



(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 I777979 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：106133058

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 27 日

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

(30)優先權：2016/09/28 日本 2016-190050

(71)申請人：日商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)；高坂卓郎 KOSAKA, TAKURO (JP)；笹本紘平 SASAMOTO, KOUHEI (JP)；金子英雄 KANEKO, HIDEO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201610559A

審查人員：謝宏榮

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：2 共 44 頁

(54)名稱

半色調相移空白遮罩及半色調相移遮罩

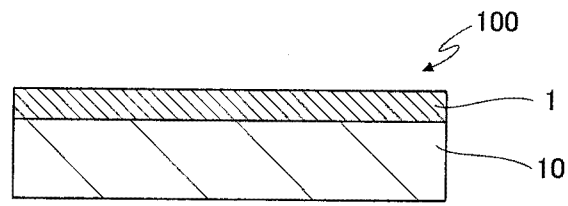
(57)摘要

本發明的解決手段為一種半色調相移空白遮罩，其特徵為半色調相移膜係由含有過渡金屬、矽及氮作為必需成分、可含有氧作為任意成分之矽系材料所構成，係至少包含 1 層由過渡金屬的含有率為 3 原子%以下、矽、氮及氧的合計的含有率為 90 原子%以上、矽的含有率為 30 ~ 70 原子%、氮及氧的合計的含有率為 30 ~ 60 原子%，且氧的含有率為 30 原子%以下之矽系材料所構成，且片電阻為 $10^{13}\Omega/\square$ 以下之層。 本發明的效果為可提供一種具有相對於波長 200nm 以下之光的照射，圖型尺寸變動劣化較小，具有良好之藥品耐性，並且與未含有過渡金屬之矽系材料的膜相比較，改善加工性之半色調相移膜的半色調相移空白遮罩及半色調相移遮罩。

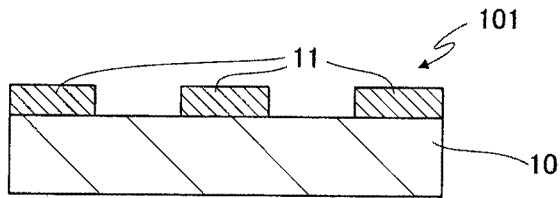
指定代表圖：

圖 1

(A)



(B)



符號簡單說明：

1 . . . 半色調相移膜

10 . . . 透明基板

11 . . . 半色調相移
膜圖型

100 . . . 半色調相移
空白遮罩

101 . . . 半色調相移
遮罩



I777979

【發明摘要】

【中文發明名稱】

半色調相移空白遮罩及半色調相移遮罩

【中文】

本發明的解決手段為一種半色調相移空白遮罩，其特徵為半色調相移膜係由含有過渡金屬、矽及氮作為必需成分、可含有氧作為任意成分之矽系材料所構成，係至少包含1層由過渡金屬的含有率為3原子%以下、矽、氮及氧的合計的含有率為90原子%以上、矽的含有率為30~70原子%、氮及氧的合計的含有率為30~60原子%，且氧的含有率為30原子%以下之矽系材料所構成，且片電阻為 $10^{13}\Omega/\square$ 以下之層。

本發明的效果為可提供一種具有相對於波長200nm以下之光的照射，圖型尺寸變動劣化較小，具有良好之藥品耐性，並且與未含有過渡金屬之矽系材料的膜相比較，改善加工性之半色調相移膜的半色調相移空白遮罩及半色調相移遮罩。

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1：半色調相移膜

10：透明基板

11：半色調相移膜圖型

100：半色調相移空白遮罩

101：半色調相移遮罩

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

半色調相移空白遮罩及半色調相移遮罩

【技術領域】

[0001] 本發明係關於半導體積體電路等之製造等所使用之半色調相移空白遮罩及半色調相移遮罩。

【先前技術】

[0002] 於半導體技術之領域，用於圖型之進一步微細化的研究開發正進展。尤其是於近年來，伴隨大規模積體電路之高積體化，進行電路圖型之微細化或配線圖型之細線化、用於構成元件之層間配線之接觸孔圖型的微細化等，逐漸提高對微細加工技術的要求。藉此，即使在微細加工時之光微影步驟所使用之光罩的製造技術之領域，亦正逐漸成為尋求更微細，且形成正確之電路圖型(遮罩圖型)之技術的開發。

[0003] 一般藉由光微影技術於半導體基板上形成圖型時，進行縮小投影。因此，光罩所形成之圖型的尺寸，成為半導體基板上所形成之圖型的尺寸之4倍左右。在當今之光微影技術領域，描繪之電路圖型的尺寸，成為遠低於曝光所使用之光的波長。因此，單純將電路圖型的尺寸成為4倍，形成光罩圖型的情況下，成為因曝光時所產生之光的干涉等之影響，於半導體基板上之抗蝕膜無法轉印

原本之形狀的結果。

[0004] 因此，亦有藉由將形成於光罩之圖型成為較實際之電路圖型更為複雜之形狀，減輕上述之光的干涉等之影響的情況。作為如此之圖型形狀，例如有於實際之電路圖型實施光學鄰近效果修正 (OPC: Optical Proximity Correction) 之形狀。又，為了滿足圖型之微細化與高精度化，亦應用變形照明、液浸技術、解像度提昇技術 (RET: Resolution Enhancement Technology)、雙重曝光 (Double patterning lithography) 等之技術。

[0005] 作為 RET 之一，使用相移法。相移法係於光罩上形成使位相大約反轉 180° 之膜的圖型，利用光之干涉提昇對比的方法。作為應用此之光罩之一，為半色調相移遮罩。半色調相移遮罩係於石英等之對於曝光光透明的基板之上，形成使位相大約反轉 180° ，具有不會對圖型形成造成影響之程度之透過率的半色調相移膜之遮罩圖型。作為半色調相移遮罩，提案有具有由矽化鉬氧化物 (MoSiO)、矽化鉬氧化氮化物 (MoSiON) 所構成之半色調相移膜者等 (日本特開平 7-140635 號公報 (專利文獻 1))。

[0006] 又，為了藉由光微影技術，得到更微細的像，變成於曝光光源使用更短波長者，於現在最先端之實用加工步驟，曝光光源從 KrF 準分子雷射光 (248nm) 轉移為 ArF 準分子雷射光 (193nm)。然而，發現藉由使用更高能量之 ArF 準分子雷射光，產生於 KrF 準分子雷射光所未觀察到之遮罩損害。其一為連續使用光罩時，有於光罩上產生異

物狀之成長缺陷的問題。此成長缺陷被稱為霧度，原因雖起初被認為是在遮罩圖型表面之硫酸銨結晶的成長，但於現在逐漸成為亦可認為與有機物有關聯。

[0007] 作為霧度問題之對策，例如於日本特開2008-276002號公報(專利文獻2)中，表示藉由相對於對光罩長時間照射ArF準分子雷射光時所產生之成長缺陷，以預定之階段洗淨光罩，可持續使用光罩。

[0008] 又，報告有伴隨在圖型轉印之ArF準分子雷射光之曝光照射量的增加，於光罩產生與霧度不同之損害，因應累積之照射能量變化遮罩之圖型尺寸(Thomas Faure et al., "Characterization of binary mask and attenuated phase shift mask blanks for 32nm mask fabrication", Proc. Of SPIE, vol. 7122, pp712209-1~712209-12(非專利文獻1))。此係長時間照射ArF準分子雷射光時，累積照射能量增大，因被認為是圖型材質之氧化物的物質所成之層，成長於膜圖型之外側，圖型寬有變更的問題。又，認為受到此損害之遮罩，已顯示以藉由前述霧度之去除所使用之氨水/過氧化氫水所致之洗淨、或藉由硫酸/過氧化氫水所致之洗淨無法回復，完全為其他原因。

[0009] 進而，根據上述Thomas Faure等之報告(非專利文獻1)，指摘在電路之圖型曝光，於為了延伸焦點深度有用之遮罩技術即半色調相移遮罩，尤其是因上述ArF準分子雷射光之照射導致之伴隨MoSi系材料膜等之過渡金屬碲系材料膜的變質之圖型尺寸變動所導致之劣化(以下，

稱為圖型尺寸變動劣化)大。因此，為了長時間使用高價之光罩，對因ArF準分子雷射光之照射導致之圖型尺寸變動劣化的對策成為必要。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0010]

[專利文獻1]日本特開平7-140635號公報

[專利文獻2]日本特開2008-276002號公報

[專利文獻3]日本特開2004-133029號公報

[專利文獻4]日本特開2007-33469號公報

[專利文獻5]日本特開2007-233179號公報

[專利文獻6]日本特開2007-241065號公報

[非專利文獻]

[0011]

[非專利文獻1]Thomas Faure et al., “Characterization of binary mask and attenuated phase shift mask blanks for 32nm mask fabrication”, Proc. Of SPIE, vol. 7122, pp712209-1~712209-12

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

[0012] 將空白光罩於光罩之製造過程使用時，於空白光罩上存在異物時，由於異物成為圖型缺陷的原因，為了去除如此之異物，空白光罩在光罩製造過程多次洗淨。

進而，將光罩於光微影步驟使用時，即使於所製造之光罩本身無圖型缺陷，於光微影步驟中，在光罩附著異物時，使用此而圖型化之半導體基板中，會產生圖型轉印不良，故光罩亦再重複進行洗淨。

[0013] 為了去除空白光罩或光罩的異物，幾乎所有的情況實施藉由硫酸過氧化氫水混合物或臭氧水、氨過氧化氫混合物等所致之化學性洗淨。於此，硫酸過氧化氫水混合物係混合硫酸與過氧化氫水所得之具有強力氧化作用之洗淨劑，臭氧水係將臭氧溶入水者，作為硫酸過氧化氫水混合物之替代使用。尤其是氨過氧化氫混合物，係混合氨水與過氧化氫水所得之洗淨劑，表面所附著之有機系異物浸漬在氨過氧化氫混合物時，藉由氨之溶解作用與過氧化氫之氧化作用，有機系異物從表面離脫而分離，藉此進行洗淨。

[0014] 藉由如此之藥液所致之化學性洗淨，除了為了去除附著在空白光罩或光罩之粒子或污染物之異物而有必要之外，恐有對空白光罩或光罩所具備之半色調相移膜等之光學膜給予損害之虞。例如，藉由如上述之化學性洗淨，有導致光學膜的表面變質，使原本所應具備之光學特性產生變化的可能性，由於空白光罩或光罩之化學性洗淨，為重複實施者，於各洗淨步驟所產生之光學膜的特性變化(例如相位差變化)有必要盡可能壓低。

[0015] 又，因ArF準分子雷射光等之短波長光的照射導致之圖型尺寸變動劣化，如上述Thomas Faure等之報告

(非專利文獻1)已清楚明白，係於乾空氣環境照射光的情況下難以產生者，作為用以防止圖型尺寸變動劣化之新的對策，考慮於乾空氣中進行曝光之方法。惟，藉由乾空氣環境所致之調控除了附加裝置為必要之外，由於靜電對策等另成為必需，導致成本提昇。因此，在不進行濕度之完全去除之常用之環境(例如濕度45%左右)，可長時間之曝光成為必要。

[0016] 於將ArF準分子雷射光作為光源之光微影所使用之光罩，在半色調相移膜，以往使用過渡金屬矽系材料，通常使用含有鉬之矽系材料。此過渡金屬矽系材料的主要構成元素為過渡金屬與矽，進而，有作為輕元素，含有氮及/或氧者(例如日本特開平7-140635號公報(專利文獻1))。作為過渡金屬，係使用鉬、鋳、鉭、鎢、鈦等，尤其是鉬雖為一般所使用(例如日本特開平7-140635號公報(專利文獻1))，但進而，亦有加上第2過渡金屬的情況(日本特開2004-133029號公報(專利文獻3))。又，在遮光膜亦使用過渡金屬矽系材料，通常使用含有鉬之矽系材料。惟，於使用如此之過渡金屬矽系材料之光罩大量照射高能量光的情況下，因高能量光之照射導致之圖型尺寸變動劣化大，導致光罩之使用壽命較所要求者更短。

[0017] 藉由ArF準分子雷射光等之短波長光照射在半色調相移遮罩之光罩圖型，曝光所使用之光罩圖型的線寬變更之圖型尺寸變動劣化係重大的問題。圖型寬之容許極限因光罩圖型的種類，尤其是所適用之圖型規則而異。

又，雖亦有若有若干之變動，則可修正曝光條件，再設定曝光裝置之照射條件而使用的情況，例如於藉由22nm之圖型規則所致之用以形成半導體電路的曝光，光罩圖型線寬的變動有必要成為大約 $\pm 5\text{nm}$ 以下。惟，圖型寬之變化量大的情況下，有其變化量於光罩的面內具有分布之可能性。又，藉由更進一步之微細化，於遮罩上亦形成100nm以下之極為微細之補助圖型。因此，從於此等遮罩上之圖型微細化、與遮罩圖型之複雜化導致之遮罩加工成本的增加，圖型尺寸變動劣化極為小，可進行重複曝光之半色調相移遮罩膜成為必要。

[0018] 作為滿足如此之要求者，可列舉如由矽與氮所構成之膜、或由矽與氮與氧所構成之膜之未含有過渡金屬之矽系材料的膜，藉由成為如此之膜，可改善化學性耐性、或圖型尺寸變動劣化。惟，如此之膜有乾式蝕刻速度遲緩，加工性惡化的問題。

[0019] 本發明係為了解決上述課題而完成者，以提供一種具有使用ArF準分子雷射等之波長200nm以下之高能量的短波長光，進行圖型曝光時，即使累積照射能量多的情況下，亦抑制因照射光導致之伴隨光罩的膜質變化之圖型尺寸變動劣化，化學性耐性良好，加工性良好之半色調相移膜之半色調相移空白遮罩及半色調相移遮罩作為目的。

[用以解決課題之手段]

[0020] 本發明者們，以對於 ArF 準分子雷射光照射圖型尺寸變動劣化小，化學性耐性良好之半色調相移膜的開發為目標，首先，作為未含有過渡金屬之矽系材料之半色調相移膜，針對由矽與氮所構成之膜或由未含有過渡金屬之矽與氮與氧所構成之半色調相移膜進行研究。惟，瞭解到於如此之半色調相移膜，雖以氟系氣體可進行乾式蝕刻，但乾式蝕刻速度遲緩且加工性惡化。

[0021] 於此，本發明者們為了解決上述課題經努力研究的結果，發現將半色調相移膜藉由以含有過渡金屬、矽及氮作為必需成分、亦可含有氧作為任意成分，過渡金屬的含有率為 3 原子% 以下、矽、氮及氧的合計的含有率為 90 原子% 以上、矽的含有率為 30~70 原子%、氮及氧的合計的含有率為 30~60 原子%，且氧的含有率為 30 原子% 以下之矽系材料所構成，對於波長 200nm 以下之光的照射之圖型尺寸變動劣化、或藥品耐性係與未含有過渡金屬之矽系材料同等，於以氟系氣體乾式蝕刻之蝕刻速度快速，與未含有過渡金屬之矽系材料相比較，可形成提昇加工性之半色調相移膜，而終至完成本發明。

[0022] 據此，本發明係提供以下之半色調相移空白遮罩及半色調相移遮罩。

請求項 1：

一種半色調相移空白遮罩，其係於透明基板上具有由單層或複數層所構成，以波長 200nm 以下的光，相移量為 150~200°，且透過率為 3~30% 之半色調相移膜的半色調

相移空白遮罩，

其特徵為上述半色調相移膜係由含有過渡金屬、矽及氮作為必需成分、可含有氧作為任意成分之矽系材料所構成，作為構成上述半色調相移膜之層，係至少包含1層(A)由過渡金屬的含有率為3原子%以下、矽、氮及氧的合計的含有率為90原子%以上、矽的含有率為30~70原子%、氮及氧的合計的含有率為30~60原子%，且氧的含有率為30原子%以下之矽系材料所構成，且片電阻為 $10^{13}\Omega/\square$ 以下之層。

請求項2：

如請求項1之半色調相移空白遮罩，其中，上述過渡金屬係包含鉬。

請求項3：

如請求項1或2之半色調相移空白遮罩，其中，上述(A)層係構成元素的一部分或全部的組成往厚度方向連續性變化。

請求項4：

如請求項1~3中任一項之半色調相移空白遮罩，其中，上述相移膜的厚度為70nm以下。

請求項5：

如請求項1~4中任一項之半色調相移空白遮罩，其中，上述半色調相移膜的表面粗糙度RMS為0.6nm以下。

請求項6：

如請求項1~5中任一項之半色調相移空白遮罩，其係

進一步於上述半色調相移膜上，具有以包含鉻之材料構成之由單層或複數層所構成之第2層。

請求項7：

如請求項6之半色調相移空白遮罩，其中，上述第2層係遮光膜、遮光膜與抗反射膜的組合、或在上述半色調相移膜之圖型形成中用作硬遮罩之加工輔助膜。

請求項8：

如請求項6之半色調相移空白遮罩，其係進一步於上述第2層之上，具有以包含矽之材料構成之由單層或複數層所構成之第3層。

請求項9：

如請求項8之半色調相移空白遮罩，其中，上述第2層係遮光膜、或遮光膜與抗反射膜的組合、或在上述半色調相移膜之圖型形成中用作硬遮罩之加工輔助膜，上述第3層係在上述第2層之圖型形成中用作硬遮罩之加工輔助膜。

請求項10：

如請求項8之半色調相移空白遮罩，其中，上述第2層係在上述半色調相移膜之圖型形成中用作硬遮罩，且在上述第3層之圖型形成中用作蝕刻阻止層之加工輔助膜，上述第3層係遮光膜、或遮光膜與抗反射膜的組合。

請求項11：

如請求項8之半色調相移空白遮罩，其係進一步於上述第3層之上，具有以包含鉻之材料構成之由單層或複數

層所構成之第4層。

請求項12：

如請求項11之半色調相移空白遮罩，其中，上述第2層係在上述半色調相移膜之圖型形成中用作硬遮罩，且在上述第3層之圖型形成中用作蝕刻阻止層之加工輔助膜，上述第3層係遮光膜、或遮光膜與抗反射膜的組合，上述第4層係在上述第3層之圖型形成，用作硬遮罩之加工輔助膜。

請求項13：

一種半色調相移遮罩，其特徵為使用如請求項1~12中任一項之半色調相移空白遮罩而形成。

[發明的效果]

[0023] 根據本發明，可提供一種具有對於波長200nm以下之光的照射，圖型尺寸變動劣化小，且具有良好之藥品耐性，並且與未含有過渡金屬之矽系材料的膜相比較，改善加工性之半色調相移膜的半色調相移空白遮罩及半色調相移遮罩。亦即，本發明之半色調相移膜係與包含矽與氮且未包含過渡金屬之材料的膜具有同等程度之雷射照射耐性、藥品耐性，並且氟系乾式蝕刻時之蝕刻速度，較包含矽與氮且未包含過渡金屬之材料的膜更快速，加工性優異。又，本發明之半色調相移膜係片電阻低，且抑制過度充電。

【圖式簡單說明】

[0024]

[圖1]係表示本發明之半色調相移空白遮罩及半色調相移遮罩之一例的剖面圖。

[圖2]係表示本發明之半色調相移空白遮罩之另一例的剖面圖。

【實施方式】

[0025] 以下，針對本發明進行更詳細說明。

本發明之半色調相移空白遮罩(半色調相移型空白光罩)，係具有石英基板等之透明基板上所形成之由單層或複數層(即2層以上)所構成之半色調相移膜。在本發明，透明基板適合例如在SEMI規格所規定之6平方英寸、厚度25毫英寸之被稱為6025基板之透明基板，使用SI單位系統的情況下，通常表記為152mm平方、厚度6.35mm之透明基板。又，本發明之半色調相移遮罩(半色調相移型光罩)係具有半色調相移膜之遮罩圖型(光罩圖型)。

[0026] 圖1(A)係表示本發明之半色調相移空白遮罩之一例之剖面圖，此半色調相移空白遮罩100係具備透明基板10、與透明基板10上所形成之半色調相移膜1。又，圖1(B)係表示本發明之半色調相移遮罩之一例之剖面圖，此半色調相移遮罩101係具備透明基板10、與透明基板10上所形成之半色調相移膜圖型11。

[0027] 半色調相移膜，雖可以單層構成滿足作為半

色調相移膜必需之相位差及透過率，但例如以為了滿足預定的表面反射率，而包含具有抗反射功能性之層，以此作為全體滿足作為半色調相移膜所必需之相位差及透過率的方式，以複數層構成亦適合。

[0028] 即使在單層及複數層之任何情況，每一層亦可以構成元素的一部分或全部的組成往厚度方向連續性變化的方式形成。尤其是在後述之具有預定組成之(A)層，以構成元素的一部分或全部的組成適合往厚度方向連續性變化的方式進行。又，以複數層構成半色調相移膜時，可作為選自構成元素不同之層及構成元素相同且組成比不同之層中之2層以上的組合，以3層以上構成複數層時，若必須作為相鄰之層，亦可組合相同之層。

[0029] 本發明之半色調相移膜為在預定之膜厚，相對於波長200nm以下之光，尤其是在使用半色調相移遮罩之光微影所使用之ArF準分子雷射光(波長193nm)的曝光光，給予預定之相移量(相位差)、與預定之透過率的膜。

[0030] 本發明之半色調相移膜全體的厚度，由於越薄越容易形成微細之圖型，故較佳為成為70nm以下，更佳為65nm以下。另一方面，半色調相移膜之膜厚的下限相對於曝光波長為波長200nm以下之光，以得到必要之光學特性的範圍設定，尤其是雖並無限制，但一般而言可成為40nm以上。

[0031] 本發明之半色調相移膜的相對於曝光光之相位差，在存在半色調相移膜的部分(半色調相移部)、與未

存在半色調相移膜的部分之邊界部，藉由通過各自之曝光光的相位差，干涉曝光光，若為可增大對比之相位差即可，相位差可為 $150\sim 200^\circ$ 。於一般之半色調相移膜，雖將相位差設定在大約 180° ，但從上述之對比增大的觀點來看，相位差可不限定於大約 180° ，可將相位差變成較 180° 更小或更大。例如若將相位差變成較 180° 更小，對薄膜化係有效。尚，從得到較高之對比的點來看，不用說相位差接近 180° 者係有效果，較佳為 $160\sim 190^\circ$ ，更佳為 $175\sim 185^\circ$ ，再更佳為大約 180° 。另一方面，本發明之半色調相移膜的相對於曝光光之透過率較佳為3%以上，更佳為5%以上，又，較佳為30%以下。

[0032] 本發明之半色調相移膜較佳為表面粗糙度RMS為0.6nm以下。此表面粗糙度RMS，例如可適用以AFM(原子力顯微鏡)測定之表面粗糙度RMS。表面粗糙度為了在缺陷檢查檢出更小之缺陷，故以更小者較佳。又，本發明之半色調相移膜較佳為片電阻為 $10^{13}\Omega/\square$ 以下，更佳為 $10^{12}\Omega/\square$ 以下，尤其是在後述之具有預定組成之(A)層，較佳為片電阻為 $10^{15}\Omega/\square$ 以下，更佳為 $10^{13}\Omega/\square$ 以下。將半色調相移膜之片電阻如此進行時，在過度充電(charge-up)，例如藉由SEM(掃描型電子顯微鏡)等之電子顯微鏡所致之遮罩圖型的尺寸測定等，可抑制過度充電，可測定更正確之尺寸。

[0033] 在本發明之半色調相移膜，於滿足上述之預定的相位差、預定之透過率及預定之膜厚的範圍內，較佳

為相對於曝光光之折射率 n 為2.4以上，更佳為2.5以上，再更佳為2.6以上。降低半色調相移膜之氧的含有率時，較佳為可藉由未含有氧，提高膜之折射率 n ，又，在確保作為相移膜所必需之相位差之外，可薄化膜之厚度。折射率 n 係氧的含有率越低則越高，折射率 n 越高，則由於可得到於薄膜所必需之相位差，以單層構成半色調相移膜時，於此單層較佳為將折射率 n 定為2.4以上，更佳為定為2.5以上，再更佳為定為2.6以上。另一方面，以複數層構成半色調相移膜時，較佳為全體的膜厚之60%以上，更佳為70%以上，再更佳為80%以上，又再更佳為90%以上，特佳為100%，且將折射率 n 定為2.4以上，更佳為定為2.5以上，再更佳為定為2.6以上。

[0034] 在本發明之半色調相移膜，於滿足上述之預定的相位差、預定之透過率及預定之膜厚的範圍內，較佳為相對於曝光光之消光係數 k 為0.4以上，更佳為0.6以上，且為0.7以下，更佳為0.65以下。以單層構成半色調相移膜時，於此單層較佳為將消光係數 k 定為0.4以上，更佳為定為0.6以上，且為0.7以下，更佳為定為0.65以下。另一方面，以複數層構成半色調相移膜時，較佳為全體的膜厚之60%以上，較佳為70%以上，更佳為80%以上，再更佳為90%以上，特佳為100%，且將消光係數 k 定為0.1以上，更佳為定為0.2以上，且為0.7以下，更佳為定為0.65以下。

[0035] 本發明之半色調相移膜係由含有過渡金屬、矽及氮作為必需成分、可含有氧作為任意成分之矽系材料

所構成，構成半色調相移膜之單層或複數層之每一層，係以含有過渡金屬、矽及氮作為必需成分、可含有氧作為任意成分之矽系材料構成。此等以外之元素的含有，若為雜質量則可容許。又，本發明之半色調相移膜至少包含1層後述之具有預定組成之(A)層，以單層構成時，此單層全體以複數層構成時，設置後述之表面氧化層的情況下，去除此表面氧化層，較佳為以膜厚之50%以上，更佳為60%以上，再更佳為70%以上後述之具有預定組成的(A)層構成。(A)層之此比例進而適合80%以上，更佳為90%以上，再更佳為100%(即全體)。半色調相移膜以複數層構成的情況下，較佳為從半色調相移膜之透明基板疏離之側的最表面部之層為(A)層。

[0036] 本發明之半色調相移膜較佳為構成(A)層之矽系材料所包含之過渡金屬的含有率為3原子%以下，更佳為2原子%以下，再更佳為1.5原子%以下，以將過渡金屬包含0.1原子%以上，更佳為0.5原子%以上，再更佳為1原子%以上的方式進行較佳。尚，從半色調相移膜之片電阻的觀點來看，以將過渡金屬包含0.1原子%以上，更佳為0.5原子%以上，再更佳為1原子%以上的方式進行較佳，從得到充分之片電阻的點來看，更佳為超過1原子%，再更佳為1.1原子%以上。作為過渡金屬，例如包含鋁、銻、鎢、鈦、鉛、鉻、鉍等，尤其是以包含鋁較佳，過渡金屬由鋁所構成更佳。

[0037] 本發明之半色調相移膜，較佳為構成(A)層之

矽系材料所包含之矽、氮及氧之合計的含有率(未包含氧時，矽及氧之含有率)為90原子%以上，更佳為95原子%以上。

[0038] 本發明之半色調相移膜，較佳為構成(A)層之矽系材料所包含之矽的含有率為30原子%以上，更佳為40原子%以上，且為70原子%以下，更佳為55原子%以下，又，較佳為將50原子%以下之部分具有為(A)層之合計的膜厚之10%以上。尤其是半色調相移膜為低透過率(例如3%以上且未滿20%，更佳為3%以上且為12%以下，再更佳為3%以上且未滿10%)的情況下，較佳為矽系材料所包含之矽的含有率為40原子%以上，更佳為44原子%以上，且為70原子%以下，更佳為55原子%以下，又，較佳為將50原子%以下之部分具有為(A)層之合計的膜厚之10%以上，又，半色調相移膜為高透過率(例如20%以上且為30%以下)的情況下，較佳為矽系材料所包含之矽的含有率為30原子%以上，更佳為40原子%以上，且為55原子%以下，更佳為50原子%以下，又，較佳為將45原子%以下之部分具有為(A)層之合計的膜厚之10%以上。

[0039] 本發明之半色調相移膜，較佳為構成(A)層之矽系材料所包含之氮及氧之合計的含有率為30原子%以上，更佳為45原子%以上，且為60原子%以下，更佳為55原子%以下，又，較佳為將50原子%以上之部分成為具有為(A)層之合計的膜厚之10%以上。

[0040] 本發明之半色調相移膜，較佳為構成(A)層之

矽系材料所包含之氮的含有率為10原子%以上，更佳為40原子%以上，且為60原子%以下，更佳為55原子%以下。尤其是半色調相移膜為低透過率(例如3%以上且未滿20%，更佳為3%以上且為12%以下，再更佳為3%以上且未滿10%)的情況下，較佳為矽系材料所包含之氮的含有率為40原子%以上，更佳為44原子%以上，且為60原子%以下，更佳為56原子%以下，又，較佳為將48原子%以上，更佳為50原子%以上之部分具有為(A)層之合計的膜厚之10%以上。又，半色調相移膜為高透過率(例如20%以上且為30%以下)的情況下，較佳為矽系材料所包含之氮的含有率為10原子%以上，更佳為40原子%以上，且為60原子%以下，更佳為55原子%以下。

[0041] 本發明之半色調相移膜，較佳為構成(A)層之矽系材料所包含之氧的含有率為30原子%以下，更佳為6原子%以下。尤其是半色調相移膜為高透過率(例如20%以上且為30%以下)的情況下，較佳為30原子%以下，更佳為25原子%以下，半色調相移膜為低透過率(例如3%以上且未滿20%，更佳為3%以上且為12%以下，再更佳為3%以上且未滿10%)的情況下，較佳為6原子%以下，更佳為3.5原子%以下，再更佳為1原子%以下。

[0042] 作為矽系材料，可列舉過渡金屬矽系材料，具體而言，可列舉僅由過渡金屬(Me)、矽及氮所構成之過渡金屬矽系材料(即過渡金屬矽氮化物(MeSiN))、或僅由過渡金屬、矽、氮及氧所構成之過渡金屬矽系材料(即過

渡金屬矽氧化氮化物(MeSiON))等。

[0043] 進而，為了半色調相移膜之薄膜化，以氧的含有率低者較佳，以未包含氧更佳。從此觀點來看，以將半色調相移膜成為未包含氧之矽系材料較佳。

[0044] 在本發明之半色調相移膜的氟系乾式蝕刻之蝕刻速度，較佳為較透明基板更快速，較佳為將相對於透明基板的蝕刻速度之半色調相移膜的蝕刻速度之比成為1.25以上，更佳為1.3以上，再更佳為成為1.35以上。藉由將蝕刻速度之比如此進行，可進一步提昇膜之加工性。

[0045] 本發明之半色調相移膜雖可適用公知之成膜手法成膜，但較佳為藉由容易得到均質性優異之膜的濺鍍法成膜，亦可使用DC濺鍍、RF濺鍍之任一種方法。靶與濺鍍氣體因應層構成或組成適當選擇。作為靶，可使用矽靶、氮化矽靶、包含矽與氮化矽雙方之靶等。氮與氧的含量可藉由於濺鍍氣體作為反應性氣體，使用包含氮之氣體、包含氧之氣體、包含氮及氧之氣體、如有必要之包含碳之氣體等，適當調整導入量進行反應性濺鍍，來調整。作為反應性氣體，具體而言，可使用氮氣體(N₂氣體)、氧氣體(O₂氣體)、氮氧化物氣體(N₂O氣體、NO氣體、NO₂氣體)等。進而，濺鍍氣體中作為稀有氣體，亦可使用氬氣體、氖氣體、氫氣體等。

[0046] 將半色調相移膜定為複數層時，為了抑制半色調相移膜之膜質變化，作為其表面側(與透明基板疏離之側)的最表面部之層，可設置表面氧化層。此表面氧化

層之氧含有率可為20原子%以上，進而亦可為50原子%以上。作為形成表面氧化層之方法，具體而言，除了藉由大氣氧化(自然氧化)所致之氧化之外，作為強制性進行氧化處理之方法，可列舉將矽系材料之膜藉由臭氧氣體或臭氧水處理之方法、或於氧氣體環境等之氧存在環境中藉由烤箱加熱、燈退火、雷射加熱等，加熱至300°C以上之方法等。此表面氧化層之厚度較佳為10nm以下，更佳為5nm以下，再更佳為3nm以下，通常以1nm以上得到作為氧化層之效果。表面氧化層雖亦可於濺鍍步驟增加氧量而形成，但為了成為缺陷更少之層，較佳為藉由前述之大氣氧化、或氧化處理而形成。

[0047] 於本發明之半色調相移空白遮罩的半色調相移膜之上，可設置由單層或複數層所構成之第2層。第2層通常設置為與半色調相移膜相鄰。作為此第2層，具體而言，可列舉遮光膜、遮光膜與抗反射膜的組合、在半色調相移膜之圖型形成用作硬遮罩之加工輔助膜等。又，設置後述之第3層的情況下，亦可將此第2層作為在第3層之圖型形成用作蝕刻阻止層之加工輔助膜(蝕刻阻止層膜)利用。作為第2層之材料，適合包含鉻之材料。

[0048] 作為如此之半色調相移空白遮罩，具體而言，可列舉圖2(A)所示者。圖2(A)係表示本發明之半色調相移空白遮罩之一例之剖面圖，此半色調相移空白遮罩100係具備透明基板10、與透明基板10上所形成之半色調相移膜1、與半色調相移膜1上所形成之第2層2。

[0049] 本發明之半色調相移空白遮罩中，可於半色調相移膜之上設置遮光膜作為第2層。又，作為第2層，亦可組合遮光膜與抗反射膜來設置。藉由設置包含遮光膜之第2層，可於半色調相移遮罩設置完全遮光曝光光之區域。此遮光膜及抗反射膜亦可作為在蝕刻之加工輔助膜利用。針對遮光膜及抗反射膜之膜構成及材料雖有多數之報告(例如日本特開2007-33469號公報(專利文獻4)、日本特開2007-233179號公報(專利文獻5)等)，但作為較佳之遮光膜與抗反射膜的組合之膜構成，例如可列舉設置包含鉻之材料的遮光膜，進而，設置減低來自遮光膜之反射的包含鉻之材料的抗反射膜者等。遮光膜及抗反射膜皆可為以單層構成，亦可為以複數層構成。作為遮光膜或抗反射膜之包含鉻之材料，可列舉鉻單體、氧化鉻(CrO)、氮化鉻(CrN)、碳化鉻(CrC)、氮氧化鉻(CrON)、氧化鉻碳化物(CrOC)、氮化鉻碳化物(CrNC)、氧化鉻氮化碳化物(CrONC)等之鉻化合物等。

[0050] 第2層為遮光膜、或遮光膜與抗反射膜的組合時，較佳為遮光膜之鉻化合物中之鉻的含有率為40原子%以上，更佳為60原子%以上，且未滿100原子%，更佳為99原子%以下，再更佳為90原子%以下。較佳為氧的含有率為0原子%以上，且為60原子%以下，更佳為40原子%以下，有必要調整蝕刻速度的情況下，較佳為1原子%以上。較佳為氮的含有率為0原子%以上，且為50原子%以下，更佳為40原子%以下，有必要調整蝕刻速度的情況

下，較佳為1原子%以上。較佳為碳的含有率為0原子%以上，且為20原子%以下，更佳為10原子%以下，有必要調整蝕刻速度的情況下，較佳為1原子%以上。此情況下，較佳為鉻、氧、氮及碳之合計的含有率為95原子%以上，更佳為99原子%以上，再更佳為100原子%。

[0051] 又，第2層為遮光膜與抗反射膜的組合時，抗反射膜較佳為鉻化合物，較佳為鉻化合物中之鉻的含有率為30原子%以上，更佳為35原子%以上，且為70原子%以下，更佳為50原子%以下。較佳為氧的含有率為60原子%以下，且為1原子%以上，更佳為20原子%以上。較佳為氮的含有率為50原子%以下，更佳為30原子%以下，且為1原子%以上，更佳為3原子%以上。較佳為碳的含有率為0原子%以上，且為20原子%以下，更佳為5原子%以下，有必要調整蝕刻速度的情況下，較佳為1原子%以上。此情況下，較佳為鉻、氧、氮及碳之合計的含有率為95原子%以上，更佳為99原子%以上，再更佳為100原子%。

[0052] 另一方面，第2層為在半色調相移膜之圖型形成用作硬遮罩之加工輔助膜(蝕刻遮罩膜)的情況下，此加工輔助膜係與半色調相移膜蝕刻特性不同之材料，例如對包含矽之材料的蝕刻所適用之氟系乾式蝕刻具有耐性之材料，具體而言，較佳為成為可用含有氧之氮系氣體進行蝕刻之包含鉻的材料。作為包含鉻之材料，具體而言，可列舉鉻單體、氧化鉻(CrO)、氮化鉻(CrN)、碳化鉻(CrC)、氮氧化鉻(CrON)、氧化鉻碳化物(CrOC)、氮化鉻碳化物

(CrNC)、氧化鉻氮化碳化物(CrONC)等之鉻化合物等。

[0053] 第2層為加工輔助膜時，較佳為第2層中之鉻的含有率為40原子%以上，更佳為50原子%以上，且為100原子%以下，更佳為99原子%以下，再更佳為90原子%以下。較佳為氧的含有率為0原子%以上，且為60原子%以下，更佳為55原子%以下，有必要調整蝕刻速度的情況下，較佳為1原子%以上。較佳為氮的含有率為0原子%以上，且為50原子%以下，更佳為40原子%以下，有必要調整蝕刻速度的情況下，較佳為1原子%以上。較佳為碳的含有率為0原子%以上，且為20原子%以下，更佳為10原子%以下，有必要調整蝕刻速度的情況下，較佳為1原子%以上。此情況下，較佳為鉻、氧、氮及碳之合計的含有率為95原子%以上，更佳為99原子%以上，再更佳為100原子%。

[0054] 第2層為遮光膜、或遮光膜與抗反射膜的組合時，第2層之膜厚通常為20~100nm，較佳為40~70nm。又，較佳為以相對於波長200nm以下之曝光光之半色調相移膜與第2層的合計之光學濃度成為2.0以上，更佳為2.5以上，再更佳為3.0以上的方式進行。另一方面，第2層為加工輔助膜時，第2層之膜厚通常為1~100nm，較佳為2~50nm。

[0055] 於本發明之半色調相移空白遮罩之第2層之上，可設置由單層或複數層所構成之第3層。第3層通常設置為與於第2層相鄰。作為此第3層，具體而言，可列舉在

第2層之圖型形成用作硬遮罩之加工輔助膜、遮光膜、遮光膜與抗反射膜的組合等。作為第3層之材料，適合為包含矽之材料，尤其是以未包含鉻者較佳。

[0056] 作為如此之半色調相移空白遮罩，具體而言，可列舉圖2(B)所示者。圖2(B)係表示本發明之半色調相移空白遮罩之一例之剖面圖，此半色調相移空白遮罩100係具備透明基板10、與透明基板10上所形成之半色調相移膜1、與半色調相移膜1上所形成之第2層2、與第2層2上所形成之第3層3。

[0057] 第2層為遮光膜、或遮光膜與抗反射膜的組合時、或為在上述半色調相移膜之圖型形成用作硬遮罩之加工輔助膜時，作為第3層，可設置在第2層之圖型形成用作硬遮罩之加工輔助膜(蝕刻遮罩膜)。又，設置後述之第4層時，亦可將此第3層作為在第4層之圖型形成用作蝕刻阻止層之加工輔助膜(蝕刻阻止層膜)利用。此加工輔助膜係與第2層蝕刻特性不同之材料，例如對包含鉻之材料的蝕刻所適用之氟系乾式蝕刻具有耐性之材料，具體而言，較佳為成為可用 SF_6 或 CF_4 等之氟系氣體蝕刻之包含矽之材料。作為包含鉻之材料，具體而言，可列舉矽單體、包含矽、與氮及氧的一方或雙方之材料、包含矽與過渡金屬之材料、包含矽、與氮及氧的一方或雙方與過渡金屬之材料等之矽化合物等，作為過渡金屬，可列舉鉬、鉭、銻等。

[0058] 第3層為加工輔助膜時，較佳為加工輔助膜為矽化合物，較佳為矽化合物中之矽的含有率為20原子%以

上，更佳為33原子%以上，且為95原子%以下，更佳為80原子%以下。較佳為氮的含有率為0原子%以上，且為50原子%以下，更佳為30原子%以下，有必要調整蝕刻速度的情況下，較佳為1原子%以上。較佳為氧的含有率為0原子%以上，更佳為20原子%以上，且為70原子%以下，更佳為66原子%以下，有必要調整蝕刻速度的情況下，較佳為1原子%以上。較佳為過渡金屬的含有率為0原子%以上，且為35原子%以下，更佳為20原子%以下，含有過渡金屬的情況下，較佳為1原子%以上。此情況下，較佳為矽、氧、氮及過渡金屬之合計的含有率為95原子%以上，更佳為99原子%以上，再更佳為100原子%。

[0059] 第2層為遮光膜、或遮光膜與抗反射膜的組合、第3層為加工輔助膜時，第2層之膜厚通常為20~100nm，較佳為40~70nm，第3層之膜厚通常為1~30nm，較佳為2~15nm。又，較佳為以相對於波長200nm以下之曝光光之半色調相移膜與第2層之合計的光學濃度成為2.0以上，更佳為2.5以上，再更佳為3.0以上的方式進行。另一方面，第2層為加工輔助膜、第3層為加工輔助膜時，第2層之膜厚通常為1~100nm，較佳為2~50nm，第3層之膜厚通常為1~30nm，較佳為2~15nm。

[0060] 又，第2層為加工輔助膜時，可設置遮光膜作為第3層。又，作為第3層，亦可組合遮光膜與抗反射膜來設置。此情況下，第2層係在半色調相移膜之圖型形成用作硬遮罩之加工輔助膜(蝕刻遮罩膜)，亦可作為在第3層

之圖型形成用作蝕刻阻止層之加工輔助膜(蝕刻阻止層膜)利用。作為加工輔助膜之例，可列舉如日本特開 2007-241065 號公報(專利文獻 6)所示之以包含鉻之材料構成之膜。加工輔助膜可以單層構成，亦可以複數層構成。作為加工輔助膜之包含鉻之材料，可列舉鉻單體、氧化鉻(CrO)、氮化鉻(CrN)、碳化鉻(CrC)、氮氧化鉻(CrON)、氧化鉻碳化物(CrOC)、氮化鉻碳化物(CrNC)、氧化鉻氮化碳化物(CrONC)等之鉻化合物等。

[0061] 第 2 層為加工輔助膜時，較佳為第 2 層中之鉻的含有率為 40 原子%以上，更佳為 50 原子%以上，且為 100 原子%以下，更佳為 99 原子%以下，再更佳為 90 原子%以下。較佳為氧的含有率為 0 原子%以上，且為 60 原子%以下，更佳為 55 原子%以下，有必要調整蝕刻速度的情況下，較佳為 1 原子%以上。較佳為氮的含有率為 0 原子%以上，且為 50 原子%以下，更佳為 40 原子%以下，有必要調整蝕刻速度的情況下，較佳為 1 原子%以上。較佳為碳的含有率為 0 原子%以上，且為 20 原子%以下，更佳為 10 原子%以下，有必要調整蝕刻速度的情況下，較佳為 1 原子%以上。此情況下，較佳為鉻、氧、氮及碳之合計的含有率為 95 原子%以上，更佳為 99 原子%以上，再更佳為 100 原子%。

[0062] 另一方面，第 3 層之遮光膜及抗反射膜係與第 2 層蝕刻特性不同之材料，例如對包含鉻之材料的蝕刻所適用之氟系乾式蝕刻具有耐性之材料，具體而言，較佳為

成為可用 SF_6 或 CF_4 等之氟系氣體蝕刻之包含矽之材料。作為包含矽之材料，具體而言，可列舉矽單體、包含矽、與氮及氧的一方或雙方之材料、包含矽與過渡金屬之材料、包含矽、與氮及氧的一方或雙方、與過渡金屬之材料等之矽化合物等，作為過渡金屬，可列舉鋁、鈹、銻等。

[0063] 第3層為遮光膜、或遮光膜與抗反射膜的組合時，較佳為遮光膜及抗反射膜為矽化合物，較佳為矽化合物中之矽的含有率為10原子%以上，更佳為30原子%以上，且未滿100原子%，更佳為95原子%以下。較佳為氮的含有率為0原子%以上，且為50原子%以下，更佳為40原子%以下，再更佳為20原子%以下，有必要調整蝕刻速度的情況下，較佳為1原子%以上。較佳為氧的含有率為0原子%以上，且為60原子%以下，更佳為30原子%以下，有必要調整蝕刻速度的情況下，較佳為1原子%以上。較佳為過渡金屬的含有率為0原子%以上，且為35原子%以下，更佳為20原子%以下，含有過渡金屬的情況下，較佳為1原子%以上。此情況下，較佳為矽、氧、氮及過渡金屬之合計的含有率為95原子%以上，更佳為99原子%以上，再更佳為100原子%。

[0064] 第2層為加工輔助膜，第3層為遮光膜、或遮光膜與抗反射膜的組合時，第2層之膜厚通常為1~20nm，較佳為2~10nm，第3層之膜厚通常為20~100nm，較佳為30~70nm。又，較佳為以相對於波長200nm以下之曝光光之半色調相移膜與第2層與第3層的合計之光學濃度

成為2.0以上，更佳為2.5以上，再更佳為3.0以上的方式進行。

[0065] 於本發明之半色調相移空白遮罩的第3層之上，可設置由單層或複數層所構成之第4層。第4層通常設置為與第3層相鄰。作為此第4層，具體而言，可列舉在第3層之圖型形成用作硬遮罩之加工輔助膜等。作為第4層之材料，適合包含鉻之材料。

[0066] 作為如此之半色調相移空白遮罩，具體而言，可列舉圖2(C)所示者。圖2(C)係表示本發明之半色調相移空白遮罩之一例之剖面圖，此半色調相移空白遮罩100係具備透明基板10、與透明基板10上所形成之半色調相移膜1、與半色調相移膜1上所形成之第2層2、與第2層2上所形成之第3層3、與第3層3上所形成之第4層4。

[0067] 第3層為遮光膜、或遮光膜與抗反射膜的組合時，作為第4層，可設置在第3層之圖型形成用作硬遮罩之加工輔助膜(蝕刻遮罩膜)。此加工輔助膜係與第3層蝕刻特性不同之材料，例如對包含矽之材料的蝕刻所適用之氟系乾式蝕刻具有耐性之材料，具體而言，較佳為成為可用含有氧之氟系氣體蝕刻之包含鉻之材料。作為包含鉻之材料，具體而言，可列舉鉻單體、氧化鉻(CrO)、氮化鉻(CrN)、碳化鉻(CrC)、氮氧化鉻(CrON)、氧化鉻碳化物(CrOC)、氮化鉻碳化物(CrNC)、氧化鉻氮化碳化物(CrONC)等之鉻化合物等。

[0068] 第4層為加工輔助膜時，較佳為第4層中之鉻

的含有率為40原子%以上，更佳為50原子%以上，且為100原子%以下，更佳為99原子%以下，再更佳為90原子%以下。較佳為氧的含有率為0原子%以上，且為60原子%以下，更佳為40原子%以下，有必要調整蝕刻速度的情況下，較佳為1原子%以上。較佳為氮的含有率為0原子%以上，且為50原子%以下，更佳為40原子%以下，有必要調整蝕刻速度的情況下，較佳為1原子%以上。較佳為碳的含有率為0原子%以上，且為20原子%以下，更佳為10原子%以下，有必要調整蝕刻速度的情況下，較佳為1原子%以上。此情況下，較佳為鉻、氧、氮及碳之合計的含有率為95原子%以上，更佳為99原子%以上，再更佳為100原子%。

[0069] 第2層為加工輔助膜，第3層為遮光膜、或遮光膜與抗反射膜的組合，第4層為加工輔助膜時，第2層之膜厚通常為1~20nm，較佳為2~10nm，第3層之膜厚通常為20~100nm，較佳為30~70nm，第4層之膜厚通常為1~30nm，較佳為2~20nm。又，較佳為以相對於波長200nm以下之曝光光之半色調相移膜與第2層與第3層之合計之光學濃度成為2.0以上，更佳為2.5以上，再更佳為3.0以上的方式進行。

[0070] 第2層及第4層之以包含鉻之材料構成之膜，可藉由使用鉻靶、於鉻添加選自氧、氮及碳中之任1種或2種以上之靶等，且使用於Ar、He、Ne等之稀有氣體，因應成膜之膜的組成，適當添加選自含有氧之氣體、含有氮

之氣體、含有碳之氣體等之反應性氣體的濺鍍氣體之反應性濺鍍進行成膜。

[0071] 另一方面，以第3層之包含矽之材料構成之膜，係使用矽靶、氮化矽靶、包含矽與氮化矽雙方之靶、過渡金屬靶、矽與過渡金屬的複合靶等，於Ar、He、Ne等之稀有氣體，因應成膜之膜的組成，可藉由使用適當添加選自含有氧之氣體、含有氮之氣體、含有碳之氣體等之反應性氣體的濺鍍氣體之反應性濺鍍進行成膜。

[0072] 本發明之半色調相移遮罩可從半色調相移空白遮罩藉由常法製造。例如，於半色調相移膜之上，作為第2層，於形成包含鉻之材料的膜之半色調相移空白遮罩，例如可以下述之步驟製造半色調相移遮罩。

[0073] 首先，於半色調相移空白遮罩之第2層上，成膜成電子束抗蝕膜，進行藉由電子束所致之圖型描繪後，藉由預定之顯影操作得到抗蝕圖型。其次，將所得之抗蝕圖型作為蝕刻遮罩，藉由含有氧之氟系乾式蝕刻，轉印抗蝕圖型於第2層，而得到第2層之圖型。其次，將所得之第2層之圖型作為蝕刻遮罩，藉由氟系乾式蝕刻，轉印第2層之圖型於半色調相移膜，而得到半色調相移膜圖型。於此，必須殘留第2層之一部分的情況下，將保護該部分之抗蝕圖型形成於第2層之上後，藉由含有氧之氟系乾式蝕刻，去除未以抗蝕圖型保護之部分的第2層。而且，將抗蝕圖型藉由常法去除，可得到半色調相移遮罩。

[0074] 又，於半色調相移膜之上，作為第2層，形成

包含鉻之材料的遮光膜、或遮光膜與抗反射膜的組合，於第2層之上，作為第3層，形成包含矽之材料的加工輔助膜之半色調相移空白遮罩，例如可以下述之步驟製造半色調相移遮罩。

[0075] 首先，於半色調相移空白遮罩之第3層之上，成膜成電子束抗蝕膜，進行藉由電子束所致之圖型描繪後，藉由預定之顯影操作得到抗蝕圖型。其次，將所得之抗蝕圖型作為蝕刻遮罩，藉由氟系乾式蝕刻，轉印抗蝕圖型於第3層，而得到第3層之圖型。其次，將所得之第3層之圖型作為蝕刻遮罩，藉由含有氧之氯系乾式蝕刻，轉印第3層之圖型於第2層，而得到第2層之圖型。其次，去除抗蝕圖型後，將所得之第2層之圖型作為蝕刻遮罩，藉由氟系乾式蝕刻，轉印第2層之圖型於半色調相移膜，得到半色調相移膜圖型，同時去除第3層之圖型。其次，將保護殘留第2層之部分的抗蝕圖型形成於第2層之上後，藉由含有氧之氯系乾式蝕刻，去除未以抗蝕圖型保護之部分的第2層。而且，將抗蝕圖型藉由常法去除，可得到半色調相移遮罩。

[0076] 另一方面，於半色調相移膜之上，作為第2層，形成包含鉻之材料的加工輔助膜，於第2層之上，作為第3層，形成包含矽之材料的遮光膜、或遮光膜與抗反射膜的組合之半色調相移空白遮罩，例如可以下述之步驟製造半色調相移遮罩。

[0077] 首先，於半色調相移空白遮罩之第3層之上，

成膜成電子束抗蝕膜，進行藉由電子束所致之圖型描繪後，藉由預定之顯影操作得到抗蝕圖型。其次，將所得之抗蝕圖型作為蝕刻遮罩，藉由氟系乾式蝕刻，轉印抗蝕圖型於第3層，而得到第3層之圖型。其次，將所得之第3層之圖型作為蝕刻遮罩，藉由含有氧之氯系乾式蝕刻，轉印第3層之圖型於第2層，而得到去除半色調相移膜之部分的第2層被去除之第2層之圖型。其次，去除抗蝕圖型，將保護殘留第3層之部分的抗蝕圖型形成於第3層之上後，將所得之第2層之圖型作為蝕刻遮罩，藉由氟系乾式蝕刻，轉印第2層之圖型於半色調相移膜，得到半色調相移膜圖型，同時去除未以抗蝕圖型保護之部分的第3層。其次，將抗蝕圖型藉由常法去除，而且藉由含有氧之氯系乾式蝕刻，去除第3層被去除之部分的第2層，可得到半色調相移遮罩。

[0078] 進而，於半色調相移膜之上，作為第2層，形成包含鉻之材料的加工輔助膜，於第2層之上，作為第3層，形成包含矽之材料的遮光膜、或遮光膜與抗反射膜的組合，進而，於第3層之上，作為第4層，形成包含鉻之材料的加工輔助膜之半色調相移空白遮罩，例如可以下述之步驟製造半色調相移遮罩。

[0079] 首先，於半色調相移空白遮罩之第4層之上，成膜成電子束抗蝕膜，進行藉由電子束所致之圖型描繪後，藉由預定之顯影操作得到抗蝕圖型。其次，將所得之抗蝕圖型作為蝕刻遮罩，藉由含有氧之氯系乾式蝕刻，轉

印抗蝕圖型於第4層，而得到第4層之圖型。其次，將所得之第4層之圖型作為蝕刻遮罩，藉由氟系乾式蝕刻，轉印第4層之圖型於第3層，而得到第3層之圖型。其次，去除抗蝕圖型，將保護殘留第3層之部分的抗蝕圖型形成於第4層之上後，將所得之第3層之圖型作為蝕刻遮罩，藉由含有氧之氯系乾式蝕刻，轉印第3層之圖型於第2層，而得到第2層之圖型，同時去除未以抗蝕圖型保護之部分的第4層。其次，將第2層之圖型作為蝕刻遮罩，藉由氟系乾式蝕刻，轉印第2層之圖型於半色調相移膜，得到半色調相移膜圖型，同時去除未以抗蝕圖型保護之部分的第3層。其次，將抗蝕圖型藉由常法去除。而且藉由含有氧之氯系乾式蝕刻，去除第3層被去除之部分的第2層、與抗蝕圖型被去除之部分的第4層，可得到半色調相移遮罩。

[0080] 本發明之半色調位相遮罩係在用以形成半節距50nm以下，更佳為30nm以下，再更佳為20nm以下之圖型於被加工基板的光微影中，在於被加工基板上所形成之光阻膜，以ArF準分子雷射光(波長193nm)、F₂雷射光(波長157nm)等之波長200nm以下之曝光光轉印圖型之曝光中特別有效。

[實施例]

[0081] 以下，雖顯示實施例及比較例，具體說明本發明，但本發明並非被限定於下述之實施例。

[0082]

[實施例 1]

藉由於可同時使 2 個靶放電之 DC 磁控濺鍍裝置，安裝 MoSi 靶與 Si 靶，於 MoSi 靶施加 35W，於 Si 靶施加 1,900W 之電力，同時使其放電，導入 Ar 氣體與 N₂ 氣體作為濺鍍氣體，將 Ar 氣體固定在 21sccm，使 N₂ 氣體於 26~47sccm 之間連續性變化進行濺鍍，於 152mm 平方、厚度 6.35mm 之石英基板上，成膜由 MoSiN 所構成，於厚度方向具有組成為連續性變化之傾斜組成，於波長 193nm 之光的相位差為 179°，透過率為 6%，膜厚為 65nm 之半色調相移膜，而得到半色調相移空白遮罩。

[0083] 此半色調相移膜之藉由 XPS(X 光光電分光)測定之組成，係於厚度方向 Mo 及 N 的含有率連續性減少，矽的含有率連續性增加之組成，透明基板側之組成為 Mo : Si : N=1.4 : 46.5 : 52.1(原子比)、表面側(從透明基板疏離之側)的組成為 Mo : Si : N=0.9 : 52.3 : 46.8(原子比)。又，Mo 的含有率超過 1.1 原子% 之部分的厚度，佔半色調相移膜全體的厚度之 50%。

[0084] 此半色調相移膜之以 AFM 測定之表面粗糙度 RMS 為 0.51nm，片電阻為 10¹²Ω/□。進而，使用 SF₆ 氣體與 O₂ 氣體，在氟系乾式蝕刻之蝕刻速度為 0.76nm/sec，為於同條件之石英基板的蝕刻速度(0.53nm/sec)的 1.43 倍。氟系乾式蝕刻係於具有 2 個高頻率電源之蝕刻裝置內，將一個之高頻率電源定為於 54W 之連續放電的反應離子蝕刻，將另一個之高頻率電源定為於 325W 之連續放電的電感耦

合電漿，將SF₆氣體的流量定為18sccm，O₂氣體的流量定為45sccm來實施。

[0085] 化學性耐性係藉由於氨過氧化氫混合物(30質量%氨水：30質量%過氧化氫水：純水=1：1：200(體積比))中，將於上述之方法所得之半色調相移膜浸漬120分鐘來評估。其結果，處理後之相位差變化量為0°無變化，化學性耐性良好。又，從上述之方法所得之半色調相移膜，將線寬200nm之遮罩圖型藉由常法形成，定為半色調相移遮罩，對於此遮罩圖型，於室溫(23℃)、相對濕度45%之大氣中，將ArF準分子雷射之脈衝以積算照射量照射40kJ/cm²後之遮罩圖型之線寬的變化量為1nm以下，幾乎無變化，圖型尺寸變動良好。

[0086]

[比較例1]

藉由於與實施例相同之濺鍍裝置，僅安裝Si靶，僅於Si靶施加1,900W之電力，使其放電，導入Ar氣體與N₂氣體作為濺鍍氣體，將Ar氣體固定在22sccm，使N₂氣體於23.5~44.5sccm之間連續性變化進行濺鍍，於152mm平方、厚度6.35mm之石英基板上，成膜由SiN所構成，於厚度方向具有組成為連續性變化之傾斜組成，於波長193nm之光的相位差為179°，透過率為6%，膜厚為64nm之半色調相移膜，而得到半色調相移空白遮罩。

[0087] 此半色調相移膜之以AFM測定之表面粗糙度RMS為0.51nm，片電阻較測定界限即10¹³Ω/□更高。另一

方面，以與實施例1相同之方法評估之半色調相移膜的蝕刻速度為0.65nm/sec，為石英基板之蝕刻速度的1.23倍。進而，以與實施例1相同之方法評估之化學性耐性，係處理後之相位差變化量為0°無變化為良好。又，以與實施例1相同之方法評估之圖型尺寸變動係遮罩圖型之線寬的變化量為1nm以下，幾乎無變化為良好。

[0088]

[比較例2]

藉由於與實施例相同之濺鍍裝置，安裝MoSi靶與Si靶，於MoSi靶施加725W，於Si靶施加1,275W之電力，同時使其放電，導入Ar氣體與N₂氣體與O₂氣體作為濺鍍氣體，將Ar氣體固定在8.5sccm，將N₂氣體固定在65sccm，將O₂氣體固定在2.6sccm進行濺鍍，於152mm平方、厚度6.35mm之石英基板上成膜由MoSiON所構成，於厚度方向具有組成一定之組成，於波長193nm之光的相位差為177°，透過率為6%，膜厚為75nm之半色調相移膜，而得到半色調相移空白遮罩。

[0089] 此半色調相移膜之藉由XPS測定之組成係Mo：Si：N：O=8.7：36.1：45.1：10.1(原子比)。又，此半色調相移膜之以AFM測定之表面粗糙度RMS為0.75nm。進而，以與實施例1相同之方法評估之圖型尺寸變動，係遮罩圖型之線寬的變化量大至26.7nm有變化，而劣化。

【符號說明】

[0090]

1：半色調相移膜

2：第2層

3：第3層

4：第4層

10：透明基板

11：半色調相移膜圖型

100：半色調相移空白遮罩

101：半色調相移遮罩

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種半色調相移空白遮罩，其係於透明基板上具有由單層或複數層所構成，以波長200nm以下的光，相移量為150~200°，且透過率為3%以上且未滿20%之半色調相移膜的半色調相移空白遮罩，其特徵為上述半色調相移膜係由含有過渡金屬、矽及氮作為必需成分、可含有氧作為任意成分之矽系材料所構成，作為構成上述半色調相移膜之層，係至少包含1層(A)層，該(A)層由過渡金屬的含有率為0.1~1.5原子%、矽、氮及氧的合計的含有率為98.5~99.9原子%以上、矽的含有率為38.5~69.9原子%、氮及氧的合計的含有率為30~60原子%，且氧的含有率為30原子%以下之矽系材料所構成，且片電阻為 $10^{13}\Omega/\square$ 以下，上述(A)層係構成元素的一部分或全部的組成往厚度方向連續性變化。

【第2項】

如請求項1之半色調相移空白遮罩，其中，上述過渡金屬係包含鉬。

【第3項】

如請求項1之半色調相移空白遮罩，其中，上述相移膜的厚度為70nm以下。

【第4項】

如請求項1~3中任一項之半色調相移空白遮罩，其中，上述半色調相移膜的表面粗糙度RMS為0.6nm以下。

【第5項】

如請求項 1~3 中任一項之半色調相移空白遮罩，其係進一步於上述半色調相移膜上，具有以包含鉻之材料構成之由單層或複數層所構成之第 2 層。

【第6項】

如請求項 5 之半色調相移空白遮罩，其中，上述第 2 層係遮光膜、遮光膜與抗反射膜的組合、或在上述半色調相移膜之圖型形成中用作硬遮罩之加工輔助膜。

【第7項】

如請求項 5 之半色調相移空白遮罩，其係進一步於上述第 2 層之上，具有以包含矽之材料構成之由單層或複數層所構成之第 3 層。

【第8項】

如請求項 7 之半色調相移空白遮罩，其中，上述第 2 層係遮光膜、或遮光膜與抗反射膜的組合、或在上述半色調相移膜之圖型形成中用作硬遮罩之加工輔助膜，上述第 3 層係在上述第 2 層之圖型形成中用作硬遮罩之加工輔助膜。

【第9項】

如請求項 7 之半色調相移空白遮罩，其中，上述第 2 層係在上述半色調相移膜之圖型形成中用作硬遮罩，且在上述第 3 層之圖型形成中用作蝕刻阻止層之加工輔助膜，上述第 3 層係遮光膜、或遮光膜與抗反射膜的組合。

【第10項】

如請求項 7 之半色調相移空白遮罩，其係進一步於上述第 3 層之上，具有以包含鉻之材料構成之由單層或複數層所構成之第 4 層。

【第 11 項】

如請求項 10 之半色調相移空白遮罩，其中，上述第 2 層係在上述半色調相移膜之圖型形成中用作硬遮罩，且在上述第 3 層之圖型形成中用作蝕刻阻止層之加工輔助膜，上述第 3 層係遮光膜、或遮光膜與抗反射膜的組合，上述第 4 層係在上述第 3 層之圖型形成中用作硬遮罩之加工輔助膜。

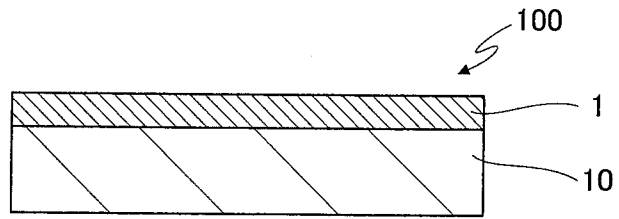
【第 12 項】

一種半色調相移遮罩，其特徵為使用如請求項 1～11 中任一項之半色調相移空白遮罩而形成。

【發明圖式】

圖 1

(A)



(B)

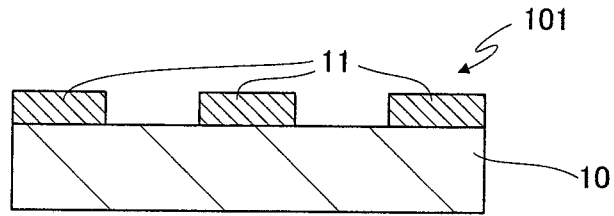


圖 2

