가속 시험 후의 차광막(30)을 구비하는 마스크 블랭크에 대하여, HFS/RBS 분석을 행한 결과를, 도 4에 도시한다. 도 4의 결과로부터, TaN층에 수소가 2at% 정도 함유되어 있다고 할 수 있다. 이 결과로부터, 가열로 내는 질소 분위기이기 때문에, TaN층에 도입된 수소의 공급원은, 글래스 기판이라고 할 수 있다. 또한, 가속 시험 전후의 평탄도차로부터, TaN층 중에 수소가 2at% 정도 도입되는 정도에서는, 주표면의 평탄도에는 거의 영향을 주지 않는 것도 알 수 있다.

[0085] 다음으로, 상기와 동조건에서, 글래스 기판(1)의 주표면에 접하여 TaN층(2)과 TaO층(3)의 적층 구조의 차광막(30)을 형성한 마스크 블랭크를 제조하였다. 이 마스크 블랭크를 핫 플레이트에 설치하고, 대기 중에서 300℃의 가열 처리를 행하여, TaO층(3) 내의 표층에 탄탈의 고산화층(4)을 형성하였다(도 3의 (b) 참조). 고산화층(4)을 형성한 후의 마스크 블랭크에 대하여, HFS/RBS 분석을 행한 바, TaO층(3)의 표면으로부터 2㎚의 깊이까지 산소 함유량이 많은 고산화층(4)이 형성되어 있는 것이 확인되었다. 또한, XPS 분석(X선 광전자 분광 분석)을 행한 바, 차광막(30)의 최표층의 내로우 스펙트럼에, Ta_2O_5의 속박 에너지(25.4eV)의 위치에서 높은 피크가 보였다. 또한, 차광막(30)의 표면으로부터 깊이 1㎚의 깊이의 층에서의 내로우 스펙트럼에서는, Ta_2O_5의 속박 에너지(25.4eV)의 위치에서의 피크와 Ta의 속박 에너지(21.0eV) 사이이며, Ta_2O_5 근방에 피크가 보였다. 이들 결과로부터, TaO층(3)의 표층에 Ta_2O_5 결합을 갖는 고산화층(4)이 형성되어 있다고 할 수 있다. 이상과 같이 하여, 글래스 기판(1)의 주표면 상에, TaN층(2)과, 표층에 탄탈의 고산화층(4)을 포함하는 TaO층(3)의 적층 구조의 차광막(30)을 구비하는 실시예 1의 마스크 블랭크를 얻었다.

[0086] 이상과 같이 제조한 차광막(30)의 막면에서의 반사율(표면 반사율)은, ArF 노광광(파장 193㎚)에서 30.5%이었다. 글래스 기판(1)의 차광막을 형성하고 있지 않은 면의 반사율(이면 반사율)은, ArF 노광광에서 38.8%이었다. 또한, ArF 노광광에서의 광학 농도는, 3.02이었다.

[0087] [전사용 마스크의 제작]

[0088] 다음으로, 얻어진 마스크 블랭크를 이용하여, 이하의 수순에 의해 실시예 1의 전사용 마스크를 제작하였다.

[0089] 처음에, 스핀 코트법에 의해 막 두께 100㎚의 전자선 묘화용 화학 증폭형 레지스트(5)를 도포하고(도 3의 (c) 참조), 전자선 묘화 및 현상을 행하여, 레지스트 패턴(5a)을 형성하였다(도 3의 (d) 참조). 또한, 전자선 묘화를 행한 패턴은, 더블 패터닝 기술을 이용하여 22㎚ 노드의 미세한 패턴을 2개의 비교적 소한 전사 패턴으로 분할한 것 중 한쪽을 이용하였다.

[0090] 다음으로, 불소계(CF_4) 가스를 이용한 드라이 에칭을 행하여, 고산화층(4)을 포함하는 TaO층(상층)(3)의 패턴(3a)을 제작하였다(도 3의 (e) 참조). 계속해서, 염소계(Cl_2) 가스를 이용한 드라이 에칭을 행하여 TaN층(하층)(2)의 패턴(2a)을 제작하여, 기판(1) 상에 차광막 패턴(30a)을 제작하였다(도 3의 (f) 참조). 계속해서, 차광막 패턴(30a) 상의 레지스트를 제거하여, 전사용 마스크로서의 기능을 갖는 차광막 패턴(30a)을 얻었다(도 3의 (g) 참조). 이상에 의해, 전사용 마스크(바이너리 마스크)를 얻었다.

[0091] 다음으로, 제작한 전사용 마스크에 대하여, 자연 산화가 진행되기 전(예를 들면 성막 후 1시간 이내)에, 또는 성막 후 자연 산화가 진행되지 않는 환경 하에서 보관한 후에, 90℃의 탈이온수(DI water)에 120분간 침지하여, 온수 처리(표면 처리)를 실시하였다. 이에 의해, 실시예 1의 전사용 마스크를 얻었다.

[0092] 본 실시예 1의 전사용 마스크에서는, 차광막 패턴(30a)의 표층에, 도 2에 모식적으로 도시한 바와 같은 탄탈의 고산화층(4a, 4b 및 4c)의 형성이 확인되었다. 구체적으로는, 주사 투과 전자 현미경(STEM : scanning transmission electron microscope)에 의한 단면 관찰에 의해, 두께 3㎚의 고산화층(4a, 4b 및 4c)이 확인되었다. 또한, 차광막 패턴(30a)의 차광막이 있는 부분에 대하여 HFS/RBS 분석을 행하였다. 차광막의 깊이 방향

프로파일의 분석 결과에 의하면, TaO층(3)의 표층의 탄탈의 고산화층(4a)은, 산소 함유량이 71.4~67at％인 것이 확인되었다. 한편, 패턴 측벽 부분(4b 및 4c)에 대해서는 HFS/RBS 분석에 의한 산소 함유량의 확인이 곤란하다. 이 때문에, STEM에 의한 관찰 시에 EDX(에너지 분산형 X선 분광) 분석을 이용하여, 앞서 분석한 차광막 패턴(30a)의 표층의 고산화층(4a)의 HFS/RBS 분석의 결과와 비교하여, 고산화층(4a)과, 고산화층(4b 및 4c)에서 산소 함유량이 동일한 것이 확인되었다.

[0093] 제작한 실시예 1의 전사용 마스크에 대하여, 마스크 블랭크에 대하여 행한 것과 동조건(노 내의 기체를 질소로 치환하고, 가열 온도 300℃, 1시간의 가열 처리)에서 가속 시험을 행하였다. 또한, 가속 시험의 전후에서, 전사용 마스크의 면내 소정 부분에서의 패턴 폭 및 스페이스 폭을 각각 측정하였다. 가속 시험의 전후에서의, 패턴 폭이나 스페이스 폭의 변동 폭은, 모두 허용 범위 내이었다. 마찬가지의 수순에 의해, 이 실시예 1의 마스크 블랭크를 이용하여, 더블 패터닝 기술을 이용하여 22㎚ 노드의 미세한 패턴을 2개의 비교적 소한 전사 패턴으로 분할한 것 중의 다른 한쪽의 전사 패턴을 갖는 전사용 마스크를 제작하였다. 이상의 수순에 의해, 2매의 전사용 마스크를 이용하여 더블 패터닝 기술에 의해 노광 전사함으로써 22㎚ 노드의 미세한 패턴을 전사 대상물에 전사 가능한 전사용 마스크 세트를 얻었다.

[0094] [반도체 디바이스의 제조]

[0095] 제작한 전사용 마스크 세트를 이용하여, ArF 엑시머 레이저를 노광광으로 하는 노광 장치를 이용하여, 더블 패터닝 기술을 적용하여, 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 22㎚ 노드의 미세 패턴을 노광 전사하였다. 노광 후의 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 소정의 현상 처리를 행하여, 레지스트 패턴을 형성하고, 그 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 하층막을 드라이 에칭하여, 회로 패턴을 형성하였다. 반도체 디바이스에 형성한 회로 패턴을 확인한 바, 중첩 정밀도 부족에 기인하는 회로 패턴의 배선 단락이나 단선은 없었다.

[0096] (비교예 1)

[0097] [마스크 블랭크의 제조]

[0098] 실시예 1과 마찬가지의 수순에 의해, 최종 연마 공정 후의 글래스 기판을 준비하였다. 이 글래스 기판에 대하여, 실시예 1과 같은 가열 처리는 행하지 않고, 세제에 의한 세정과, 순수에 의한 린스 세정을 행하고, 또한, 대기 중에서 Xe 엑시머 램프를 조사하여, 자외선과, 그 자외선에 의해 발생하는 O_3에 의해 주표면의 세정을 행하였다. 세정 후의 글래스 기판에, 실시예 1과 마찬가지의 성막 조건에서, 차광막(30)을 성막하였다. 성막 직후의 단계에서, 차광막(30)을 구비하는 마스크 블랭크에 대하여, 기판 주표면 상의 차광막(30)의 표면에서의 평탄도를 평탄도 측정 장치 UltraFLAT 200M(Corning TOROPEL사제)에 의해 측정하였다. 또한, 동조건에서 제조한 마스크 블랭크에 대하여, HFS/RBS 분석을 행한 결과, TaN막 중의 수소 함유량은 검출 하한값 이하였다.

[0099] 다음으로, TaN층(하층)(2)과 TaO층(상층)(3)의 적층 구조의 차광막(30)을 형성하여 글래스 기판을 가열로에 설치하고, 노 내의 기체를 질소로 치환하고, 가열 온도 300℃에서 1시간의 가열 처리를 행하여, 기판 중의 수소를 강제적으로 차광막에 도입하는 가속 시험을 행하였다. 가속 시험 후의 차광막(30)을 구비하는 마스크 블랭크에 대하여, 기판 주표면 상의 차광막(30)의 표면에서의 평탄도를 평탄도 측정 장치 UltraFLAT 200M(Corning TOROPEL사제)에 의해 측정하였다. 가속 시험 후에 측정한 평탄도와, 가속 시험 전에 측정한 평탄도의 차는, 142㎚×142㎚ 내 영역의 평탄도차로 219㎚(가속 시험 후에 표면 형상이 볼록 방향으로 변화)이며, 평탄도가 크게 변화하였다. 이 평탄도차는, 적어도 22㎚ 노드용의 마스크 블랭크에서는 허용될 수 없는 것이었다. 또한, 가속 시험 후의 차광막(30)을 구비하는 마스크 블랭크에 대하여, HFS/RBS 분석을 행한 결과를, 도 5에 도시한다. 도 5의 결과로부터 보면, TaN층에 수소가 6.5at％ 정도 함유되어 있다. 이 결과로부터, 가열로 내는 질소 분위기이기 때문에, TaN층에 도입된 수소의 공급원은, 글래스 기판이라고 할 수 있다. 또한, 가속 시험 전후의 평탄도차로부터, TaN층 중에 수소가 6.5at％ 정도 도입되게 되면, 주표면의 평탄도가 크게 악화되는 것을 알 수 있었다.

[0100] 다음으로, 상기와 동조건에서, 글래스 기판(1)의 주표면에 접하여 TaN층(2)과 TaO층(3)의 적층 구조의 차광막(30)을 형성한 마스크 블랭크를 제조하였다. 이 마스크 블랭크를, 실시예 1과 마찬가지로, 핫 플레이트에 설치하여 대기 중에서 300℃의 가열 처리를 행하여, TaO층(3) 내의 표층에 탄탈의 고산화층(4)을 형성하였다(도 3의 (b) 참조). 이상과 같이 하여, 글래스 기판(1)의 주표면 상에, TaN층(2)과, 표층에 탄탈의 고산화층(4)을 포함하는 TaO층(3)의 적층 구조의 차광막(30)을 구비하는 비교예 1의 마스크 블랭크를 얻었다.

[0101] [전사용 마스크의 제작]

[0102] 다음으로, 얻어진 마스크 블랭크를 이용하여, 실시예 1과 마찬가지의 수순에 의해 비교예 1의 전사용 마스크를 제작하였다. 제작한 비교예 1의 전사용 마스크에 대하여, 마스크 블랭크에 대하여 행한 것과 동조건(노 내의 기체를 질소로 치환하고, 가열 온도 300℃, 1시간의 가열 처리)에서 가속 시험을 행하였다. 또한, 가속 시험의 전후에서, 전사용 마스크의 면내 소정 부분에서의 패턴 폭 및 스페이스 폭을 각각 측정하였다. 가속 시험의 전후에서의, 패턴 폭이나 스페이스 폭의 변동 폭은, 모두 크고, 적어도 22㎚ 노드용의 더블 패터닝 기술이 적용되는 전사용 마스크에서는 명백하게 허용 범위 밖이었다. 이 때문에, 마찬가지의 수순에 의해, 더블 패터닝 기술을 이용하여 22㎚ 노드의 미세한 패턴을 2개의 비교적 소한 전사 패턴으로 분할한 것 중의 다른 한쪽의 전사 패턴을 갖는 전사용 마스크를 제작하여 전사용 마스크 세트를 제작하였다고 해도, 중첩 정밀도가 낮아, 더블 패터닝용의 전사용 마스크 세트로서는 사용할 수 없다.

[0103] 또한, 상기의 가속 시험을 행한 후의 마스크 블랭크를 이용하여, 실시예 1과 마찬가지의 수순에 의해 비교예 1의 전사용 마스크를 제작해 보았다. 그 결과, 마스크 블랭크의 상태에서 이미 평탄도가 크게 악화되어 있었기 때문에, 노광 장치의 마스크 스테이지에 척하였을 때에, 패턴의 주표면 상의 이동이 현저하여, 적어도 22㎚ 노드용의 더블 패터닝 기술이 적용되는 전사용 마스크에서는 명백하게 허용 범위 밖이었다. 또한, 차광막의 압축 응력이 현저하게 크기 때문에, 드라이 에칭 후의 차광막의 패턴은, 전자선 묘화 패턴으로부터의 어긋남이 컸다.

부호의 설명

[0104] 1 : 글래스 기판

2 : 하층(TaN층)

2a : 하층 패턴

3 : 상층(TaO층)

3a : 상층 패턴

4, 4a, 4b, 4c : 탄탈 고산화층

5 : 레지스트막

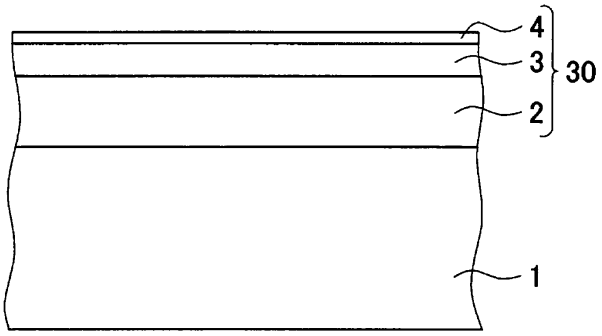
30 : 차광막

30a : 차광부

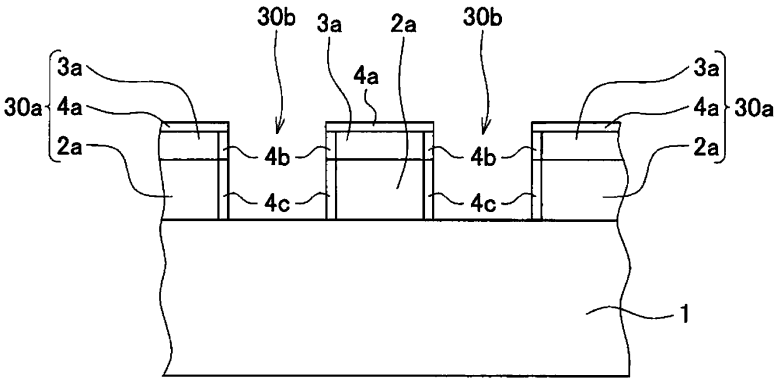
30b : 투광부

도면

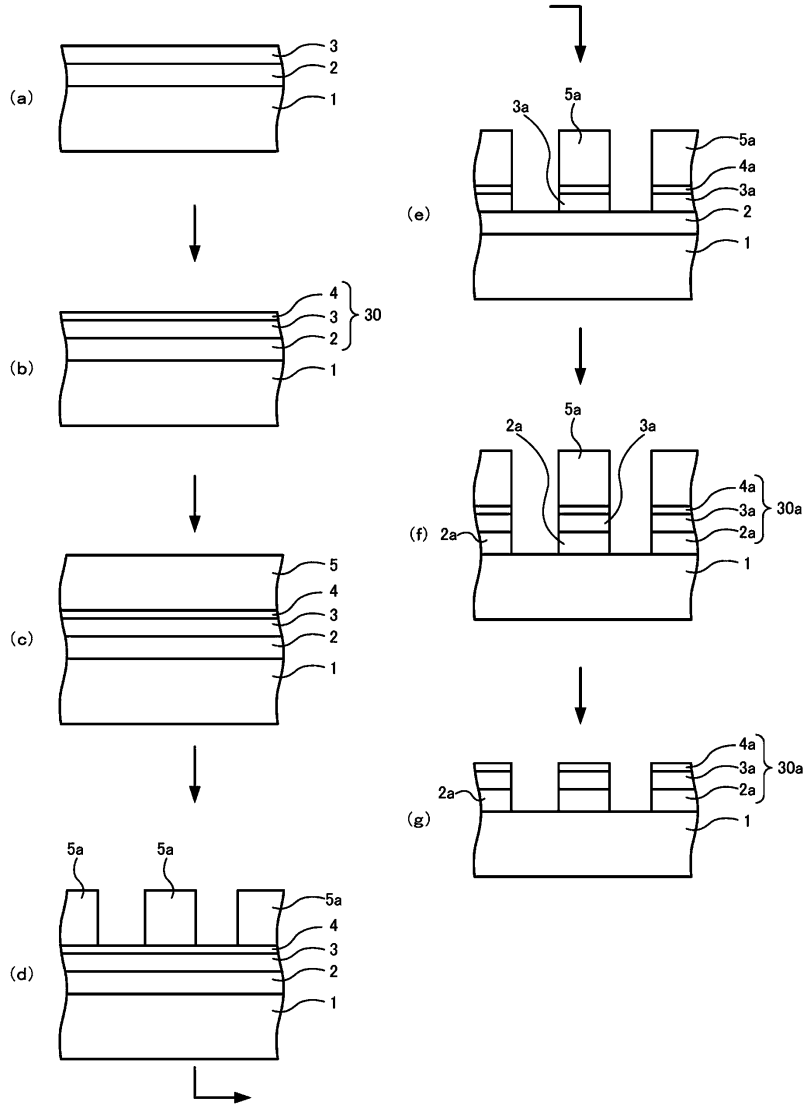
도면1



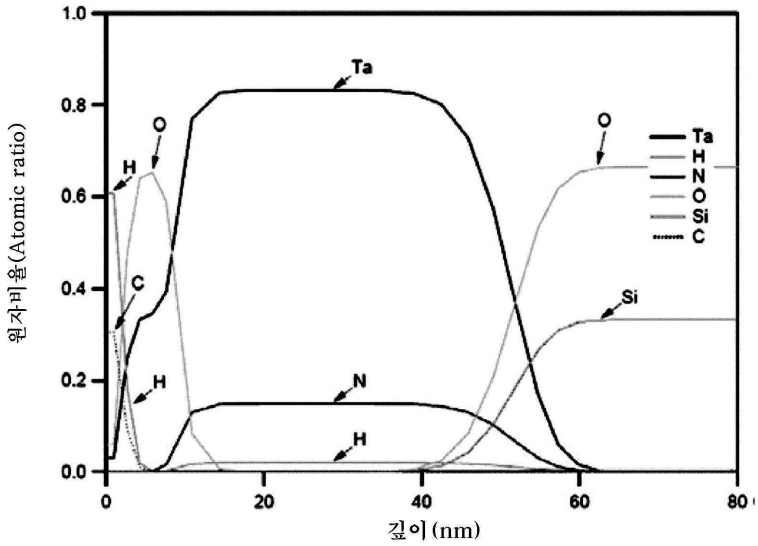
도면2


30b
3a
2a
30b
4a
3a
30a
4a
2a
4b
4b
4c
4c
3a
4a
30a
2a
1

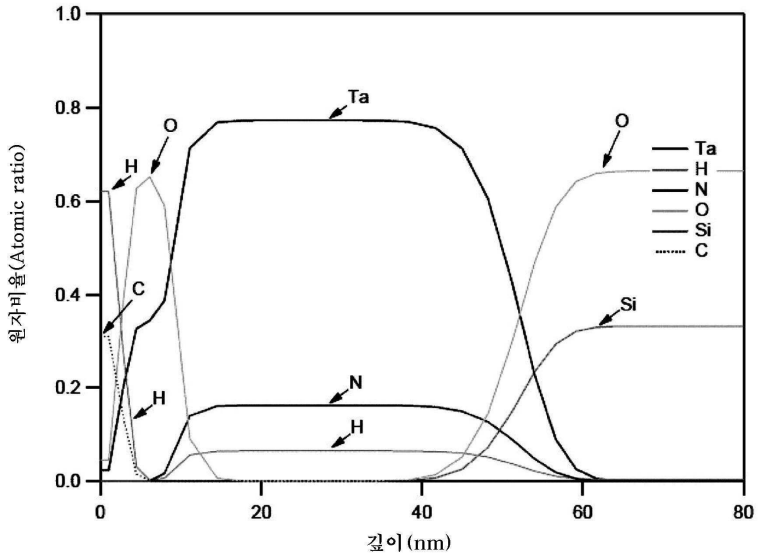
도면3


(a)
3
2
1
(b)
4
3
2
30
1
(c)
5
4
3
2
1
(d)
5a
5a
5a
4
3
2
1
(e)
3a
5a
5a
4a
3a
2
1
(f)
2a
5a
3a
2a
4a
3a
2a
30a
1
(g)
2a
4a
3a
2a
30a
1

도면4



도면5



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

상기 상기 가열 처리

【변경후】

상기 가열 처리

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

상기 상기 가열 처리

【변경후】

상기 가열 처리