



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111902772 A

(43) 申请公布日 2020.11.06

(21) 申请号 201980022136.3

(22) 申请日 2019.03.15

(30) 优先权数据

2018-058004 2018.03.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.09.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/010772 2019.03.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/188397 JA 2019.10.03

(71) 申请人 HOYA株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 前田仁 野泽顺 堀达康隆

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

代理人 王利波

(51) Int.Cl.

G03F 1/32 (2006.01)

G03F 1/58 (2006.01)

G03F 1/74 (2006.01)

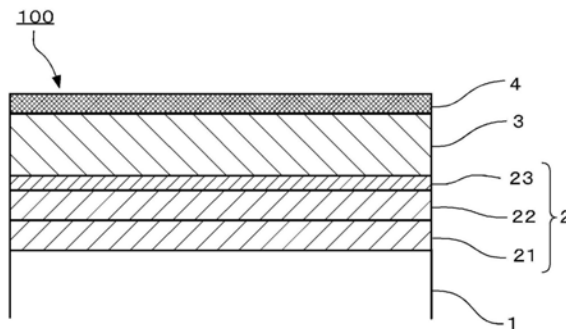
权利要求书2页 说明书21页 附图2页

(54) 发明名称

掩模坯料、相移掩模及半导体器件的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种掩模坯料(100),其在透光性基板(1)上具备相移膜(2),该相移膜(2)包含依次层叠有下层(21)、中间层(22)及上层(23)的结构,下层(21)由氮化硅类材料形成,中间层(22)由氮氧化硅类材料形成,上层(23)由氧化硅类材料形成,下层(21)的氮的含量比中间层(22)及上层(23)多,上层(23)的氧的含量比中间层(22)及下层(21)多,中间层(22)的膜厚相对于相移膜(2)的整体膜厚的比率为0.15以上,上层(21)的膜厚相对于相移膜(2)的整体膜厚的比率为0.10以下。



1. 一种掩模坯料,其在透光性基板上具备相移膜,  
所述相移膜包含从所述透光性基板侧起依次层叠有下层、中间层及上层的结构,  
所述下层由含有硅和氮的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅及氮的材料形成,  
所述中间层由含有硅、氮及氧的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅、氮及氧的材料形成,  
所述上层由含有硅和氧的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅及氧的材料形成,  
所述下层的氮的含量比所述中间层及所述上层多,  
所述上层的氧的含量比所述中间层及所述下层多,  
所述中间层的膜厚相对于所述相移膜的整体膜厚的比率为0.15以上,  
所述上层的膜厚相对于所述相移膜的整体膜厚的比率为0.10以下。
2. 根据权利要求1所述的掩模坯料,其中,  
所述下层的膜厚相对于所述相移膜的整体膜厚的比率为0.80以下。
3. 根据权利要求1或2所述的掩模坯料,其中,  
所述中间层的氮的含量比所述上层多,氧的含量比所述下层多。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的掩模坯料,其中,  
所述中间层的氮的含量为30原子%以上、氧的含量为10原子%以上。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的掩模坯料,其中,  
所述下层的氮的含量为50原子%以上。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的掩模坯料,其中,  
所述上层的氧的含量为50原子%以上。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的掩模坯料,其中,  
所述下层的膜厚比所述中间层及所述上层厚,所述中间层的膜厚比所述上层厚。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的掩模坯料,其中,  
所述相移膜具有下述功能:  
使ArF准分子激光的曝光光以2%以上的透射率透过的功能、以及  
使透过所述相移膜后的所述曝光光和仅在与所述相移膜的厚度相同距离的空气中通过后的所述曝光光之间产生150度以上且200度以下的相位差的功能。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的掩模坯料,其在所述相移膜上具备遮光膜。
10. 一种相移掩模,其在透光性基板上具备形成有转印图案的相移膜,  
所述相移膜包含从所述透光性基板侧起依次层叠有下层、中间层及上层的结构,  
所述下层由含有硅和氮的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅及氮的材料形成,  
所述中间层由含有硅、氮及氧的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅、氮及氧的材料形成,  
所述上层由含有硅和氧的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅及氧的材料形成,  
所述下层的氮的含量比所述中间层及所述上层多,

所述上层的氧的含量比所述中间层及所述下层多，  
所述中间层的膜厚相对于所述相移膜的整体膜厚的比率为0.15以上，  
所述上层的膜厚相对于所述相移膜的整体膜厚的比率为0.10以下。

11. 根据权利要求10所述的相移掩模，其中，  
所述下层的膜厚相对于所述相移膜的整体膜厚的比率为0.80以下。

12. 根据权利要求10或11所述的相移掩模，其中，  
所述中间层的氮的含量比所述上层多，氧的含量比所述下层多。

13. 根据权利要求10~12中任一项所述的相移掩模，其中，  
所述中间层的氮的含量为30原子%以上，氧的含量为10原子%以上。

14. 根据权利要求10~13中任一项所述的相移掩模，其中，  
所述下层的氮的含量为50原子%以上。

15. 根据权利要求10~14中任一项所述的相移掩模，其中，  
所述上层的氧的含量为50原子%以上。

16. 根据权利要求10~15中任一项所述的相移掩模，其中，  
所述下层的膜厚比所述中间层及所述上层厚，所述中间层的膜厚比所述上层厚。

17. 根据权利要求10~16中任一项所述的相移掩模，其中，  
所述相移膜具有下述功能：

使ArF准分子激光的曝光光以2%以上的透射率透过的功能、以及  
使透过所述相移膜后的所述曝光光和仅在与所述相移膜的厚度相同距离的空气中通  
过后的所述曝光光之间产生150度以上且200度以下的相位差的功能。

18. 根据权利要求10~17中任一项所述的相移掩模，其在所述相移膜上具备形成有遮  
光图案的遮光膜。

19. 一种半导体器件的制造方法，该方法具备：

使用权利要求10~18中任一项所述的相移掩模，对转印图案曝光而转印至半导体基板  
上的抗蚀膜的工序。

## 掩模坯料、相移掩模及半导体器件的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及掩模坯料、使用该掩模坯料制造的相移掩模。另外，本发明涉及使用了上述的相移掩模的半导体器件的制造方法。

### 背景技术

[0002] 在半导体器件的制造工序中，使用光刻法进行微细图案的形成。另外，该微细图案的形成中通常要使用多片的转印用掩模。进行半导体器件的图案的微细化时，除了形成于转印用掩模的掩模图案的微细化以外，还需要使光刻中使用的曝光光源的波长短波长化。近年来，越来越多地在制造半导体装置时的曝光光源中应用ArF准分子激光（波长193nm）。

[0003] 转印用掩模的一种包括半色调型相移掩模。半色调型相移掩模具有使曝光光透过的透光部、和使曝光光减光而透过的（半色调相移膜的）相移部，其通过透光部和相移部使透过的曝光光的相位基本反转（大致180度的相位差）。通过该相位差，透光部与相移部的边界的光学图像的对比度提高，因此，半色调型相移掩模成为分辨率高的转印用掩模。

[0004] 对于半色调型相移掩模而言，存在半色调型相移膜对于曝光光的透射率越高、转印图像的对比度越高的倾向。因此，特别是以要求高分辨率的情况为中心，使用所谓高透射率半色调型相移掩模。在半色调型相移掩模的相移膜中，广泛使用了硅化钼（MoSi）类材料。然而，近年来已发现MoSi类膜对于ArF准分子激光的曝光光（以下称为ArF曝光光）的耐受性（所谓的ArF耐光性）低。在专利文献1中，通过进行等离子体处理、UV照射处理、或加热处理，在MoSi类膜的图案的表面形成SiON、SiO<sub>2</sub>等保护膜，从而提高ArF耐光性。

[0005] 作为半色调型相移掩模的相移膜，还已知有含有硅和氮的SiN类的材料，例如公开于专利文献2中。另外，作为得到期望的光学特性的方法，在专利文献3中公开了使用由Si氧化物层和Si氮化物层的周期多层膜形成的相移膜的半色调型相移掩模。SiN类的材料具有高的ArF耐光性，因此，使用了SiN类膜作为相移膜的高透射率半色调型相移掩模受到瞩目。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：日本特开2010-217514号公报

[0009] 专利文献2：日本特开平7-134392号公报

[0010] 专利文献3：日本特表2002-535702号公报

### 发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 氮化硅层和氧化硅层的ArF耐光性都大幅高于上述的MoSi类膜。然而，在由氮化硅类材料形成半色调型相移掩模的相移膜的情况下，进行了将该相移掩模设置于曝光装置并重复进行ArF曝光光的照射这样的相移掩模的通常的使用，结果发现在该使用的前后，相移膜的透射率和相位差发生较大的变动。相移膜的透射率和相位差在相移掩模的使用中发生变动导致相移掩模的转印精度降低。需要说明的是，相位差是指，透过相移膜的内部的曝光

光的相位、和仅在与相移膜的厚度相同距离的空气中通过后的曝光光的相位之差,以下相同。

[0013] 氧化硅类材料的薄膜的ArF耐光性比氮化硅类材料的薄膜高。在由氧化硅类材料形成相移膜的情况下,在作为相移掩模使用的前后,相移膜的相位差的变化小。然而,氧化硅类材料的单层膜的ArF曝光光的透射率过高,因此,不适宜用作半色调型相移掩模的相移膜。因此,尝试了通过将相移膜设为氮化硅类材料的下层与氧化硅类材料的上层的2层结构来抑制由于受到ArF曝光光的重复的照射而产生的相移膜的透射率和相位差的变动。然而,其无法充分抑制由ArF曝光光的重复照射导致的透射率的变动。

[0014] 一般而言,在进行氮化硅类材料的薄膜的图案形成时进行的干法蚀刻中使用氟类气体。相移掩模的透光性基板使用以氧化硅为主成分的玻璃材料。该透光性基板也具有被氟类气体蚀刻的特性。在对氮化硅类材料的薄膜形成图案时,利用干法蚀刻对透光性基板进行蚀刻而过度挖入时,发生相位差的面内均匀性等问题。因此,在氮化硅类材料的薄膜形成图案时的干法蚀刻中使用在透光性基板之间可以得到一定以上的蚀刻选择性的SF<sub>6</sub>等氟类气体。然而,发现了在通过利用SF<sub>6</sub>的干法蚀刻对如上所述的氮化硅类材料的下层和氧化硅类材料的上层的2层结构的相移膜形成图案时,在形成于该相移膜的图案的侧壁,在上层与下层之间产生比较大的高度差。这起因于与透光性基板同类材料的氧化硅类材料的上层的蚀刻速率远远比氮化硅类材料的下层的蚀刻速率慢。在相移掩模中,在相移膜的图案的侧壁具有大的高度差时,会发生转印精度的降低。

[0015] 另一方面,作为半色调型相移掩模的掩模缺陷修正技术,有时利用下述缺陷修正技术:一边对相移膜的黑缺陷部分供给二氟化氙(XeF<sub>2</sub>)气体,一边对该部分照射电子束,从而使该黑缺陷部分变化成挥发性的氟化物,进行蚀刻除去。以下,将照射这样的电子束等带电粒子进行的缺陷修正简称为EB(Electron Beam)缺陷修正。在对形成了图案后的上述的2层结构的相移膜进行EB缺陷修正的情况下,具有氮化硅类材料的下层的修正速率与氧化硅类材料的上层的修正速率相比更快的倾向。除此以外,在EB缺陷修正的情况下,对侧壁露出的状态下的相移膜的图案进行蚀刻,因此,在图案的侧壁方向进行的蚀刻即侧向蚀刻特别容易进入含氮层。因此,存在EB缺陷修正后的相移膜的图案的侧壁在下层与上层之间容易成为具有高度差的高度差形状的倾向。在EB缺陷修正后的相移掩模中,在相移膜的图案的侧壁存在大的高度差时,会发生转印精度的降低。

[0016] 本发明是为了解决上述的问题而完成的,其目的在于提供一种掩模坯料,其在透光性基板上具备包含氮化硅类材料的下层和氧化硅类材料的上层的相移膜,该掩模坯料受到ArF曝光光的重复照射时发生的相移膜的透射率和相位差的变动得到了抑制。

[0017] 另外,本发明的目的在于提供一种掩模坯料,其在透光性基板上具备包含氮化硅类材料的下层和氧化硅类材料的上层的相移膜,在对该相移膜进行利用氟类气体的干法蚀刻而形成图案时,在相移膜的图案的侧壁产生的高度差得到了降低。

[0018] 此外,本发明的目的在于提供一种掩模坯料,其在透光性基板上具备包含氮化硅类材料的下层和氧化硅类材料的上层的相移膜,在对由该掩模坯料制造的相移掩模的相移膜的图案进行EB缺陷修正时,在EB缺陷修正后的相移膜的图案的侧壁产生的高度差得到了降低。

[0019] 本发明的目的在于提供使用该掩模坯料制造的相移掩模。此外,本发明的目的在

于提供使用了这样的相移掩模的半导体器件的制造方法。

[0020] 解决问题的方法

[0021] 为了解决上述的问题,本发明具有以下方案。

[0022] (方案1)

[0023] 一种掩模坯料,其在透光性基板上具备相移膜,

[0024] 上述相移膜包含从上述透光性基板侧起依次层叠有下层、中间层及上层的结构,上述下层由含有硅和氮的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅及氮的材料形成,上述中间层由含有硅、氮及氧的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅、氮及氧的材料形成,上述上层由含有硅和氧的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅及氧的材料形成,上述下层的氮的含量比上述中间层及上述上层多,上述上层的氧的含量比上述中间层及上述下层多,上述中间层的膜厚相对于上述相移膜的整体膜厚的比率为0.15以上,上述上层的膜厚相对于上述相移膜的整体膜厚的比率为0.10以下。

[0025] (方案2)

[0026] 根据方案1所述的掩模坯料,其中,

[0027] 上述下层的膜厚相对于上述相移膜的整体膜厚的比率为0.80以下。

[0028] (方案3)

[0029] 根据方案1或2所述的掩模坯料,其中,

[0030] 上述中间层的氮的含量比上述上层多,氧的含量比上述下层多。

[0031] (方案4)

[0032] 根据方案1~3中任一项所述的掩模坯料,其中,

[0033] 上述中间层的氮的含量为30原子%以上,氧的含量为10原子%以上。

[0034] (方案5)

[0035] 根据方案1~4中任一项所述的掩模坯料,其中,

[0036] 上述下层的氮的含量为50原子%以上。

[0037] (方案6)

[0038] 根据方案1~5中任一项所述的掩模坯料,其中,

[0039] 上述上层的氧的含量为50原子%以上。

[0040] (方案7)

[0041] 根据方案1~6中任一项所述的掩模坯料,其中,

[0042] 上述下层的膜厚比上述中间层及上述上层厚,上述中间层的膜厚比上述上层厚。

[0043] (方案8)

[0044] 根据方案1~7中任一项所述的掩模坯料,其中,

[0045] 上述相移膜具有使ArF准分子激光的曝光光以2%以上的透射率透过的功能、以及使透过上述相移膜后的上述曝光光和仅在与上述相移膜的厚度相同距离的空气中通过后的上述曝光光之间产生150度以上且200度以下的相位差的功能。

[0046] (方案9)

[0047] 根据方案1~8中任一项所述的掩模坯料,其在上述相移膜上具备遮光膜。

[0048] (方案10)

[0049] 一种相移掩模其在透光性基板上具备形成有转印图案的相移膜，

[0050] 上述相移膜包含从上述透光性基板侧起依次层叠有下层、中间层及上层的结构，上述下层由含有硅和氮的材料形成，或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅及氮的材料形成，上述中间层由含有硅、氮及氧的材料形成，或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅、氮及氧的材料形成，上述上层由含有硅和氧的材料形成，或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅及氧的材料形成，上述下层的氮的含量比上述中间层及上述上层多、上述上层的氧的含量比上述中间层及上述下层多，上述中间层的膜厚相对于上述相移膜的整体膜厚的比率为0.15以上，上述上层的膜厚相对于上述相移膜的整体膜厚的比率为0.10以下。

[0051] (方案11)

[0052] 根据方案10所述的相移掩模，其中，

[0053] 上述下层的膜厚相对于上述相移膜的整体膜厚的比率为0.80以下。

[0054] (方案12)

[0055] 根据方案10或11所述的相移掩模，其中，

[0056] 上述中间层的氮的含量比上述上层多，氧的含量比上述下层多。

[0057] (方案13)

[0058] 根据方案10~12中任一项所述的相移掩模，其中，

[0059] 上述中间层的氮的含量为30原子%以上，氧的含量为10原子%以上。

[0060] (方案14)

[0061] 根据方案10~13中任一项所述的相移掩模，其中，

[0062] 上述下层的氮的含量为50原子%以上。

[0063] (方案15)

[0064] 根据方案10~14中任一项所述的相移掩模，其中，

[0065] 上述上层的氧的含量为50原子%以上。

[0066] (方案16)

[0067] 根据方案10~15中任一项所述的相移掩模，其中，

[0068] 上述下层的厚度比上述中间层及上述上层厚，上述中间层的厚度比上述上层厚。

[0069] (方案17)

[0070] 根据方案10~16中任一项所述的相移掩模，其中，

[0071] 上述相移膜具有使ArF准分子激光的曝光光以2%以上的透射率透过的功能、以及使透过上述相移膜后的上述曝光光和仅在与上述相移膜的厚度相同距离的空气中通过后的上述曝光光之间产生150度以上且200度以下的相位差的功能。

[0072] (方案18)

[0073] 根据方案10~17中任一项所述的相移掩模，其中，

[0074] 在上述相移膜上具备形成有遮光图案的遮光膜。

[0075] (方案19)

[0076] 一种半导体器件的制造方法，该方法具备：

[0077] 使用方案10~18中任一项所述的相移掩模，对转印图案曝光而转印至半导体基板上的抗蚀膜的工序。

[0078] 发明的效果

[0079] 本发明的掩模坯料在透光性基板上具备相移膜,其中,相移膜包含从透光性基板侧起依次层叠有下层、中间层及上层的结构,下层由含有硅和氮的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅及氮的材料形成,中间层由含有硅、氮及氧的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅、氮及氧的材料形成,上层由含有硅和氧的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅及氧的材料形成,下层的氮的含量比中间层及上述上层多,上层的氧的含量比中间层及上述下层多,中间层的膜厚相对于相移膜的整体膜厚的比率为0.15以上,上层的膜厚相对于相移膜的整体膜厚的比率为0.10以下。

[0080] 通过制成这样的结构的掩模坯料,可以抑制受到ArF曝光光的重复照射时发生的相移膜的透射率和相位差的变动。另外,对相移膜进行利用氟类气体的干法蚀刻而形成图案时,可以减小在相移膜的图案的侧壁产生的高度差。此外,在对由该掩模坯料制造的相移掩模的相移膜的图案进行EB缺陷修正时,可以减小EB缺陷修正后在相移膜的图案的侧壁产生的高度差。

[0081] 本发明的相移掩模的特征在于,将具有转印图案的相移膜设为与上述本发明的掩模坯料的相移膜同样的构成。通过制成这样的相移掩模,可以抑制受到ArF曝光光的重复照射时发生的相移膜的透射率和相位差的变动。另外,可以减小在相移膜的图案的侧壁产生的高度差。此外,在对相移掩模的相移膜的图案进行EB缺陷修正时,可以减小EB缺陷修正后在相移膜的图案的侧壁产生的高度差。本发明的相移掩模在对半导体基板上的抗蚀膜等转印对象物进行曝光转印时的转印精度高。

## 附图说明

[0082] 图1是示出本发明的实施方式中的掩模坯料的构成的剖面图。

[0083] 图2是示出本发明的实施方式中的相移掩模的制造工序的剖面图。

[0084] 符号说明

[0085] 1 透光性基板

[0086] 2 相移膜

[0087] 2a 相移图案

[0088] 3 遮光膜

[0089] 3a、3b 遮光图案

[0090] 4 硬掩模膜

[0091] 4a 硬掩模图案

[0092] 5a 第1抗蚀图案

[0093] 6b 第2抗蚀图案

[0094] 100 掩模坯料

[0095] 200 相移掩模

## 具体实施方式

[0096] 首先,对完成本发明的经过进行叙述。本发明人等从受到ArF曝光光的重复照射时

发生的相移膜的透射率和相位差的变动的观点、对相移膜进行利用氟类气体的干法蚀刻从而形成图案时在相移膜的图案的侧壁产生的高度差的观点、以及对相移掩模的相移膜的图案进行EB缺陷修正时产生的高度差的观点出发,对于将掩模坯料的相移膜设为包含氮化硅类材料的下层和氧化硅类材料的上层的结构的情况进行了研究。

[0097] 在MoSi类材料的相移膜的情况下,作为对于如下所述的问题的对策,进行了通过在表层设置氧化硅层而提高ArF耐光性的研究。即,在MoSi类材料的相移膜的情况下,受到ArF曝光光的照射而被激发的钼与大气中的氧结合,引起从相移膜中脱离的现象,钼脱离。由此,大气中的氧成为容易侵入相移膜内的状态。除此以外,相移膜中的硅也被激发,该硅与大气中的氧结合,由此引起相移膜发生体积膨胀的现象(所谓的相移膜的图案变粗的现象)。这些现象成为了问题。另外,在使对于ArF曝光光的透射率降低的方向上发挥功能的钼从相移膜中脱离,在使对于ArF曝光光的透射率提高的方向上发挥功能的氧与相移膜的硅结合。由此还产生了相移膜对于ArF曝光光的透射率从成膜时起大幅上升的问题。此外还产生了相移膜对于ArF曝光光的相位差从成膜时起大幅变动的问题。对于如上所述的问题,通过如上所述地在相移膜的表层预先设置氧化硅层,可以抑制受到ArF曝光光的照射而被激发的钼从相移膜中脱离,还可以抑制氧侵入相移膜的内部。进而,可以将图案变粗的现象、透射率与相位差大幅变动的现象一起减少。

[0098] 氮化硅类材料的相移膜与MoSi类材料的相移膜相比,即使未在表层设置氧化硅层,受到ArF曝光光的重复照射时的相移膜的图案变粗也明显更小。另外,氮化硅类材料的相移膜受到ArF曝光光的重复照射时的相移膜的透射率和相位差的变动幅度也小。在进行非常微细的图案的曝光转印时使用的相移掩模的情况下,从相移膜的透射率和相位差的设计值的变动的允许幅度非常小。在由氮化硅类材料的单层构成的相移膜的情况下,受到ArF曝光光的重复照射前后的透射率和相位差的变动幅度超过了上述的允许幅度。因此,通过将相移膜设为从透光性基板侧起具备氮化硅类材料的下层和氧化硅类材料的上层的2层结构,尝试了问题的解决。其结果,上述的2层结构的相移膜可以使相位差的变动幅度为上述的允许幅度以下。然而,上述的2层结构的相移膜中的透射率的变动幅度小于氮化硅类材料的单层结构的相移膜,但超过了上述的允许幅度。

[0099] 另一方面,通过制成氮化硅类材料的下层和氧化硅类材料的上层的2层结构的相移膜而新产生了两个问题。一个问题是利用氟类气体的干法蚀刻对相移膜形成图案时,在相移膜的图案的侧壁,由于下层的侧向蚀刻量比上层大而产生的高度差。另一个问题是在相移膜上形成图案来制造相移掩模后,在掩模缺陷检查中,在相移膜的图案发现黑缺陷,在通过EB缺陷修正对该黑缺陷进行修正时,由于下层的修正速率比上层快,因此,EB缺陷修正后的图案形状产生了高度差。

[0100] 尽管设置了氧化硅类材料的上层、相移膜的整体透射率也发生变动的理由可以说是由于下层的氮化硅类材料的内部结构的稳定性比氧化硅类材料低。因此,对将下层改变成氮氧化硅类材料进行了研究。其理由是因为Si-O键的稳定性比Si-N键高。然而,氮氧化硅类材料的层与氮化硅类材料的层相比,作为大幅影响相位差的光学常数的ArF曝光光的波长(波长193nm)下的折射率 $n$ (以下简称为折射率 $n$ )小,作为大幅影响透射率的光学常数的ArF曝光光的波长(波长193nm)下的消光系数 $k$ (以下简称为消光系数 $k$ )也小。上层的氧化硅类材料的折射率 $n$ 及消光系数 $k$ 与氮氧化硅类材料相比均明显更小。

[0101] 一般而言,相移膜的折射率 $n$ 越大,与透过相移膜内的ArF曝光光之间产生给定的相位差所需的膜厚变薄。另外,相移膜的消光系数 $k$ 越大,以给定的透射率透过相移膜内的ArF曝光光所需的膜厚变薄。因此,与氮氧化硅类材料的下层和氧化硅类材料的上层的层叠结构的相移膜的情况、氮化硅类材料的下层和氧化硅类材料的上层的层叠结构的相移膜的情况相比,存在用于满足给定的透射率和相位差的光学特性的相移膜的整体膜厚变厚的问题。与此相关联,还存在相移膜的设计自由度变低的问题。此外,在相移膜与透光性基板的表面相接而形成的情况下,氮氧化硅类材料的下层与氮化硅类材料的下层相比,对于利用氟类气体的干法蚀刻而言,还存在与透光性基板之间的蚀刻选择性低的问题。

[0102] 因此,为了解决这些问题,考虑了将相移膜设为氮化硅类材料的下层、氮氧化硅类材料的中间层、以及氧化硅类材料的上层的层叠结构。

[0103] 通过设置氧化硅类材料的上层,可以抑制在受到ArF曝光光的重复照射时氧从相移膜的表面侵入内部。另一方面,设置氧化硅类材料的上层成为在干法蚀刻后的相移膜的图案侧壁产生高度差的主要原因、在EB缺陷修正后的相移膜的图案侧壁产生高度差的主要原因、相移膜的整体膜厚变厚的主要原因。如果氧化硅类材料的上层可以保护中间层的整个表面,则可以得到抑制氧侵入相移膜的内部的效果,因此,上层的厚度可以较薄。从该观点考虑,将氧化硅类材料的上层的膜厚相对于相移膜的整体膜厚的比率设为0.1以下。

[0104] 中间层使用了受到ArF曝光光的重复照射时光学特性与氮化硅类材料相比不易变化的氮氧化硅类材料。中间层为了抑制相移膜整体对于曝光光的透射率的变动而设置。从得到该效果的观点考虑,将氮氧化硅类材料的中间层的膜厚相对于相移膜的整体膜厚的比率设为0.15以上。该中间层具有对于利用氟类气体的干法蚀刻的蚀刻速率比下层慢、比上层快这样的中间特性。因此,在对该3层结构的相移膜形成了图案后的图案侧壁的侧向蚀刻量也成为下层与上层的中间,可以减小图案侧壁的膜厚方向的形状变化(例如高度差)。另外,中间层还具有在EB缺陷修正时的修正速率也比下层慢、比上层快这样的中间特性。对该3层结构的相移膜的图案进行了EB缺陷修正后的图案侧壁的膜厚方向的形状变化(例如高度差)也可以变小。

[0105] 以上的深入研究的结果是获得了本发明的掩模坯料。即,本发明的掩模坯料在透光性基板上具备相移膜,该掩模坯料的特征在于,该相移膜包含从透光性基板侧起依次层叠有下层、中间层及上层的结构,下层由含有硅和氮的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅及氮的材料形成,中间层由含有硅、氮及氧的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅、氮及氧的材料形成,上层由含有硅和氧的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅及氧的材料形成,下层的氮的含量比中间层及上层多,上层的氧的含量比中间层及下层多,中间层的膜厚相对于相移膜的整体膜厚的比率为0.15以上,上层的膜厚相对于相移膜的整体膜厚的比率为0.10以下。

[0106] 接下来,对本发明的实施方式进行说明。本发明的掩模坯料可以应用于用于制作相移掩模的掩模坯料。以下,对用于制造半色调型相移掩模的掩模坯料进行说明。

[0107] 图1是示出本发明的实施方式的掩模坯料100的构成的剖面图。图1中示出的掩模坯料100具有在透光性基板1上依次层叠有相移膜2、遮光膜3及硬掩模膜4的结构。

[0108] 就透光性基板1而言,除了可以由合成石英玻璃形成以外,还可以由石英玻璃、硅

酸铝玻璃、碱石灰玻璃、低热膨胀玻璃(SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>玻璃等)等玻璃材料形成。这些中,合成石英玻璃对于ArF准分子激光(波长193nm)的透射率高,特别优选用作形成掩模坯料的透光性基板材料。

[0109] 要求相移膜2具有可以使相移效果有效地发挥功能的透射率。优选相移膜2对于ArF曝光光的透射率为2%以上。相移膜2对于ArF曝光光的透射率更优选为10%以上、进一步优选为15%以上。另外,优选将相移膜2对于ArF曝光光的透射率调整为40%以下、更优选为30%以下。

[0110] 近年,作为对于半导体基板(晶片)上的抗蚀膜的曝光/显影工艺,开始利用NTD(负显影,Negative Tone Development),其中,常常使用明视野掩模(图案开口率高的转印用掩模)。在明视野的相移掩模中,通过将相移膜对于曝光光的透射率设为10%以上,透过透光部的光的零次光与一次光的平衡变得良好。该平衡变得良好时,透过相移膜的曝光光对零次光造成干涉,衰减光强度的效果变大,抗蚀膜上的图案清晰度提高。因此,相移膜2对于ArF曝光光的透射率优选为10%以上。对于ArF曝光光的透射率为15%以上时,由相移效果带来的转印图像(投影光学图像)的图案边缘强调效果进一步变高。另一方面,相移膜2对于ArF曝光光的透射率超过40%时,旁瓣的影响变得更强,因而不优选。

[0111] 为了得到适当的相移效果,要求相移膜2具有使透过的ArF曝光光和仅在与该相移膜2的厚度相同距离的空气中通过后的光之间产生给定的相位差的功能。另外,优选将该相位差调整为150度以上且200度以下的范围。相移膜2中的上述相位差的下限值更优选为160度以上、进一步优选为170度以上。另一方面,相移膜2中的相位差的上限值更优选为190度以下。

[0112] 相移膜2的厚度优选为90nm以下、更优选为80nm以下。另一方面,相移膜2的厚度优选为40nm以上。相移膜2的厚度小于40nm时,存在不能得到作为相移膜要求的给定的透射率和相位差的担忧。

[0113] 相移膜2具备从透光性基板1侧层叠有氮化硅类材料的下层21、氮氧化硅类材料的中间层22、以及氧化硅类材料的上层23的结构。对于相移膜2而言,只要是能得到本发明的效果的范围,则也可以具备除下层21、中间层22、及上层23以外的层。

[0114] 优选下层21由含有硅和氮的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅及氮的材料形成。下层21除硅以外,还可以含有任意的半金属元素。该半金属元素中,含有选自硼、锆、铈及铈中的1种以上元素时,可以期待提高用作溅射靶的硅的导电性,因而优选。

[0115] 下层21除氮以外,还可以含有任意的非金属元素。该情况下的非金属元素包括狭义的非金属元素(氮、碳、氧、磷、硫、硒)、卤素及稀有气体。该非金属元素中,优选含有选自碳、氟及氢中的1种以上元素。下层21的氧的含量优选小于10原子%、更优选为5原子%以下、进一步优选不积极地含有氧(利用X射线光电子能谱分析等进行组成分析时为检测下限值以下)。下层21的氧的含量多时,中间层22与上层23之间的光学特性之差变小,相移膜2的设计自由度变小。另外,下层21与透光性基板1之间对于利用氟类气体的干法蚀刻的蚀刻选择性降低。

[0116] 下层21也可以含有稀有气体。稀有气体是可以通过在利用反应性溅射成膜下层21时存在于成膜室内而提高成膜速度、提高生产性的元素。该稀有气体发生等离子体化而撞

击靶,由此,靶构成元素从靶中飞出,过程中捕捉反应性气体,在透光性基板1上形成下层21。在该靶构成元素从靶中飞出并附着于透光性基板1为止的期间,少量捕捉成膜室中的稀有气体。作为该反应性溅射中必须的稀有气体而优选的元素,可列举氩、氦、氙。另外,为了松弛下层21的应力,可以积极地将原子量小的氦、氖捕捉至下层21中。

[0117] 硅类膜的折射率 $n$ 非常小,消光系数 $k$ 大。随着硅类膜中的氮的含量变多,存在折射率 $n$ 变大、消光系数 $k$ 变小的倾向。为了确保相移膜2中要求的给定的透射率、同时以更薄的厚度确保相位差,下层21最优选由折射率 $n$ 大、且消光系数 $k$ 大的材料形成。因此,优选下层21的氮的含量比中间层22及上层23多。

[0118] 另外,出于上述的理由,优选将下层21的氮的含量设为50原子%以上、更优选为51原子%以上、进一步优选为52原子%以上。另外,下层21的氮的含量优选为57原子%以下、更优选为56原子%以下。如果使下层21中所含的氮比 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的混合比更多,则难以将下层21制成非晶、微晶结构。另外,下层21的表面粗糙度大幅恶化。

[0119] 下层21的硅的含量优选为35原子%以上、更优选为40原子%以上、进一步优选为45原子%以上。下层21优选由含有硅及氮的材料形成。需要说明的是,可以认为该情况下的含有硅及氮的材料也包括含有稀有气体的材料。下层21的硅及氮的合计含量为95原子%以上、更优选为96原子%以上、进一步优选为98原子%以上。

[0120] 下层21的膜厚相对于相移膜2的整体膜厚的比率优选为0.80以下、更优选为0.70以下、进一步优选为0.60以下。在该下层21的膜厚的比率大于0.80的情况下,为了满足相移膜2的整体所要求的给定的透射率和相位差的条件,中间层22的膜厚的比率大幅变小。中间层22的膜厚的比率大幅变小时,相移膜2受到ArF曝光光的重复照射时光学特性不易变化的相移膜2的区域相对于相移膜2的整体区域的比率变小,变得难以抑制相移膜2的透射率和相位差的变动。另外,在通过利用氟类气体的干法蚀刻对相移膜2形成图案的情况、和利用EB缺陷修正对黑缺陷进行了修正的情况下,成为下层21与上层23的中间的侧向蚀刻量的中间层22的区域相对于相移膜2的整体区域的比率变小,因此,对相移掩模的曝光转印时的转印精度带来的影响变大。

[0121] 另一方面,下层21的膜厚相对于相移膜2的整体膜厚的比率优选为0.10以上、更优选为0.20以上、进一步优选为0.30以上。下层21与中间层22及上层23相比,折射率 $n$ 大,消光系数 $k$ 也大,因此,在提高相移膜2的设计自由度的情况下,优选确保给定以上的膜厚的比率。

[0122] 优选中间层22由含有硅、氮及氧的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅、氮及氧的材料形成。中间层22除硅以外,还可以含有任意半金属元素。如果该半金属元素中含有选自硼、锆、铈及碲中的1种以上元素,则可以期待提高作为溅射靶使用的硅的导电性,因而优选。

[0123] 中间层22除氮及氧以外,还可以含有任意的非金属元素。该情况下的非金属元素是指,包含狭义的非金属元素(氮、碳、氧、磷、硫、硒)、卤素及稀有气体。该非金属元素中,优选含有选自碳、氟及氢中的1种以上元素。中间层22与下层21同样,也可以含有稀有气体。

[0124] 要求中间层22与下层21相比,在受到ArF曝光光的重复照射时光学特性不易变化。另外,还要求中间层22具有对于利用氟类气体的干法蚀刻的蚀刻速率比下层21慢、比上层23快这样的中间特性。此外,要求中间层22具有EB缺陷修正时的修正速率也比下层21慢、比

上层23快这样的中间特性。为了确保相移膜2所要求的给定的透射率、并且以更薄的厚度确保相位差,优选中间层22由折射率 $n$ 比上层23大、且消光系数 $k$ 也比上层23大的材料形成。因此,优选中间层22的氮的含量比上层23多,氧的含量比下层21多。

[0125] 另外,出于上述的理由,中间层22的氮的含量优选为30原子%以上、更优选为35原子%以上、进一步优选为40原子%以上。另外,中间层22的氮的含量优选小于50原子%、更优选为45原子%以下。另一方面,中间层22的氧的含量优选为10原子%以上、更优选为15原子%以上。另外,中间层22的氧的含量优选为30原子%以下、更优选为25原子%以下。

[0126] 中间层22的硅的含量优选为35原子%以上、更优选为40原子%以上、进一步优选为45原子%以上。中间层22优选由含有硅、氮及氧的材料形成。需要说明的是,可以认为该情况下的含有硅、氮及氧的材料也包含含有稀有气体的材料。中间层22的硅、氮及氧的合计含量优选为95原子%以上、更优选为96原子%以上、进一步优选为98原子%以上。用中间层22的氮的含量[原子%]除以氧的含量[原子%]而得到的比率优选为1.0以上、更优选为1.1、进一步优选为1.2。用中间层22的氮的含量[原子%]除以氧的含量[原子%]而得到的比率优选小于5.0、更优选为4.8以下、进一步优选为4.5以下、更进一步优选为4.0以下。

[0127] 中间层22的膜厚相对于相移膜2的整体膜厚的比率优选为0.15以上、更优选为0.20以上、进一步优选为0.30以上。该中间层22的膜厚的上述比率小于0.15时,相移膜2受到ArF曝光光的重复照射时光学特性不易变化的相移膜2的区域相对于相移膜2的整体区域的比率变小,变得难以抑制相移膜2的透射率和相位差的变动。另外,在通过利用氟类气体的干法蚀刻对相移膜2形成图案的情况、和通过EB缺陷修正对黑缺陷进行了修正的情况下,成为下层21与上层23的中间的侧向蚀刻量的中间层22的区域相对于相移膜2的整体区域的比率变小,因此,对相移掩模的曝光转印时的转印精度造成的影响变大。

[0128] 另一方面,中间层22的膜厚相对于相移膜2的整体膜厚的比率优选为0.80以下、更优选为0.70以下、进一步优选为0.60以下。在该中间层22的膜厚的上述比率大于0.80的情况下,为了满足相移膜2整体所要求的给定的透射率和相位差的条件,下层21的膜厚的比率大幅减小。下层21与中间层22及上层23相比、折射率 $n$ 大、且消光系数 $k$ 也大,因此,在提高相移膜2的设计自由度的情况下,优选确保给定以上的膜厚的比率。

[0129] 优选上层23由含有硅和氧的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅及氧的材料形成。上层23除硅以外,还可以含有任意半金属元素。如果该半金属元素中含有选自硼、锆、铈及碲中的1种以上元素,则可以期待提高作为溅射靶使用的硅的导电性,因而优选。

[0130] 上层23除氧以外,还可以含有任意非金属元素。该情况的非金属元素包含狭义的非金属元素(氮、碳、氧、磷、硫、硒)、卤素及稀有气体。优选含有该非金属元素中的选自碳、氟及氢中的1种以上元素。上层23与下层21同样,也可以含有稀有气体。

[0131] 要求上层23为受到ArF曝光光的重复照射时与中间层22及下层21相比光学特性更不易变化的稳定的内部结构。另外,要求上层23具有抑制大气中的氧从中间层22的表面侵入内部的功能。因此,优选上层23氧的含量比下层21及中间层22多。这是因为Si-O键的结构稳定性比Si-N键高。另外,在上层23中大量存在Si-Si键、未与其它原子键合的Si时,该Si与氧键合,光学特性大幅变化,因而不优选。

[0132] 另外,出于上述的理由,上层23的氧的含量优选为50原子%以上、更优选为55原

子%以上、进一步优选为60原子%以上。另外,上层23的氧的含量优选为66原子%以下。想要在上层23中以多于SiO<sub>2</sub>的混合比的方式含有氧时,难以将上层23制成非晶、微晶结构,而且上层23的表面粗糙度大幅恶化。另一方面,上层23的氮的含量优选为10原子%以下、更优选为5原子%以下,进一步优选不积极地含有氮(进行利用X射线光电子分光分析等的组成分析时为检测下限值以下)。上层23的氮的含量多时,受到ArF曝光光的重复照射时光学特性变得容易变化,保护中间层22不受大气中的氧侵害的功能也降低。

[0133] 上层23的硅的含量优选为33原子%以上、更优选为35原子%以上、进一步优选为40原子%以上。上层23优选由含有硅及氧的材料形成。需要说明的是,可以认为该情况下的含有硅及氧的材料也包含含有稀有气体的材料。上层23的硅及氧的合计含量优选为95原子%以上、更优选为96原子%以上、进一步优选为98原子%以上。

[0134] 上层23的膜厚相对于相移膜2的整体膜厚的比率优选为0.10以下、更优选为0.08以下、进一步优选为0.06以下。该上层23的膜厚的比率大于0.10时,对相移膜2的整体的光学特性带来的影响变大,相移膜2的整体膜厚变厚。另外,在通过利用氟类气体的干法蚀刻对相移膜2形成图案的情况、通过EB缺陷修正对黑缺陷进行了修正的情况下,上层23的部分的高度差对相移掩模的曝光转印时的转印精度带来的影响变大。

[0135] 另一方面,上层23的膜厚相对于相移膜2的整体膜厚的比率优选为0.01以上、更优选为0.02以上。该上层23的膜厚的比率小于0.01时,难以发挥抑制大气中的氧从中间层22的表面侵入内部的功能。

[0136] 优选下层21的膜厚比中间层22及上层23厚,中间层22的膜厚比上层23厚。这样的构成的相移膜2的透射率和相位差的设计自由度高。

[0137] 基于通过蚀刻形成图案时的图案边缘粗糙度变得良好等理由,下层21、中间层22及上层23最优选为非晶结构。在下层21、中间层22及上层23为难以设为非晶结构的组成的情况下,优选为非晶结构与微晶结构混合存在的状态。

[0138] 下层21的折射率n优选为2.5以上、更优选为2.55以上。另外,下层21的消光系数k优选为0.35以上、更优选为0.40以上。另一方面,下层21的折射率n优选为3.0以下、更优选为2.8以下。另外,下层21的消光系数k优选为0.5以下、更优选为0.45以下。

[0139] 中间层22的折射率n优选为1.9以上、更优选为2.0以上。另外,中间层22的消光系数k优选为0.1以上、更优选为0.15以上。另一方面,中间层22的折射率n优选为2.45以下、更优选为2.4以下。另外,中间层22的消光系数k优选为0.3以下、更优选为0.25以下。

[0140] 上层23的折射率n优选为1.5以上、更优选为1.55以上。另外,上层23的消光系数k优选为0.15以下、更优选为0.1以下。另一方面,上层23的折射率n优选为1.8以下、更优选为1.7以下。另外,上层23的消光系数k优选为0以上。

[0141] 薄膜的折射率n及消光系数k并非仅由该薄膜的组成决定。该薄膜的膜密度及结晶状态等也是影响折射率n及消光系数k的要素。因此,调整通过反应性溅射来成膜薄膜时的诸条件,以使薄膜达到期望的折射率n及消光系数k进行成膜。使薄膜达到期望的折射率n及消光系数k的范围的成膜条件不仅限于在通过反应性溅射成膜为薄膜时对稀有气体和反应性气体的混合气体的比率进行调整。上述成膜条件还涉及到通过反应性溅射成膜为薄膜时的成膜室内的压力、对靶施加的功率、靶与透光性基板1之间的距离等位置关系等多方面。另外,这些成膜条件是成膜装置中固有的条件,是以使形成的薄膜达到期望的折射率n及消

光系数k的方式经适当调整而成的。

[0142] 下层21、中间层22及上层23可通过溅射而形成,可以应用DC溅射、RF溅射及离子束溅射等中的任意溅射。在使用导电性低的靶(硅靶、不含半金属元素或半金属元素的含量少的硅化合物靶等)的情况下,优选应用RF溅射、离子束溅射,但考虑到成膜速率,更优选应用RF溅射。

[0143] 相移膜2的膜应力大时,存在由掩模坯料制造相移掩模时形成于相移膜2的转印图案的位置偏移变大的问题。相移膜2的膜应力优选为275MPa以下、更优选为165MPa以下、进一步优选为110MPa以下。通过上述的溅射形成的相移膜2具有比较大的膜应力。因此,优选对通过溅射形成的相移膜2进行加热处理、利用闪光灯等的光照射处理等,降低相移膜2的膜应力。

[0144] 在掩模坯料100中,优选在相移膜2上具备遮光膜3。一般而言,对于相移掩模200(参照图2(f))而言,要求欲形成转印图案的区域(转印图案形成区域)的外周区域确保给定值以上的光密度(OD),以使得在使用曝光装置曝光转印至半导体晶片上的抗蚀膜时抗蚀膜不会受到由透过外周区域的曝光光带来的影响。对于相移掩模200的外周区域而言,也至少要求光密度大于2.0。

[0145] 如上所述,相移膜2具有使曝光光以给定的透射率透过的功能,仅通过相移膜2难以确保上述的光密度。因此,期望在制造掩模坯料100的阶段预先在相移膜2上层叠遮光膜3,以确保不足的光密度。通过设为这样的掩模坯料100的构成,如果在制造相移掩模200的过程中将使用相移效果的区域(基本上为转印图案形成区域)的遮光膜3除去,则可以制造在外周区域确保了上述的光密度的相移掩模200。需要说明的是,对于掩模坯料100而言,相移膜2与遮光膜3的层叠结构中的光密度优选为2.5以上、更优选为2.8以上。另外,为了遮光膜3的薄膜化,相移膜2与遮光膜3的层叠结构中的光密度优选为4.0以下。

[0146] 遮光膜3可以应用单层结构及2层以上的层叠结构中的任意结构。另外,单层结构的遮光膜3及2层以上的层叠结构的遮光膜3的各层既可以为在膜或层的厚度方向上大致相同的组成的构成,也可以为在层的厚度方向上具有组成梯度的构成。

[0147] 在遮光膜3与相移膜2之间不夹隔其它膜的情况下,需要采用对在相移膜2形成图案时使用的蚀刻气体具有充分的蚀刻选择性的材料。该情况下,遮光膜3优选由含有铬的材料形成。作为形成该遮光膜3的含有铬的材料,除铬金属以外,可列举在铬中含有选自氧、氮、碳、硼及氟中的一种以上元素的材料。

[0148] 一般而言,利用氯类气体与氧气的混合气体对铬类材料进行蚀刻,但铬金属相对于该蚀刻气体的蚀刻速率不太高。考虑到提高相对于基于氯类气体与氧气的混合气体的蚀刻气体的蚀刻速率的方面,作为形成遮光膜3的材料,优选使用在铬中含有选自氧、氮、碳、硼及氟中的一种以上元素的材料。另外,也可以使形成遮光膜3的含有铬的材料中含有钼及锡中的一种以上元素。通过含有钼、铟及锡中的一种以上元素,可以进一步提高相对于氯类气体与氧气的混合气体的蚀刻速率。

[0149] 另一方面,对于掩模坯料100,在设为在遮光膜3与相移膜2之间夹隔有其它膜的构成的情况下,优选为由上述的含有铬的材料形成上述其它膜(蚀刻终止兼蚀刻掩模膜)、由含有硅的材料形成遮光膜3的构成。利用氯类气体与氧气的混合气体对含有铬的材料进行蚀刻,但由有机类材料形成的抗蚀膜容易被该混合气体蚀刻。通常利用氟类气体、氯类气

体对含有硅的材料进行蚀刻。这些蚀刻气体基本上不含氧,因此,与通过氯类气体与氧气的混合气体进行蚀刻的情况相比,可以减小由有机类材料形成的抗蚀膜的减膜量。因此,可以减小抗蚀膜的膜厚。

[0150] 用于形成遮光膜3的含有硅的材料中可以含有过渡金属,也可以含有除过渡金属以外的金属元素。这是因为,在由该掩模坯料100制作相移掩模200的情况下,由遮光膜3形成的图案基本上是在外周区域的遮光带图案,与转印图案形成区域相比,照射ArF曝光光的累积量少、或该遮光膜3残留于微细图案的情况较少,即使ArF耐光性低,也不易产生实质性问题。另外,如果在遮光膜3中含有过渡金属,则与不含过渡金属的情况相比,遮光性能大幅提高,可以实现遮光膜3的厚度的减薄。作为遮光膜3中所含的过渡金属,可列举钼(Mo)、钽(Ta)、钨(W)、钛(Ti)、铬(Cr)、铪(Hf)、镍(Ni)、钒(V)、锆(Zr)、钌(Ru)、铑(Rh)、铌(Nb)、钯(Pd)等中的任意一种金属或这些金属的合金。

[0151] 另一方面,作为形成遮光膜3的含有硅的材料,可以应用含有硅及氮的材料、或在含有硅及氮的材料中含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素的材料。

[0152] 更优选设为下述构成:在上述的具备层叠于相移膜2的遮光膜3的掩模坯料100中,在遮光膜3上进一步层叠有硬掩模膜4,该硬掩模膜4由对于在对遮光膜3进行蚀刻时所使用的蚀刻气体具有蚀刻选择性的材料形成。遮光膜3必须具有确保给定的光密度的功能,因此,对于减薄其厚度存在限制。硬掩模膜4只要具有能够在直到在其正下方的遮光膜3上形成图案的干法蚀刻结束为止期间作为蚀刻掩模发挥功能的膜厚即可,基本上不受光学上的限制。因此,硬掩模膜4的厚度与遮光膜3的厚度相比,可以大幅减薄。而且,对于有机类材料的抗蚀膜而言,在直到在该硬掩模膜4上形成图案的干法蚀刻结束为止的期间,具有仅作为蚀刻掩模发挥功能的膜的厚度即足够,因此,与以往相比,可以大幅减薄抗蚀膜的厚度。

[0153] 在遮光膜3由含有铬的材料形成的情况下,该硬掩模膜4优选上述的由含有硅的材料形成。需要说明的是,该情况下的硬掩模膜4存在与有机类材料的抗蚀膜的密合性低的倾向,因此,优选对硬掩模膜4的表面实施HMDS(Hexamethyldisilazane)处理,提高表面的密合性。需要说明的是,该情况下的硬掩模膜4更优选由SiO<sub>2</sub>、SiN、SiON等形成。另外,作为在遮光膜3由含有铬的材料形成的情况下的硬掩模膜4的材料,除上述材料以外,也可以采用含有钽的材料。作为该情况下的含有钽的材料,除钽金属以外,可列举在钽中含有选自氮、氧、硼及碳中的一种以上元素的材料等。作为该材料,可列举例如:Ta、TaN、TaON、TaBN、TaBON、TaCN、TaCON、TaBCN、TaBOCN等。另一方面,在遮光膜3由含有硅的材料形成的情况下,优选该硬掩模膜4由上述的含有铬的材料形成。

[0154] 在掩模坯料100中,优选与上述硬掩模膜4的表面相接地以100nm以下的膜厚形成有利用有机类材料的抗蚀膜。在与DRAM hp32nm代对应的微细图案的情况下,有时会在要形成于硬掩模膜4的转印图案(相移图案)中设置线宽为40nm的SRAF(Sub-Resolution Assist Feature)。然而,即使在该情况下,抗蚀图案的剖面长宽比也可以低至1:2.5,因此,可以在抗蚀膜的显影时、冲洗时等抑制抗蚀图案损坏、脱离。需要说明的是,抗蚀膜的膜厚更优选为80nm以下。

[0155] 图2中示出由本发明的实施方式的掩模坯料100制造相移掩模200的工序的剖面示意图。

[0156] 本发明的相移掩模200的特征在于,其在透光性基板1上具备形成有转印图案的相

移膜2,相移膜2(相移图案2a)包含从透光性基板1侧起依次层叠有下层21、中间层22及上层23的结构,下层21由含有硅和氮的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅及氮的材料形成,中间层22由含有硅、氮及氧的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅、氮及氧的材料形成,上层23由含有硅和氧的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅及氧的材料形成,下层21的氮的含量比中间层22及上述上层23多,上层23的氧的含量比中间层22及下层21多,中间层22的膜厚相对于相移膜2的整体膜厚的比率为0.15以上,上层23的膜厚相对于相移膜2的整体膜厚的比率为0.10以下。

[0157] 该相移掩模200具有与掩模坯料100同样的技术特征。对于与相移掩模200中的透光性基板1、相移膜2及遮光膜3相关的事项,如参照图1所说明的那样。这样的相移掩模200可以抑制受到ArF曝光光的重复照射时发生的相移膜2(相移图案2a)的透射率和相位差的变动。另外,可以减小在相移膜2(相移图案2a)的图案的侧壁产生的高度差。此外,在对相移膜2(相移图案2a)的图案进行EB缺陷修正时,可以减小在EB缺陷修正后的相移膜2(相移图案2a)的图案的侧壁产生的高度差。

[0158] 以下,按照图2中示出的制造工序,对相移掩模200的制造方法的一例进行说明。需要说明的是,在该例中,在遮光膜3中应用含有铬的材料,在硬掩模膜4中应用含有硅的材料。

[0159] 首先,通过旋涂法与掩模坯料100中的硬掩模膜4相接地形成了抗蚀膜。接下来,对抗蚀膜曝光描绘作为要形成于相移膜2的转印图案(相移图案)的第1图案,进一步进行显影处理等给定的处理,形成了具有相移图案的第1抗蚀图案5a(参照图2(a))。接着,将第1抗蚀图案5a作为掩模,进行使用了氟类气体的干法蚀刻,在硬掩模膜4形成了第1图案(硬掩模图案4a)(参照图2(b))。

[0160] 接下来,将第1抗蚀图案5a除去,然后将硬掩模图案4a作为掩模,进行使用了氯类气体与氧气的混合气体的干法蚀刻,在遮光膜3形成第1图案(遮光图案3a)(参照图2(c))。接着,将遮光图案3a作为掩模,进行使用了氟类气体的干法蚀刻,在相移膜2形成第1图案(相移图案2a),并同时删除硬掩模图案4a(参照图2(d))。

[0161] 接下来,通过旋涂法在掩模坯料100上形成抗蚀膜。接下来,对抗蚀膜曝光描绘作为要形成于遮光膜3的图案(遮光图案)的第2图案,进一步进行显影处理等给定的处理,形成了具有遮光图案的第2抗蚀图案6b。接着,将第2抗蚀图案6b作为掩模,进行使用了氯类气体与氧气的混合气体的干法蚀刻,在遮光膜3上形成了第2图案(遮光图案3b)(参照图2(e))。进一步,将第2抗蚀图案6b除去,经过清洗等给定的处理,得到了相移掩模200(参照图2(f))。

[0162] 作为上述的干法蚀刻中使用的氯类气体,只要含有Cl则没有特别限制。作为氯类气体,可列举例如:Cl<sub>2</sub>、SiCl<sub>2</sub>、CHCl<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CCl<sub>4</sub>、BCl<sub>3</sub>等。另外,作为在上述的干法蚀刻中使用的氟类气体,只要含有F则没有特别限制。可列举例如:CHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、SF<sub>6</sub>等。特别是不含C的氟类气体,由于对于玻璃材料的透光性基板1的蚀刻速率比较低,因此,可以进一步减小对透光性基板1的损伤。

[0163] 此外,本发明的半导体器件的制造方法的特征在于,利用使用上述的掩模坯料100制造的相移掩模200,将图案曝光转印至半导体基板上的抗蚀膜。本发明的掩模坯料100及

使用该掩模坯料100制造的相移掩模200具有如上所述的效果,因此,在将ArF准分子激光作为曝光光的曝光装置的掩模台上设置相移掩模200、并将相移图案2a曝光转印至半导体基板上的抗蚀膜时,也可以以充分满足设计规格的精度将图案转印至半导体基板上的抗蚀膜。

[0164] 另一方面,作为与本发明相关的另一实施方式,可举出以下构成的掩模坯料。即,另一实施方式的掩模坯料的特征在于:在透光性基板上具备相移膜,相移膜包含从透光性基板侧起依次层叠有下层及上层的结构,下层由含有硅、氮及氧的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅、氮及氧的材料形成,上层由含有硅和氧的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅及氧的材料形成,下层的氮的含量比上层多,上层的氧的含量比下层多,下层的氮的含量为30原子%以上、氧的含量为10原子%以上,上层的膜厚相对于相移膜的整体膜厚的比率为0.10以下。

[0165] 在对于ArF曝光光的透射率比较高、例如透射率为20%以上的相移膜的情况下,该另一实施方式的掩模坯料是特别适宜的构成。将该另一实施方式的相移膜的下层设为与上述的本发明的实施方式的相移膜的中间层同样的构成。然而,该另一实施方式中的下层的膜厚相对于相移膜的整体膜厚的比率优选为0.90以上、更优选为0.95以上。另外,该另一实施方式的下层的膜厚的比率优选为0.99以下、更优选为0.97以下。需要说明的是,对于与该另一实施方式的掩模坯料相关的其它事项,与上述的本发明的实施方式的掩模坯料同样。

[0166] 该另一实施方式的掩模坯料的相移膜的下层由氮氧化硅类材料形成,与氮化硅类材料相比,受到ArF曝光光的重复照射时光学特性不易变化。另外,氮氧化硅类材料的下层具有对于利用氟类气体的干法蚀刻的蚀刻速率比氮化硅类材料的薄膜慢、比氧化硅类材料的上层快这样的中间特性。此外,氮氧化硅类材料的下层具有EB缺陷修正时的修正速率比氮化硅类材料的薄膜慢、比氧化硅类材料的上层快这样的中间特性。通过制成具备这样的相移膜的掩模坯料,可以抑制受到ArF曝光光的重复照射时发生的相移膜的透射率和相位差的变动。另外,对相移膜进行利用氟类气体的干法蚀刻而形成图案时,可以减小在相移膜的图案的侧壁产生的高度差。此外,在对由该掩模坯料制造的相移掩模的相移膜的图案进行EB缺陷修正时,可以减小在EB缺陷修正后的相移膜的图案的侧壁产生的高度差。

[0167] 另外,还可列举具备与上述的另一实施方式的掩模坯料同样的特征的另一实施方式的相移掩模。即,另一实施方式的相移掩模的特征在于,在透光性基板上具备形成有转印图案的相移膜,相移膜包含从透光性基板侧起依次层叠有下层及上层的结构,下层由含有硅、氮及氧的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅、氮及氧的材料形成,上层由含有硅和氧的材料形成,或者由含有选自半金属元素及非金属元素中的1种以上元素、硅及氧的材料形成,下层的氮的含量比上层多,上层的氧的含量比下层多,下层的氮的含量为30原子%以上、氧的含量为10原子%以上,上层的膜厚相对于相移膜的整体膜厚的比率为0.10以下。

[0168] 与上述的另一实施方式的掩模坯料的情况同样,该另一实施方式的相移掩模可以抑制受到ArF曝光光的重复照射时发生的相移膜的透射率和相位差的变动。另外,在对相移膜进行利用氟类气体的干法蚀刻而形成图案时,可以减小在相移膜的图案的侧壁产生的高度差。此外,在对由该另一实施方式的掩模坯料制造的另一实施方式的相移掩模中的相移膜的图案进行EB缺陷修正时,可以减小在EB缺陷修正后的相移膜的图案的侧壁产生的高度

差。另外,在将ArF准分子激光作为曝光光的曝光装置的掩模台上设置该另一实施方式的相移掩模并将相移图案曝光转印至半导体基板上的抗蚀膜时,也可以以充分满足设计规格的精度将图案转印至半导体基板上的抗蚀膜。

[0169] 实施例

[0170] 以下,利用几个实施例对本发明的实施方式更具体地进行说明。

[0171] (实施例1)

[0172] [掩模坯料的制造]

[0173] 分别准备了主表面的尺寸为约152mm×约152mm、厚度为约6.25mm的由合成石英玻璃制成的透光性基板1。将该透光性基板1的端面及主表面研磨至给定的表面粗糙度,然后实施了给定的清洗处理及干燥处理。

[0174] 接下来,按照以下的顺序形成在透光性基板1上层叠有下层21、中间层22及上层23的3层结构的相移膜2。首先,在透光性基板1上以51nm的厚度形成了含有硅及氮的下层21(SiN层Si:N=49.5原子%:50.5原子%)。在单片式RF溅射装置内设置透光性基板1,使用硅(Si)靶,将氪(Kr)、氦(He)及氮(N<sub>2</sub>)的混合气体作为溅射气体,通过利用RF电源的反应性溅射(RF溅射)形成了下层21。

[0175] 接下来,在下层21上以11.6nm的厚度形成了含有硅、氮及氧的中间层22(SiON层Si:O:N=41.9原子%:24.5原子%:33.6原子%)。在单片式RF溅射装置内设置形成有下层21的透光性基板1,使用硅(Si)靶,将氪(Kr)、氦(He)、氧(O<sub>2</sub>)、及氮(N<sub>2</sub>)的混合气体作为溅射气体,通过利用RF电源的反应性溅射(RF溅射)形成了中间层22。

[0176] 接下来,在中间层22上以4.1nm的厚度形成了含有硅及氧的上层23(SiO层Si:O=35.0原子%:65.0原子%)。在单片式RF溅射装置内设置形成有下层21及中间层22的透光性基板1,使用二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)靶,将氩(Ar)气作为溅射气体,通过利用RF电源的反应性溅射(RF溅射)形成了上层23。需要说明的是,下层21、中间层22、及上层23的组成是通过利用X射线光电子能谱分析(XPS)的测定而得到的结果。以下,关于其它膜、层也同样。

[0177] 接下来,对形成有该相移膜2的透光性基板1进行了用于降低相移膜2的膜应力的加热处理。对于加热处理后的相移膜2,利用相移量测定装置(Laser tech公司制MPM-193)测定了ArF准分子激光的光的波长(约193nm)下的透射率及相位差。其结果,该相移膜2的透射率为19.17%、相位差为180.50度(°)。进一步,使用光谱椭偏仪(J.A.Woollam公司制M-2000D)测定了该相移膜2的光学特性。其结果,下层21的折射率n为2.63、消光系数k为0.43,中间层22的折射率n为2.24、消光系数k为0.13,上层23的折射率n为1.56、消光系数k为0.00。

[0178] 接下来,在与上述实施例1的相移膜2相同的成膜条件下在其它透光性基板的主表面上形成其它相移膜,进一步在相同条件下进行了加热处理。对于该加热处理后的其它透光性基板和相移膜,以累积照射量20kJ/cm<sup>2</sup>进行了间歇照射ArF准分子激光的处理。对于该间歇照射的处理后的相移膜,利用相同的相移量测定装置测定了ArF准分子激光的光的波长(约193nm)下的透射率及相位差。其结果,该相移膜的透射率为20.07%、相位差为179.85度(°)。该间歇照射的处理前后的相移膜的透射率的变化量为+0.9%,相位差的变化量为-0.65度(°),可以充分地抑制透射率及相位差中的任意者的变化量。

[0179] 接下来,以56nm的厚度与相移膜2的表面相接地形成了含有CrOC的遮光膜3。在单

片式DC溅射装置内设置形成有加热处理后的相移膜2的透光性基板1,使用铬(Cr)靶,将氩(Ar)、二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、及氦(He)的混合气体(流量比Ar:CO<sub>2</sub>:He=18:33:28,压力=0.15Pa)作为溅射气体,将DC电源的功率设为1.8kW,通过反应性溅射(DC溅射)形成了遮光膜3。

[0180] 进而,以5nm的厚度在遮光膜3上形成了含有硅及氧的硬掩模膜4。在单片式RF溅射装置内设置层叠有相移膜2及遮光膜3的透光性基板1,使用二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)靶,将氩气(Ar)(压力=0.03Pa)作为溅射气体,将RF电源的功率设为1.5kW,通过RF溅射形成了硬掩模膜4。通过以上的顺序制造了掩模坯料100,其具备在透光性基板1上层叠有相移膜2、遮光膜3及硬掩模膜4的结构。

[0181] [相移掩模的制造]

[0182] 接下来,使用该实施例1的掩模坯料100,按照以下的顺序制造了实施例1的相移掩模200。首先,对硬掩模膜4的表面实施HMDS处理。接着,通过旋涂法与硬掩模膜4的表面相接地以膜厚80nm形成了由电子束描绘用化学增幅型抗蚀剂形成的抗蚀膜。接下来,对该抗蚀膜电子束描绘作为要形成于相移膜2的相移图案的第1图案,进一步进行给定的显影处理及清洗处理,形成了具有第1图案的第1抗蚀图案5a(参照图2(a))。需要说明的是,此时,为了在相移膜2中形成黑缺陷,对于进行了电子束描绘的第1抗蚀图案5a,除了本来要形成的转印图案以外,还预先加入了程序缺陷。

[0183] 接下来,将第1抗蚀图案5a作为掩模,进行使用了CF<sub>4</sub>气体的干法蚀刻,在硬掩模膜4上形成了第1图案(硬掩模图案4a)(参照图2(b))。

[0184] 接下来,将第1抗蚀图案5a除去。接着,将硬掩模图案4a作为掩模,进行使用了氯与氧的混合气体(气体流量比Cl<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=4:1)的干法蚀刻,在遮光膜3形成了第1图案(遮光图案3a)(参照图2(c))。

[0185] 接下来,将遮光图案3a作为掩模,进行使用了氟类气体(SF<sub>6</sub>与He的混合气体)的干法蚀刻,在相移膜2形成了第1图案(相移图案2a),并同时除去了硬掩模图案4a(参照图2(d))。

[0186] 接下来,通过旋涂法在遮光图案3a上以膜厚150nm形成了由电子束描绘用化学增幅型抗蚀剂形成的抗蚀膜。接下来,对抗蚀膜曝光描绘作为要形成于遮光膜3的图案(遮光图案)的第2图案,进一步进行显影处理等给定的处理,形成了具有遮光图案的第2抗蚀图案6b。接着,将第2抗蚀图案6b作为掩模,进行使用了氯与氧的混合气体(气体流量比Cl<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=4:1)的干法蚀刻,在遮光膜3形成了第2图案(遮光图案3b)(参照图2(e))。进一步,将第2抗蚀图案6b除去,经过清洗处理而得到了相移掩模200(参照图2(f))。

[0187] 通过掩模检查装置对所制造的实施例1的相移掩模200进行了掩模图案的检查。其结果,在配置有程序缺陷的部位的相移图案2a确认到了黑缺陷的存在。通过EB缺陷修正将该黑缺陷除去。

[0188] 另一方面,按照同样的顺序另行制造实施例1的相移掩模200,通过EB缺陷修正将黑缺陷(程序缺陷)除去。用截面TEM(Transmission Electron Microscope)对除去了黑缺陷后的相移掩模200的相移图案2a进行了观察。其结果,除去了黑缺陷的位置的相移图案2a通过设为下层21、中间层22及上层23的层叠结构,大幅减小了侧壁形状的高度差。进而,用截面TEM对除去了黑缺陷的位置以外的相移图案2a进行了观察。其结果,相移图案2a通过设为下层21、中间层22及上层23的层叠结构,侧壁形状的高度差大幅减小。

[0189] 对于所制造的实施例1的半色调型的相移掩模200的相移图案2a,用累积照射量 $20\text{kJ}/\text{cm}^2$ 进行了间歇照射ArF准分子激光的处理。接下来,对于利用ArF准分子激光的累积照射处理后的实施例1的相移掩模200,使用AIMS193(Carl Zeiss公司制)进行了利用波长193nm的曝光光曝光转印至半导体基板上的抗蚀膜时的转印图像的模拟。验证了该模拟的曝光转印图像,结果充分满足了设计规格。根据该结果可知,利用ArF准分子激光的累积照射处理后的实施例1的相移掩模200设置于曝光装置的掩模台、并曝光转印至半导体基板上的抗蚀膜的情况下,最终可以以高精度在半导体基板上形成电路图案。

[0190] (实施例2)

[0191] [掩模坯料的制造]

[0192] 实施例2的掩模坯料100除相移膜2以外,按照与实施例1同样的顺序而制造。具体而言,按照与实施例1同样的顺序以40.6nm的厚度在透光性基板1上形成了含有硅及氮的下层21(SiN层Si:N=48.5原子%:51.5原子%)。接下来,以24.6nm的厚度在下层21上形成了含有硅、氮及氧的中间层22(SiON层Si:O:N=41.9原子%:24.5原子%:33.6原子%)。接下来,以4.3nm的厚度在中间层22上形成了含有硅及氧的上层23(SiO层Si:O=35.0原子%:65.0原子%)。

[0193] 在与实施例1同样的处理条件下,对该实施例2的相移膜2也进行加热处理。使用与实施例1相同的相移量测定装置,测定了该相移膜2对于波长193nm的光的透射率和相位差。其结果,该相移膜2的透射率为28.07%、相位差为178.86度(°)。使用与实施例1相同的光谱椭偏仪,测定了该实施例2的相移膜2的光学特性。其结果,下层21的折射率n为2.58、消光系数k为0.35,中间层22的折射率n为2.24、消光系数k为0.13,上层23的折射率n为1.56、消光系数k为0.00。

[0194] 与实施例1同样地在与实施例2的相移膜2相同的成膜条件下在其它透光性基板的主表面上形成其它相移膜,进一步在相同条件下进行了加热处理。对于该加热处理后的其它透光性基板和相移膜,以累积照射量 $20\text{kJ}/\text{cm}^2$ 进行了间歇照射ArF准分子激光的处理。通过相同的相移量测定装置,对该间歇照射的处理后的相移膜测定了ArF准分子激光的光的波长(约193nm)下的透射率及相位差。其结果,该相移膜的透射率为28.59%、相位差为177.93度(°)。该间歇照射的处理前后的相移膜的透射率的变化量为+0.52%,相位差的变化量为-0.93度(°),可以充分地抑制透射率及相位差中的任意者的变化量。

[0195] 按照以上的顺序,制造了在透光性基板1上层叠有相移膜2、遮光膜3及硬掩模膜4的结构的实施例2的掩模坯料100,上述相移膜2由下层21、中间层22及上层23构成。

[0196] [相移掩模的制造]

[0197] 接下来,使用该实施例2的掩模坯料100,按照与实施例1同样的顺序制造了实施例2的相移掩模200。通过掩模检查装置对制造的实施例2的相移掩模200进行了掩模图案的检查。其结果,在配置有程序缺陷的位置的相移图案2a确认到黑缺陷的存在。通过EB缺陷修正将该黑缺陷除去。

[0198] 另一方面,按照与实施例1同样的顺序另行制造实施例2的相移掩模200,通过EB缺陷修正将黑缺陷(程序缺陷)除去。通过截面TEM(Transmission Electron Microscope)对除去了黑缺陷后的相移掩模200的相移图案2a进行了观察。其结果,通过将除去了黑缺陷的位置的相移图案2a设为下层21、中间层22及上层23的层叠结构,侧壁形状的高度差大幅减

小。进而,通过截面TEM对除去了黑缺陷的位置以外的相移图案2a进行了观察。其结果,通过将相移图案2a设为下层21、中间层22及上层23的层叠结构,侧壁形状的高度差大幅减小。

[0199] 对于所制造的实施例2的半色调型的相移掩模200的相移图案2a,以累积照射量 $20\text{kJ}/\text{cm}^2$ 进行了间歇照射ArF准分子激光的处理。接下来,对于利用ArF准分子激光的累积照射处理后的实施例2的相移掩模200,使用AIMS193(Carl Zeiss公司制)进行了利用波长193nm的曝光光转印至半导体基板上的抗蚀膜时的转印图像的模拟。验证了该模拟的曝光转印图像,结果充分满足了设计规格。根据该结果可以认为,在将利用ArF准分子激光的累积照射处理后的实施例2的相移掩模200设置于曝光装置的掩模台、并曝光转印至半导体基板上的抗蚀膜的情况下,最终也可以以高精度在半导体基板上形成电路图案。

[0200] (比较例1)

[0201] [掩模坯料的制造]

[0202] 除了相移膜以外,按照与实施例1同样的顺序制造了比较例1的掩模坯料。具体而言,以61.3nm的厚度在透光性基板上形成了含有硅及氮的单层结构的相移膜(SiN膜Si:N=48.5原子%:51.5原子%)。在单片式RF溅射装置内设置透光性基板,使用硅(Si)靶,将氪(Kr)、氦(He)及氮(N<sub>2</sub>)的混合气体作为溅射气体,通过利用RF电源的反应性溅射(RF溅射)形成了该相移膜。

[0203] 在与实施例1同样的处理条件下,对该比较例1的相移膜也进行了加热处理。使用与实施例1相同的相移量测定装置,测定了相移膜对于波长193nm的光的透射率和相位差。其结果,该相移膜的透射率为18.56%、相位差为177.28度(°)。使用与实施例1相同的光谱椭偏仪,测定了该比较例1的相移膜的光学特性,其结果,折射率n为2.60、消光系数k为0.36。

[0204] 与实施例1同样地在其它透光性基板的主表面上以与比较例1的相移膜相同的成膜条件形成其它相移膜,进一步在相同条件下进行了加热处理。对于该加热处理后的其它透光性基板和相移膜,以累积照射量 $20\text{kJ}/\text{cm}^2$ 进行了间歇照射ArF准分子激光的处理。通过相同的相移量测定装置,对该间歇照射的处理后的相移膜测定了ArF准分子激光的光的波长(约193nm)下的透射率及相位差,其结果,该相移膜的透射率为20.05%、相位差为175.04度(°)。该间歇照射的处理前后的相移膜的透射率的变化量为+1.49%,相位差的变化量为-2.24度(°),也不能充分地抑制透射率及相位差中的任意者的变化量。

[0205] 按照以上的顺序制造了比较例1的掩模坯料,其具备在透光性基板上层叠有单层结构的相移膜、遮光膜及硬掩模膜的结构。

[0206] [相移掩模的制造]

[0207] 接下来,使用该比较例1的掩模坯料,按照与实施例1按照同样的顺序制造了比较例1的相移掩模。通过掩模检查装置对制造的比较例1的相移掩模进行了掩模图案的检查,结果在配置有程序缺陷的位置的相移图案确认到黑缺陷的存在。通过EB缺陷修正将该黑缺陷除去。

[0208] 另一方面,按照与实施例1同样的顺序,另行制造比较例1的相移掩模,通过EB缺陷修正将黑缺陷(程序缺陷)除去。通过截面TEM(Transmission Electron Microscope)对除去了黑缺陷后的相移掩模的相移图案进行观察。其结果,除去了黑缺陷的位置的相移图案成为良好的侧壁形状。进而,通过截面TEM(Transmission Electron Microscope)对除去了

黑缺陷的位置以外的相移图案2a进行了观察。其结果,相移图案成为良好的侧壁形状。

[0209] 对于制造的比较例1的半色调型的相移掩模的相移图案以累积照射量 $20\text{kJ}/\text{cm}^2$ 进行了间歇照射ArF准分子激光的处理。接下来,对于利用ArF准分子激光的累积照射处理后的比较例1的相移掩模,使用AIMS193(Carl Zeiss公司制)进行了利用波长193nm的曝光光曝光转印至半导体基板上的抗蚀膜时的转印图像的模拟。验证该模拟的曝光转印图像,结果在微细的图案部分不能满足设计规格。根据该结果可以说,将利用ArF准分子激光的累积照射处理后的比较例1的相移掩模设置于曝光装置的掩模台并曝光转印至半导体基板上的抗蚀膜时,最终难以以高精度在半导体基板上形成电路图案。

[0210] (比较例2)

[0211] [掩模坯料的制造]

[0212] 除相移膜以外,按照与实施例1同样的顺序制造了比较例2的掩模坯料。具体而言,以59.5nm的厚度在透光性基板上形成了含有硅及氮的相移膜的下层(SiN层Si:N=48.5原子%:51.5原子%)。在单片式RF溅射装置内设置透光性基板,使用硅(Si)靶,将氪(Kr)、氦(He)及氮( $\text{N}_2$ )的混合气体作为溅射气体,通过利用RF电源的反应性溅射(RF溅射)形成了该下层。接下来,以6.5nm的厚度在上述下层上形成了含有硅及氧的相移膜的上层( $\text{SiO}$ 层Si:O=35.0原子%:65.0原子%)。在单片式RF溅射装置内设置形成有下层的透光性基板,使用二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )靶,将氩(Ar)气作为溅射气体,通过利用RF电源的反应性溅射(RF溅射)形成了该上层。

[0213] 在与实施例1同样的处理条件下,对该比较例2的相移膜也进行了加热处理。接下来,使用与实施例1相同的相移量测定装置,测定了该相移膜对于波长193nm的光的透射率和相位差。其结果,该相移膜的透射率为20.34%、相位差为177.47度( $^\circ$ )。接下来,使用与实施例1相同的光谱椭偏仪,测定了该比较例2的相移膜的光学特性。其结果,下层的折射率n为2.60、消光系数k为0.36,上层的折射率n为1.56、消光系数k为0.00。

[0214] 与实施例1同样地在与比较例2的相移膜相同的成膜条件下在其它透光性基板的主表面上形成其它相移膜,进一步在相同条件下进行了加热处理。对于该加热处理后的其它透光性基板和相移膜,以累积照射量 $20\text{kJ}/\text{cm}^2$ 进行了间歇照射ArF准分子激光的处理。通过相同的相移量测定装置,对该间歇照射的处理后的相移膜测定了ArF准分子激光的光的波长(约193nm)下的透射率及相位差。其结果,该相移膜的透射率为21.59%、相位差为176.70度( $^\circ$ )。该间歇照射的处理前后的相移膜的透射率的变化量为+1.25%,相位差的变化量为-0.77度( $^\circ$ ),不能充分地抑制透射率的变化量。

[0215] 按照以上的顺序,制造了比较例2的掩模坯料,具备在透光性基板上层叠有具有下层和上层的相移膜、遮光膜及硬掩模膜的结构。

[0216] [相移掩模的制造]

[0217] 接下来,使用该比较例2的掩模坯料,按照与实施例1同样的顺序制造了比较例2的相移掩模。通过掩模检查装置对制造的比较例2的相移掩模进行了掩模图案的检查。其结果,在配置有程序缺陷的位置的相移图案确认到黑缺陷的存在。通过EB缺陷修正将该黑缺陷除去。

[0218] 另一方面,按照与实施例1同样的顺序,另行制造了比较例2的相移掩模,通过EB缺陷修正将黑缺陷(程序缺陷)除去。通过截面TEM(Transmission Electron Microscope)对

除去了黑缺陷后的相移掩模的相移图案进行了观察。其结果,由于除去了黑缺陷的位置的相移图案为SiN的下层与SiO<sub>2</sub>的上层的层叠结构,因此,侧壁形状的高度差大,没有成为良好的侧壁形状。进而,通过截面TEM对除去了黑缺陷的位置以外的相移图案进行了观察。其结果,由于相移图案为SiN的下层与SiO<sub>2</sub>的上层的层叠结构,因此,侧壁形状的高度差大,没有成为良好的侧壁形状。

[0219] 对于制造的比较例2的半色调型相移掩模的相移图案,以累积照射量20kJ/cm<sup>2</sup>进行了间歇照射ArF准分子激光的处理。接下来,对于利用ArF准分子激光的累积照射处理后的比较例2的相移掩模,使用AIMS193(Carl Zeiss公司制)进行了利用波长193nm的曝光光曝光转印至半导体基板上的抗蚀膜时的转印图像的模拟。验证了该模拟的曝光转印图像,结果在微细的图案的部分不能满足设计规格。根据该结果可以认为,在将利用ArF准分子激光的累积照射处理后的比较例2的相移掩模设置于曝光装置的掩模台、并曝光转印至半导体基板上的抗蚀膜的情况下,最终难以以高精度在半导体基板上形成电路图案。

[0220] 本申请以2018年3月26日提出申请的日本专利申请第2018-058004号的优先权作为基础,主张其利益,将其全部公开内容作为参考文献引入于此。

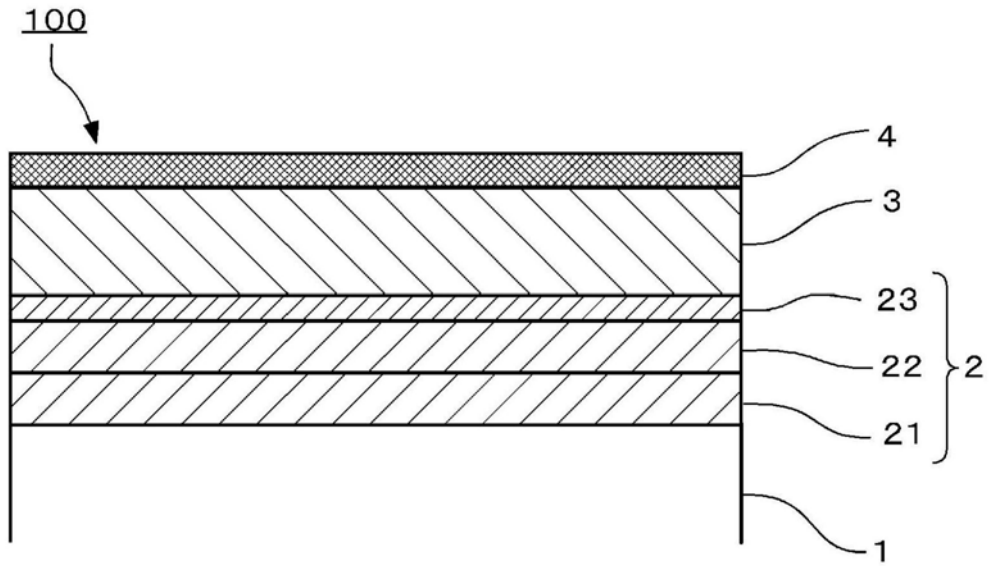


图1

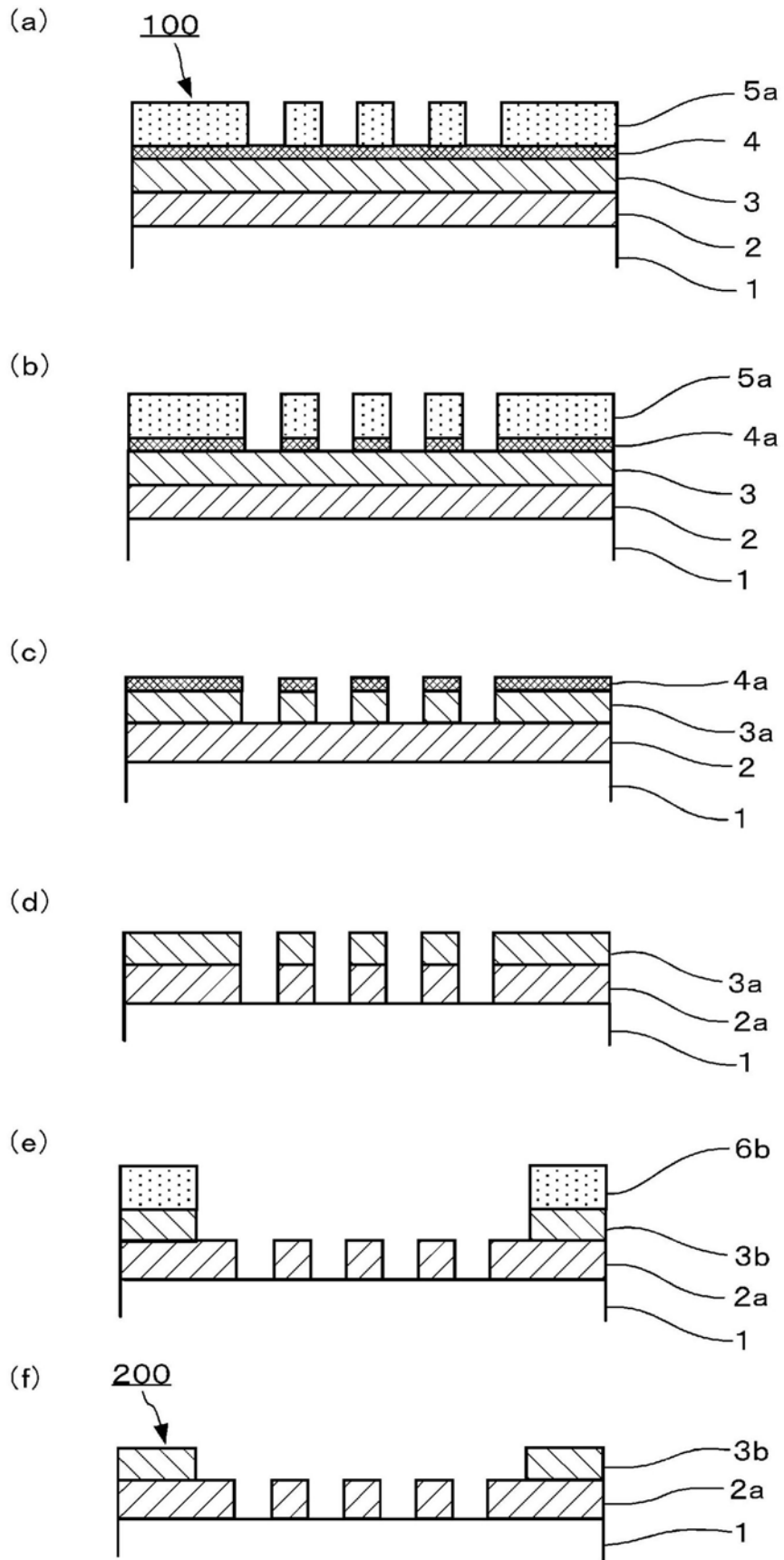


图2