

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94118145

※ 申請日期：94/06/02

※IPC 分類：G03F 1/00 1/08

一、發明名稱：(中文/英文)

遮罩毛胚、相位移遮罩之製造方法及模板之製造方法

MASK BLANK, PHASE SHIFT MASK MANUFACTURING METHOD AND TEMPLATE MANUFACTURING METHOD

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

HOYA 股份有限公司 / HOYA CORPORATION (HOYA 株式会社)

代表人：(中文/英文)

鈴木洋 / Hiroshi SUZUKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都新宿區中落合二丁目 7 番 5 號

7-5, Naka-Ochiai 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

三井英明 / Hideaki MITSUI (三ッ井英明)

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2004/06/02；2004-164956
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於：一種將利用相位移效果之超解析方法所使用之相位移遮罩製造用之遮罩毛胚及使用該遮罩毛胚之相位移遮罩之製造方法；以及成為在原有三次元形狀之狀態下而轉印奈米壓模法等所代表之要求之微細圖案之圖案轉印方法的母模之模板製造用之遮罩毛胚及模板之製造方法。

【先前技術】

例如，在相位移法所使用之相位移遮罩中，於電路圖案之轉印區域外圍部，設置有用以防止因步進器所造成之曝光時之曝光用光露出於轉印區域外之遮光帶或對位用之對準記號（例如，參考專利文獻 1）。該等遮光帶或對準記號係一般藉由在透光性基板或半透光性膜等之基層上，形成遮光膜，針對該遮光膜進行圖案蝕刻而形成。

此外，即使是在成為奈米壓模法等所代表之圖案轉印方法的母模之模板，也藉由相同方法而形成對準記號。

由於前述理由，而成為用以製造相位移遮罩或模板之素材的遮罩毛胚係以在透光性基板或半透光性膜等之基層上形成遮光膜之製品形態，由遮罩毛胚之廠商提供使用遮罩毛胚而製作光罩或模板之使用者。

[專利文獻 1] 日本專利第 3282207 號公報

【發明內容】

（發明所欲解決之問題）

然而，用以形成遮光帶或對準記號之遮光膜係利用作為在對於透光性基板或半透光性膜等之基層而使得相位移圖案等之三次元圖案進行蝕刻形成時之遮罩手段，故為了提高圖案形成之解析度，亦即，為了配合圖案電路之微細化或高精度化之要求，而認為極力進行薄膜化係屬有效，但因在所謂形成遮光帶或對準記號之性格上，要求作為既定光學濃度（通常 3 以上）或反射率、膜應力之遮光體之性能，故在使其本身之膜厚變薄上有著界限，結果亦在解析度之提升方面，有其限度。

本發明係考慮前述情況，其目的在於提供一種可以貢獻於電路圖案之微細化或高精度化之遮罩毛胚，以及使用該遮罩毛胚而製造相位移遮罩或模板之方法。

（解決問題之手段）

為了解決前述課題，申請專利範圍第 1 項發明之遮罩毛胚，係在依序經由下述步驟：在用以形成轉印用之三次元圖案之基層上，形成在蝕刻該基層時之發揮遮罩功能之極薄膜，在其上面形成在蝕刻該極薄膜時之發揮遮罩功能之阻抗劑膜，並形成阻抗劑圖案於前述阻抗劑膜之步驟；以前述阻抗劑圖案為遮罩，蝕刻前述極薄膜，以形成極薄膜圖案之步驟；及以前述極薄膜圖案為遮罩，蝕刻前述基層，以形成前述三次元圖案之步驟；而製造相位移遮罩或模板之狀態下，使用作為素材之遮罩毛胚，其特徵為，前述極薄膜之膜厚係設定成為用以使得前述極薄膜圖案作為遮罩而在前述基層形成三次元圖案所需要之最低限度之厚度。

申請專利範圍第2項之發明係如申請專利範圍第1項之遮罩毛胚，其中，前述極薄膜之膜厚係設定在5nm~40nm之範圍。

申請專利範圍第3項之發明係一種遮罩毛胚，其特徵為，在基層上形成相位移圖案來作為轉印用之三次元圖案後，在露出該相位移圖案之基層上，形成遮光膜。

申請專利範圍第4項之發明係一種相位移遮罩之製造方法，其係藉由使用如申請專利範圍第1或2項之遮罩毛胚來作為素材而製造相位移遮罩之方法，其特徵為，具備：在前述遮罩毛胚之前述阻抗劑膜上，形成阻抗劑圖案之步驟；以前述阻抗劑圖案為遮罩，蝕刻前述極薄膜而形成極薄膜圖案之步驟；以前述極薄膜圖案為遮罩，蝕刻前述基層，形成作為前述三次元圖案之相位移圖案之步驟；在完成前述相位移圖案之形成及至少阻抗劑層之除去之前述基層上，形成遮光膜之步驟；以及藉由使用阻抗劑針對該遮光膜進行選擇性蝕刻，而在必要部位，殘留遮光部，且露出前述相位移圖案之步驟。

申請專利範圍第5項之發明係如申請專利範圍第4項之相位移遮罩之製造方法，其中，在形成前述相位移圖案後，於除去前述極薄膜圖案後，在露出相位移圖案之前述基層上，形成前述遮光膜，藉由使用阻抗劑針對該遮光膜進行選擇性蝕刻，而在必要部位，殘留遮光部，且露出前述相位移圖案。

申請專利範圍第6項之發明係如申請專利範圍第4項之

相位移遮罩之製造方法，其中，在形成前述相位移圖案後，於不除去前述極薄膜圖案而仍然殘留之狀態下，在露出相位移圖案之前述基層上，形成前述遮光膜，藉由使用阻抗劑針對該遮光膜及極薄膜進行選擇性蝕刻，而在必要部位，殘留遮光部，且露出前述相位移圖案。

申請專利範圍第 7 項之發明係如申請專利範圍第 4 至 6 項中任一項之相位移遮罩之製造方法，其中，前述基層係由透光性基板或在透光性基板上層積由透光性或半透光性之膜所構成之移位層而組成者。

申請專利範圍第 8 項之發明係如申請專利範圍第 4 至 7 項中任一項之相位移遮罩之製造方法，其中，構成前述極薄膜之材料和構成用以形成前述相位移圖案之基層，於材料之基層蝕刻之乾式蝕刻選擇比係滿足 $(\text{基層之蝕刻速度})/(\text{極薄膜之蝕刻速度}) \geq 5$ 之關係式。此時，係以進行使用含氟氣體之氣體的乾式蝕刻為佳。

申請專利範圍第 9 項之發明係如申請專利範圍第 4 至 8 項中任一項之相位移遮罩之製造方法，其中，前述極薄膜係由至少含有 Cr 及 / 或 Ta 之材料所構成。

申請專利範圍第 10 項之發明係如申請專利範圍第 4 至 9 項中任一項之相位移遮罩之製造方法，其中，藉由濕式而進行前述遮光膜之選擇性蝕刻。

申請專利範圍第 11 項之發明係如申請專利範圍第 4 至 9 項中任一項之相位移遮罩之製造方法，其中，藉由乾式而進行前述遮光膜之選擇性蝕刻。此時，係以進行使用含氟

之氣體的乾式蝕刻為佳。

申請專利範圍第 12 項之發明係一種模板之製造方法，其係藉由使用如申請專利範圍第 1 或 2 項之遮罩毛胚來作為素材，而製造成為奈米壓模等圖案轉印法之母模的模板之方法，其特徵為，具備：在前述遮罩毛胚之前述阻抗劑膜上，形成阻抗劑圖案之步驟；以前述阻抗劑圖案為遮罩，蝕刻前述極薄膜而形成極薄膜圖案之步驟；以前述極薄膜圖案為遮罩，蝕刻前述基層，形成前述三次元圖案之步驟；在完成前述相位移圖案之形成及至少阻抗劑層之除去之前述基層上，形成對準記號形成用膜之步驟；以及藉由使用阻抗劑針對該對準記號形成用膜，進行選擇性蝕刻，而在形成三次元圖案部分以外之外圍部的任一處，殘留要求之對準記號，且露出前述三次元圖案之步驟。

(發明效果)

申請專利範圍第 1 項發明之遮罩毛胚係將層積在蝕刻基層時之發揮遮罩功能之基層上的極薄膜膜厚，設定成為用以藉由蝕刻而形成圖案所需要之最低限度之厚度，極薄膜之功能係特定於圖案形成用之加工遮罩手段，亦即，消除用以確保光學濃度之限制，特定於作為加工遮罩手段之功能，故可貢獻於形成在基層之三次元圖案之微細化/高精度化。在該狀態下，正如申請專利範圍第 2 項之發明，最好是設定極薄膜之膜厚在 5nm~40nm 之範圍。

申請專利範圍第 3 項發明之遮罩毛胚係在基層上形成相位移圖案後而重新在基層上形成遮光膜者，故可藉由針對

該遮光膜進行選擇性蝕刻，在必要部位，殘留遮光部，且露出相位移圖案，而製造相位移遮罩。

若藉由申請專利範圍第4項發明之相位移遮罩之製造方法，則藉由在極薄膜圖案作為遮罩而在基層形成相位移圖案後，重新在基層上形成遮光膜，並針對該遮光膜進行選擇性蝕刻，而在必要部位，殘留遮光部，且露出相位移圖案，另外設置在相位移圖案形成時之利用作為遮罩手段之極薄膜和用以形成遮光部之遮光膜，故就最初之極薄膜之膜厚而言，可特定圖案形成之解析度提升而進行決定，透過使其膜厚成為圖案形成所需要之最低限度之厚度，而有助於解析度之提升。

若藉由申請專利範圍第5項發明之相位移遮罩之製造方法，則在相位移圖案之形成後，在除去使用作為遮罩手段之極薄膜圖案後，重新形成遮光膜，故即使在極薄膜和遮光膜之蝕刻條件不同之狀態下，亦可分別以獨立之蝕刻條件，來進行處理，而容易進行蝕刻之管理。

若藉由申請專利範圍第6項發明之相位移遮罩之製造方法，則在相位移圖案之形成後，在不除去使用作為遮罩手段之極薄膜圖案而仍然殘留之狀態下，重新形成遮光膜，然後使用阻抗劑針對遮光膜及極薄膜進行選擇性蝕刻，故能夠進行將除去極薄膜圖案之步驟予以省略之材料設計及步驟設計。

若藉由申請專利範圍第7項發明之相位移遮罩之製造方法，則前述基層係在僅有透光性基板之情形及在透光性基

板上層積由透光性膜所構成位移層之情形下，可製作穿透型之相位移遮罩，且在透光性基板上層積由半透光性膜所構成位移層之情形下，可製作半色調型之相位移遮罩。

若藉由申請專利範圍第 8 項發明之相位移遮罩之製造方法，則可藉由限定極薄膜材料和基層材料之乾式蝕刻選擇比，而以基層之乾式蝕刻速度為基準，來定義極薄膜之膜厚為必要之最低限度。

若藉由申請專利範圍第 9 項發明之相位移遮罩之製造方法，則極薄膜係因由至少含有 Cr 及 / 或 Ta 之材料所構成，故可容易適用於既有光罩步驟。

若藉由申請專利範圍第 10 項發明之相位移遮罩之製造方法，則藉由對基層造成損傷少之濕式而進行遮光膜之選擇性蝕刻，故可適用於步驟負荷少之遮罩步驟。

若藉由申請專利範圍第 11 項發明之相位移遮罩之製造方法，則藉由乾式而進行遮光膜之選擇性蝕刻，故可實現高精度遮罩加工，並設計適當且柔軟之遮罩步驟。

若藉由申請專利範圍第 12 項發明之模板之製造方法，則藉由以極薄膜圖案作為遮罩而在基層形成三次元圖案後，重新在基層上形成遮光膜，對該遮光膜進行選擇性蝕刻，而在必要部位，殘留遮光部，且露出三次元圖案，另外設置在三次元圖案之形成時來利用作為遮罩手段之極薄膜和用以形成對準記號之遮光膜，就最初之極薄膜膜厚而言，可特定於圖案形成之解析度提升而決定，並藉由使其膜厚成為圖案形成所需要之最低限度之厚度，而有助於解

析度之提升。

【實施方式】

以下，就本發明之實施形態而進行說明。

作為第 1 遮罩毛胚之層構造例係可列舉如圖 1(b)所示之以石英等透光性基板 1 為基層，在其上面依序形成極薄膜 2、阻抗劑膜 3 者。又，作為第 2 遮罩毛胚之層構造例係可列舉以在透光性基板上層積由透光性膜所構成位移層者為基層，在其上面依序形成極薄膜、阻抗劑膜者。又，作為第 3 遮罩毛胚之層構造例係可列舉如圖 4(b)所示，以在透光性基板 1 上層積由半透過性膜所成半色調層（位移層）11 者為基層，在其上面依序形成極薄膜 2、阻抗劑膜 3 者。

任一遮罩毛胚 10、110 亦同，極薄膜 2 之膜厚係設定成為用以使形成於極薄膜 2 之圖案作為遮罩而在基層（在透光性基板或其上面設置位移層）上形成相位移遮罩等三次元圖案所需要之最低限度之厚度，例如，5nm~40nm 之範圍。又，極薄膜 2 係由至少含有 Cr 及 / 或 Ta 之材料所構成。此外，構成極薄膜 2 之材料和構成基層之材料的基層蝕刻之乾式蝕刻選擇比係設定為滿足（基層之蝕刻速度）/（極薄膜之蝕刻速度） ≥ 5 之關係式。

以此種遮罩毛胚作為素材而製造相位移遮罩之實施形態的製造方法係如在圖 1 所示一例，具備：(c)在遮罩毛胚 10 之阻抗劑膜 3，形成阻抗劑圖案 3P 之步驟；(d)以該阻抗劑圖案 3P 為遮罩，蝕刻極薄膜 2 而形成極薄膜圖案 2P

之步驟；(e)以極薄膜圖案 3P 為遮罩，蝕刻基層（透明基板 1）而形成作為三次元圖案之相位移圖案 1P 之步驟；(g)在完成相位移圖案 1P 之形成及至少阻抗劑層 3 之除去之基層（透光性基板 1）上，形成遮光膜 4 之步驟；及 (h)~(j)藉由使用阻抗劑 5 針對於遮光膜 4 進行選擇性蝕刻，而在必要部位，殘留遮光部 4A，且露出相位移圖案 1P 之步驟。

此時，係具有：如圖 1 所示之在形成相位移圖案 1P 後，於除去極薄膜圖案 2P 後 (f)，在露出相位移圖案 1P 之基層（透光性基板 1）上，形成遮光膜 4，藉由使用阻抗劑 5 針對於該遮光膜 4 進行選擇性蝕刻，而在必要部位，殘留遮光部 4A，且露出相位移圖案 1P 之方法；及如圖 3 所示之在形成相位移圖案 1P 後，於不除去極薄膜圖案 2P 而仍殘留之狀態下，在露出相位移圖案 1P 之基層（透光性基板 1）上，形成遮光膜 4，藉由使用阻抗劑 5 針對於該遮光膜 4 及極薄膜 2 進行選擇性蝕刻，而在必要部位，殘留遮光部 4A，且露出相位移圖案 1P 之方法。在此，遮光膜 4 之選擇性蝕刻係可藉由濕式進行，也可藉由乾式進行。

又，上述說明中，雖就製造相位移遮罩之情況進行敘述，然而，亦可藉由前述遮罩毛胚而製造使用在奈米壓模法等之模板。

作為此時之製造方法係依序進行：在遮罩毛胚之阻抗劑膜，形成阻抗劑圖案之步驟；以阻抗劑圖案作為遮罩，蝕刻極薄膜而形成極薄膜圖案之步驟；以極薄膜圖案為遮罩，蝕刻基層，形成三次元圖案之步驟；在完成相位移圖

案之形成及至少阻抗劑層之除去的基層上，形成對準記號形成用膜之步驟；及藉由使用阻抗劑針對對準記號形成用膜進行選擇性蝕刻，而在形成三次元圖案部分以外之任一外圍部，殘留要求之對準記號，且露出三次元圖案之步驟。

接著，就具體實施例進行敘述。實施例 1~3 係顯示製作穿透型相位移遮罩之方法，實施例 4~6 係顯示製作半色調型相位移遮罩之方法的步驟。

[實施例 1]

參考圖 1 說明實施例 1 之相位移遮罩之製造方法。

首先，在透光性基板（以下稱為石英基板）1 上，使用濺鍍法而成膜厚度 5nm 之氮化鉻膜（極薄膜）2，製作如（a）所示之附有加工用極薄氮化鉻膜 2 之石英基板 1。氮化鉻膜 2 係以鉻作為濺鍍靶材，製作在濺鍍氣體為氮氣之反應性濺鍍成膜。極薄氮化鉻膜 2 之膜厚係藉由光學式膜厚計而進行測量。又，關於測量值之正確性，破壞基板 1 和氮化鉻膜 2，觀察及確認剖面 TEM（隧道電子顯微鏡）像。

接著，在附有加工用極薄氮化鉻膜 2 之石英基板 1 上，塗佈電子線阻抗劑膜 3 [富士薄膜拱形 (FFA) 公司製；商品編號 CAR-FEP171]，得到如（b）所示之遮罩毛胚 10。

然後，如（c）所示，在進行因要求之圖案所造成之電子線描畫後，對阻抗劑 3 進行顯影，形成阻抗劑圖案（一次圖案）3P，接著，相同於通常之光罩加工，藉由使用氯和氧之混合氣體（ $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 90 \text{ sccm} : 10 \text{ sccm}$ 之混合氣體）之乾式蝕刻，沿著阻抗劑圖案 3P，針對加工用極薄氮化鉻膜 2 進行

乾式蝕刻。藉此得到如(d)所示之氮化鉻膜圖案 2P(二次圖案)。

此時之蝕刻時間係在標準乾式蝕刻條件(蝕刻氣體混合比：如上述，氣體壓力：10mTorr，RF輸出：500W)，為約13秒鐘，即使包含過度蝕刻時間，也結束於20秒鐘。該蝕刻時間係即使相較於通常光罩用遮光膜之蝕刻時間所需之約7分鐘(通常Cr遮光膜之厚度：1050Å)，為夠短的時間，阻抗劑圖案 3P之蝕刻損傷(後退、變形)亦可依照蝕刻時間之縮短而加以抑制。

接著，如(e)所示，在仍殘留阻抗劑圖案 3P之下，使極薄氮化鉻圖案 2P為下一步驟之蝕刻遮罩，藉由使用含氟之氣體的乾式蝕刻而蝕刻石英基板 1既定量，得到相位移圖案 1P(三次元圖案)。本實施例中，蝕刻氣體為使用 CHF_3 和 O_2 之混合氣體(CHF_3 ： O_2 =95sccm：5sccm)，在蝕刻壓力5mTorr、RF輸出200W條件下，進行8分30秒之蝕刻。

本實施例之石英基板 1之蝕刻挖入量係在波長193nm之光中，於相位移圖案 1P部分，調節光相位差成為 180° 。此時，在石英基板 1之蝕刻中，成為轉印圖案基礎之極薄氮化鉻膜圖案 2P係充分發揮作為蝕刻用遮罩之功能。

接著，如(f)所示，在藉由既定之酸洗淨而除去阻抗劑圖案 3P後，藉由硝酸鉍銨溶液而除去氮化鉻膜圖案 2P，得到由要求之石英挖入圖案所構成之加工基板。

接著，如(g)所示，在藉由前步驟所得之圖案加工結束之石英基板 1上，使用濺鍍法而形成由含Cr材料所構成之

遮光膜 4。由該含 Cr 材料所構成之遮光膜 4 係將一般採用作為光學濃度、反射率、膜應力等之光罩用遮光膜者。本實施例之遮光膜 4 之膜厚係約 105nm。

接著，如 (h) 所示，在遮光膜 4 上塗佈正型光阻抗劑而形成阻抗劑膜 5 後，配合需要而進行曝光/濕式顯影。本實施例中，在光阻抗劑使用 THMR iP-3500 (東京應化公司製)，如 (i) 所示，形成光罩中央部呈開口 (開口部 5A) 之遮光帶 4A 之圖案 (遮光部)，露出光罩之主要圖案部。

此外，以藉此而得之光阻抗劑圖案為基礎，使用硝酸鉍銨溶液，藉由濕式蝕刻而除去露出於光阻抗劑圖案開口部 5A 之遮光膜 5 部分。

藉由以上步驟而可得到在光罩外圍部具有遮光帶 4A，且主要圖案由石英圖案所構成之光罩 20 (相位移遮罩)。

該製造方法中，在形成光罩之主要圖案 (相位移圖案 1P = 三次圖案) 時之成為轉印基礎之極薄氮化鉻膜圖案 2P (二次圖案) 係在阻抗劑圖案 3P (一次圖案) 之轉印加工中，集中要點而進行薄膜化，故可在比起習知進行之圖案形成方法，為充分夠短之蝕刻時間或損傷夠少之蝕刻條件，來形成二次圖案，結果為可藉由一次圖案而得到近轉印圖案。
[實施例 2]

參考圖 2 而就實施例 2 來進行說明。該實施例 2 中顯示將成為一次圖案之阻抗劑圖案 3P 予以除去之情況。

該實施例中，在最初形成於石英基板 1 上之氮化鉻膜 2 之厚度為 40nm。除此之外，係相同於實施例 1。另外，氮

化鉻膜 2 之膜厚係不同於實施例 1，但在本實施例中，於如同實施例 1 之氮化鉻乾式蝕刻條件下，過度蝕刻時間內（恰好蝕刻時間：100 秒鐘），在 120 秒鐘之蝕刻下，進行氮化鉻膜 2 之加工。此時亦如同實施例 1，相較於通常之含鉻遮光膜之蝕刻時間，可進行充分夠短時間內之加工。

(a)~(d)為止係進行相同於實施例 1 之加工，在(d)步驟（氮化鉻膜圖案 2P 之形成步驟）結束後，藉由既定之阻抗劑除去方法及洗淨方法而除去(e1)阻抗劑圖案 3P（一次圖案）。此時，阻抗劑之除去係考慮圖案轉印之忠實性，最好是採用在極薄氮化鉻膜圖案 2P（二次圖案）及石英基板 1 之材料不造成損傷之方法。

本實施例中，藉由使用阻抗劑指定之阻抗劑剝離材，進行既定洗淨，而實質除去阻抗劑圖案 3P。在除去阻抗劑圖案後，以(e2)露出之極薄氮化鉻膜圖案 2P（二次圖案）作為遮罩，並如同實施例 1，藉由乾式蝕刻而加工基底之石英基板 1。以後之(f)~(j)步驟係如同實施例 1。在(f)步驟中，因該階段係阻抗劑圖案 3P 已經除去結束，故如同實施例 1，對於殘留之極薄氮化鉻膜圖案 2P 進行濕式除去。

如此除去阻抗劑圖案 3P 後，作為進行基底基材（石英基板 1）之乾式蝕刻之情形的優點係在乾式蝕刻時，除去由有機物所構成之阻抗劑，故可列舉因為在乾式蝕刻裝置內之有機污染（有機物之再附著）、起因於阻抗劑之缺陷防止、乾式蝕刻表面之化學活性種不均衡的避免等所造成之加工品質之提升。本乾式蝕刻係使用相同於實施例 1 之同樣條

件。

在由於 CHF_3 和氧之混合氣體所造成之石英基板 1 之蝕刻中，構成石英之 SiO_2 和氮化鉻膜之乾式蝕刻選擇比係約 20 比 1，離子損傷等所造成之氮化鉻膜之消失係設定膜厚為約 8.5nm。因此，本實施例中，因氮化鉻膜所造成之圖案 2P 係在石英之圖案化中，充分發揮作為蝕刻遮罩之功能。

此外，如本實施例，在除去阻抗劑圖案 3P 後，於使用極薄氮化鉻膜圖案 2P 而以氟系氣體來加工基底之情況下，在蝕刻輸出偏高等蝕刻條件變得嚴格時，有氮化鉻膜之最表面進行氟化之情形發生。在最表面顯著地進行氟化時，有在後面濕式步驟中，無法均勻進行極薄鉻系膜之除去的可能性，故必須留意因氟系氣體所造成之蝕刻條件。此種情況之對應方法係記載於實施例 3。

[實施例 3]

參考圖 3 而就實施例 3 來進行說明。

在極薄膜上，如同實施例 1，使用氮化鉻膜 2。氮化鉻膜 2 之厚度係相同於實施例 1，為 5nm。(a)~(e)步驟係相同於實施例 1。(e)步驟中，在結束石英基板 1 之乾式蝕刻加工後，僅除去阻抗劑圖案 3P(一次圖案)，如(f)所示，在殘留極薄氮化鉻圖案 2(二次圖案)之狀態下，未將其除去，如(g)所示，實施通常之遮光膜 4 之成膜。藉此而省略極薄氮化鉻膜 2 之除去步驟，故在步驟上，成為極大優點。

以後，即使在本實施例中，也如同實施例 1、2，如(h)~(j)

步驟所示，藉由進行使用阻抗劑 5 之選擇性蝕刻而得到具備遮光帶 4B 之圖案的光罩 20B。

作為採用此種製造方法所造成之其他優點係可藉由適當選擇用以形成二次圖案之極薄膜 2 材料而使用不同於習知之含鉻遮光膜材料之材料，藉此可列舉：能在最後光罩 20B 中，於基板 1 和習知遮光膜 4 之材料間，夾住任意薄膜。

其一例係將在要求之光波長中，衰減係數小於氮化鉻且折射率小之氮化鉻膜，適用在極薄膜 2 上，並夾住於習知遮光膜 4 和基板 1 間，而可適當控制遮光膜 4 和基板 1 之界面之光反射的影響。

[實施例 4]

使用圖 4 針對實施例 4 進行說明。

本實施例係如 (a) 所示，形成由 MoSiN (氧化氮化鉬矽化物) 所構成之 ArF 用半色調相位移膜 (由半透光性膜所構成之位移層) 11 在石英基板 1 上，並形成極薄氮化鉻膜 2 於其上面。MoSiN 膜 11 係施行作為 ArF 用半色調型相位移膜之膜設計，為在 ArF 波長中，曝光用光之相位反轉 180° 之膜厚 (大約 69nm) 之穿透率為 6% 者。

本實施例係如同實施例 1，在 MoSiN 膜 11 上，成膜 5nm 厚度之極薄氮化鉻膜 2，並在其上，形成阻抗劑膜 3，成為如 (b) 所示之遮罩毛胚 110。

在 (c)~(f) 步驟中，對於該遮罩毛胚 110，施行相同於實施例 1 之阻抗劑步驟及圖案化步驟，在使用阻抗劑圖案 3P

之極薄氮化鉻膜 2 的蝕刻後，於仍殘留阻抗劑圖案 3P 之狀態下，使用極薄氮化鉻膜圖案 2P，進行蝕刻 MoSiN 膜 11，並轉印圖案（三次圖案）。蝕刻係使用 CF_4 和氧之混合氣體（ $\text{CF}_4 : \text{O}_2 = 95 \text{ sccm} : 5 \text{ sccm}$ ），實施於氣體壓力：5mTorr、RF 輸出：200W 條件下，藉此而在 MoSiN 膜 11 上形成要求之半色調遮罩圖案（三次圖案）11P。

然後，在 (f)~(j) 之步驟中，係如同實施例 1，在阻抗劑圖案 3P、氮化鉻膜圖案 2P 之除去後，於露出由 MoSiN 所構成之半色調遮罩圖案 11P 之表面，形成通常之含鉻遮光膜 4，且塗佈光阻抗劑，施行曝光及顯影，在實施因遮光膜 4 所成之遮光帶 4A 及要求之圖案形成後，得到露出主要圖案部分而成之半色調型相位移遮罩（相位移遮罩）120。

在該製造方法中，亦如同實施例 1，於形成光罩之主要圖案（半色調遮罩圖案 11P=三次圖案）時之成為轉印基礎之極薄氮化鉻膜圖案 2P（二次圖案）係在阻抗劑圖案 3P（一次圖案）之轉印加工，集中要點而進行薄膜化，故可在比起習知進行之圖案形成方法還更夠短之蝕刻時間或損傷夠少之蝕刻條件下，形成二次圖案，結果變成可藉由一次圖案而得到近轉印圖案。

[實施例 5]

圖 5 係顯示實施例 5 之步驟。該實施例 5 係相對於如實施例 4 之在石英基板 1 上形成半色調型相位移膜 11 之遮罩毛胚 110，藉由實施相同於實施例 2 之步驟，來製造半色調型相位移遮罩 120 之例。

[實施例 6]

圖 6 係顯示實施例 6 之步驟。該實施例 6 相對於正如實施例 4 之在石英基板 1 上形成半色調型相位移膜 11 之遮罩毛胚 110，藉由實施相同於實施例 3 之步驟，來製造半色調型相位移遮罩 120B 之例。

[實施例 7]

該實施例 7 係不同於上述之相位移遮罩，而為製作附有對準記號之奈米壓模法用之模板之例。此情況下，首先藉由實施相同於實施例 1 之(a)~(g)之步驟，在要求之三次元圖案加工於石英基板 1 而成之加工結束的遮罩上，得到賦予要求之含鉻遮光膜 4 者。在此，形成於石英基板 1 之三次元圖案之圖案深度係設定成奈米壓模法之所要求目標之深度。

在其上面塗佈光阻抗劑後，於石英基板 1 上之形成三次元圖案部分以外之外圍部的任一處，針對光阻抗劑照射曝光用光而形成要求之對準記號，經過阻抗劑之顯影及不必要之遮光膜 4 的除去，製作附有對準記號之奈米壓模法用模板遮罩。

即使在該模板製造方法中，亦使在形成主要圖案(三次圖案)時之成為轉印基礎之極薄氮化鉻膜圖案 2P(二次圖案)係在阻抗劑圖案 3P(一次圖案)之轉印加工中，集中要點而進行薄膜化，故可在比起習知進行之圖案形成方法還更夠短之蝕刻時間或損傷夠少之蝕刻條件下，形成二次圖案，結果變成可藉由一次圖案而得到近轉印圖案。

另外，關於使用於該等實施例之極薄膜 2，在考慮遮罩之加工步驟時，最好能夠呈化學性差異化於其他層或基板材料。在使用於實施例之氮化鉻所代表之含鉻材料係即使在濕式步驟或乾式（乾式蝕刻）步驟中，亦使和其他材料（特別係含矽材料）間之差異化變得容易而適合本發明目的。

作為含鉻材料以外之材料，係可列舉特別在乾式（乾式蝕刻）步驟中，可差異化於含矽材料之含鉭（Ta）、鋯、鉛、鎢等材料（合金；單金屬之氧化物、氮化物、碳化物、氧氮化物、碳氮化物、氧化氮化碳化物；相同之合金之氧化物、氮化物、碳化物、氧氮化物、碳氮化物、氧化氮化碳化物）。

又，即使最後加工之基材為石英或含矽材料，也可以在後述之乾式加工步驟等中，藉由選擇蝕刻用之氣體種類而產生極薄膜 2 和最後加工材間之加工速度差，利用該點而亦可適當使用含矽材料。

其一例係可列舉在蝕刻氣體使用含 SF_6 氣體之乾式蝕刻中，在 Si 和 SiO_2 間，產生接近 20 倍之蝕刻速度差等。

此外，作為使用前述材料所製作之極薄膜 2 之膜厚方向的膜組成，係以於膜本身賦予光學性、化學性及物理性功能之目的，而成為多層膜，或在膜厚方向具有傾斜組成。其一例係在光學性功能之情況下，在製作極薄膜後所進行之薄膜品質檢查等中，以對要求之波長而控制反射率之目的，而可進行氧化膜或氧氮化膜等位於膜之表層的設計。

同樣地，若不妨礙作為加工用極薄膜之主要功能的話，則因提高化學耐久性，而可任意設計膜表層附近之組成。

又，即使在物理特性方面，也以例如緩和極薄膜整體之膜應力為目的，而可導入氧、氮、碳或氫等至膜中，亦或可層積不同膜應力之複數個膜，使用雙金屬效果(bimetal effect)，來進行應力控制。

另一方面，即使有關在實施例所使用之各種乾式蝕刻氣體，亦並非限定於表面記載，例如在氟系氣體之情況下，可列舉 Cl_2 、 SiCl_4 、 CHCl_3 、 CCl_4 等。

同樣地，即使有關於氟系氣體，亦在 CF_4 或 CHF_3 以外，可配合於 SF_6 、 C_4F_8 等步驟而進行使用。作為該等蝕刻氣體，係亦可使用含溴或碘之其他鹵素系氣體。

此外，作為本發明之態樣，係可使形成一次圖案之阻抗劑正下方之極薄膜 2 的厚度停留在必要之最低限度，結果可使形成一次圖案之阻抗劑膜 3 之膜厚變得更薄。

例如，為了抑制在相位移膜或石英基板之乾式蝕刻時成為問題之微負載現象，而用以減低阻抗劑圖案之寬高比(圖案深度/圖案幅寬)方面，阻抗劑之薄膜化係屬有效。同樣地，即使相對於隨著阻抗劑圖案之微細化所造成圖案之毀壞，亦可有效減低寬高比，藉由實施本發明而實質減低對阻抗劑功能之負荷，故能夠適當對應於上述般之問題。

又，在光罩方面，一般用以將光罩(標線，reticle)安裝在曝光機之標線對準記號或用以在晶圓上重疊版片而進行曝光之對位用記號(晶圓對準記號)，係設置在主要圖案區域外，而並非藉由通常進行之遮光圖案而形成該等對準記號，亦可藉由挖入作為透光性材料之石英基板之圖案而

形成。或者，在使用光半穿透膜之情況下，亦可在相同之光半穿透膜，形成相同於主要圖案之圖案，並使用其來作為各種對準記號。亦即，由於即使是在高穿透率之圖案或半穿透性圖案，亦可藉由利用在圖案邊緣之相位反轉而進行圖案辨識之緣故。

或者，亦可如同前述極薄膜圖案 2P 而形成要求之對準記號，藉由阻抗劑等而僅選擇性保護對準記號部分，亦可透過不同樣地部份進行後續步驟之遮光膜形成，而形成極薄膜之對準記號。可藉由所使用之光罩和光罩步驟態樣而選擇任一對準記號是否適當。

此外，雖於前述並無進行說明，但遮罩毛胚之廠商側係亦可將在基層上形成相位移圖案來作為轉印用之三次元圖案後，於露出該相位移圖案之基層上形成遮光膜者，當作為遮罩毛胚，提供至使用者側。

【圖式簡單說明】

圖 1(a)~(j)係本發明之實施例 1 之步驟圖。

圖 2(a)~(j)係本發明之實施例 2 之步驟圖。

圖 3(a)~(j)係本發明之實施例 3 之步驟圖。

圖 4(a)~(j)係本發明之實施例 4 之步驟圖。

圖 5(a)~(j)係本發明之實施例 5 之步驟圖。

圖 6(a)~(j)係本發明之實施例 6 之步驟圖。

【主要元件符號說明】

1 透光性基板(基層)

1P 相位移圖案

- 2 氮化鉻膜（極薄膜）
- 2P 氮化鉻膜圖案（極薄膜圖案）
- 3 阻抗劑膜
- 3P 阻抗劑圖案
- 4 遮光膜
- 4A、4B 遮光帶（遮光部）
- 5 阻抗劑
- 5A 開口部
- 10、110 遮罩毛胚
- 11 MoSiN 膜（ArF 用半色調相位移膜）
- 11P 半色調遮罩圖案（三次圖案）
- 20、20B 相位移遮罩
- 120 相位移遮罩
- 120B 相位移遮罩

五、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種可以貢獻於電路圖案之微細化或高精度化之相位移遮罩之製造方法。

藉由在用以形成相位移圖案 1P 之石英基板 1 上，形成極薄膜（氮化鉻膜）2，使用在其上面形成阻抗劑膜 3 之相位移遮罩毛胚 10，來作為素材，形成阻抗劑圖案 3P 於阻抗劑膜 3 上，以阻抗劑圖案作為遮罩，來蝕刻極薄膜 2，形成極薄膜圖案 2P，以極薄膜圖案 2P 作為遮罩，來蝕刻石英基板 1，形成相位移圖案 1P，在完成相位移圖案 1P 之形成及阻抗劑圖案 3P 之除去之基板 1 上，形成遮光膜 4，使用阻抗劑 5 針對遮光膜 4 進行選擇性蝕刻，而在必要部位上殘留遮光部 4A，且露出相位移圖案 1P，得到相位移遮罩 20。極薄膜 2 之膜厚係設定成為用以使得極薄膜圖案 2P 作為遮罩而在石英基板 1 形成相位移圖案所需要之最低限度之厚度。

六、英文發明摘要：

A phase shift mask blank 10 having a very thin film (a chromium nitride film) 2 provided on a quartz substrate 1 for forming a phase shift pattern 1P and a resist film 3 formed thereon is used as a material, a resist pattern 3P is formed on the resist film 3, the very thin film 2 is etched by using the resist pattern as a mask, thereby forming a very thin film pattern 2P, the quartz substrate 1 is etched by using the very thin film pattern 2P as the mask, thereby

forming the phase shift pattern 1P, and a light shielding film 4 is formed on the substrate 1 over which the formation of the phase shift pattern 1P and the removal of the resist pattern 3 are completed, and the light shielding film 4 is subjected to selective etching by using a resist 5, thereby exposing the phase shift pattern 1P while leaving a shielding portion 4A in a necessary part. Thus, a phase shift mask 20 is obtained. The thickness of the very thin film 2 is set to be a minimum thickness required for forming a phase shift pattern on the quartz substrate 1 by using the very thin film pattern 2P as the mask.

十、申請專利範圍：

1. 一種遮罩毛胚，係在依序經由下述步驟：在用以形成轉印用之三次元圖案之基層上，形成在蝕刻該基層時發揮遮罩功能之極薄膜，在其上形成在蝕刻該極薄膜時發揮遮罩功能之阻抗劑膜，並形成阻抗劑圖案於前述阻抗劑膜之步驟；以前述阻抗劑圖案為遮罩，蝕刻前述極薄膜而形成極薄膜圖案之步驟；及以前述極薄膜圖案為遮罩，蝕刻前述基層而形成前述三次元圖案之步驟；而製造相位移遮罩或模板之情況使用作為素材之遮罩毛胚，其特徵為，

前述極薄膜之膜厚係設定成為用以使得前述極薄膜圖案作為遮罩而在前述基層形成三次元圖案所需要之最低限度之厚度。

2. 如申請專利範圍第 1 項之遮罩毛胚，其中，前述極薄膜之膜厚係設定在 5nm~40nm 之範圍。

3. 一種遮罩毛胚，其特徵為，在基層上形成相位移圖案來作為轉印用之三次元圖案後，在露出該相位移圖案之基層上，形成遮光膜。

4. 一種相位移遮罩之製造方法，係藉由使用申請專利範圍第 1 項之遮罩毛胚作為素材而製造相位移遮罩者，其特徵為具備：

在前述遮罩毛胚之前述阻抗劑膜上，形成阻抗劑圖案之步驟；

以前述阻抗劑圖案為遮罩，蝕刻前述極薄膜而形成極薄膜圖案之步驟；

以前述極薄膜圖案為遮罩，蝕刻前述基層而形成作為前述三次元圖案之相位移圖案之步驟；

在完成前述相位移圖案之形成及至少阻抗劑層之除去之前述基層上，形成遮光膜之步驟；以及

藉由使用阻抗劑針對該遮光膜進行選擇性蝕刻，在必要部位殘留遮光部且露出前述相位移圖案之步驟。

5. 如申請專利範圍第4項之相位移遮罩之製造方法，其中，在形成前述相位移圖案後，於除去前述極薄膜圖案後，在露出相位移圖案之前述基層上，形成前述遮光膜，藉由使用阻抗劑針對該遮光膜進行選擇性蝕刻，在必要部位殘留遮光部且露出前述相位移圖案。

6. 如申請專利範圍第4項之相位移遮罩之製造方法，其中，在形成前述相位移圖案後，於不除去前述極薄膜圖案而仍然殘留之狀態下，在露出相位移圖案之前述基層上，形成前述遮光膜，藉由使用阻抗劑針對該遮光膜及極薄膜進行選擇性蝕刻，在必要部位殘留遮光部且露出前述相位移圖案。

7. 如申請專利範圍第4至6項中任一項之相位移遮罩之製造方法，其中，前述基層係由透光性基板、或在透光性基板上層積由透光性或半透光性之膜所形成之移位層而組成者。

8. 如申請專利範圍第4至6項中任一項之相位移遮罩之製造方法，其中，構成前述極薄膜之材料和構成用以形成前述相位移圖案之基層之材料之基層蝕刻的乾式蝕刻選擇

比係滿足(基層之蝕刻速度)/(極薄膜之蝕刻速度) ≥ 5 之關係式。

9.如申請專利範圍第4至6項中任一項之相位移遮罩之製造方法，其中，前述極薄膜係由至少含有Cr及/或Ta之材料所構成。

10.如申請專利範圍第4至6項中任一項之相位移遮罩之製造方法，其中，藉由濕式而進行前述遮光膜之選擇性蝕刻。

11.如申請專利範圍第4至6項中任一項之相位移遮罩之製造方法，其中，藉由乾式而進行前述遮光膜之選擇性蝕刻。

12.一種模板之製造方法，係藉由使用申請專利範圍第1或2項之遮罩毛胚作為素材而製造成為奈米壓模等圖案轉印法之母模的模板之方法，其特徵為具備：

在前述遮罩毛胚之前述阻抗劑膜上形成阻抗劑圖案之步驟；

以前述阻抗劑圖案為遮罩，蝕刻前述極薄膜而形成極薄膜圖案之步驟；

以前述極薄膜圖案為遮罩，蝕刻前述基層而形成前述三次元圖案之步驟；

在完成前述三次元圖案之形成及至少阻抗劑層之除去之前述基層上，形成對準記號形成用膜之步驟；以及

藉由使用阻抗劑針對該對準記號形成用膜進行選擇性蝕刻，在形成三次元圖案部分以外之外圍部的任一處，殘

留 要 求 之 對 準 記 號 且 露 出 前 述 三 次 元 圖 案 之 步 驟 。

十一、圖式：



圖 1

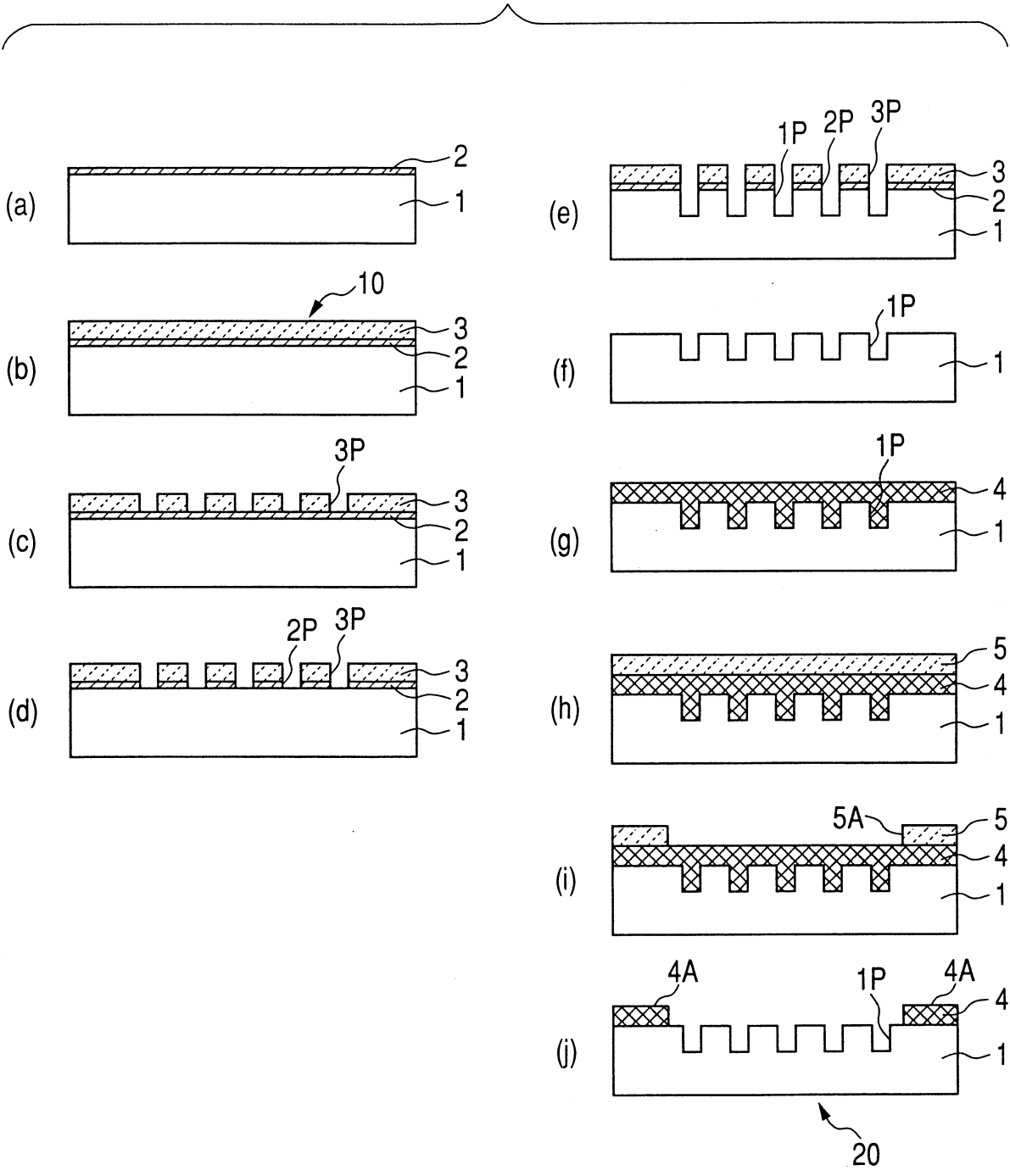
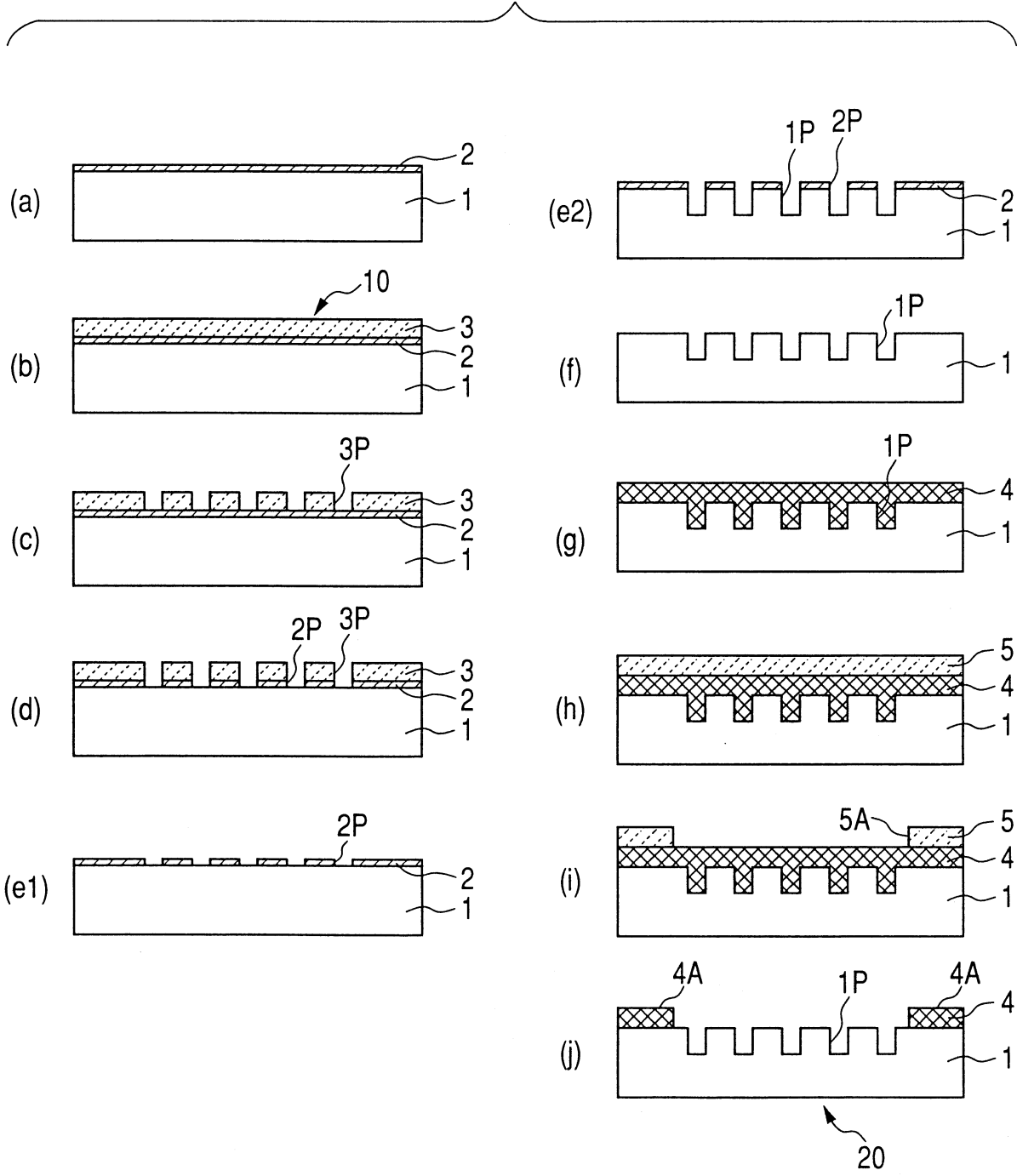


圖 2



3

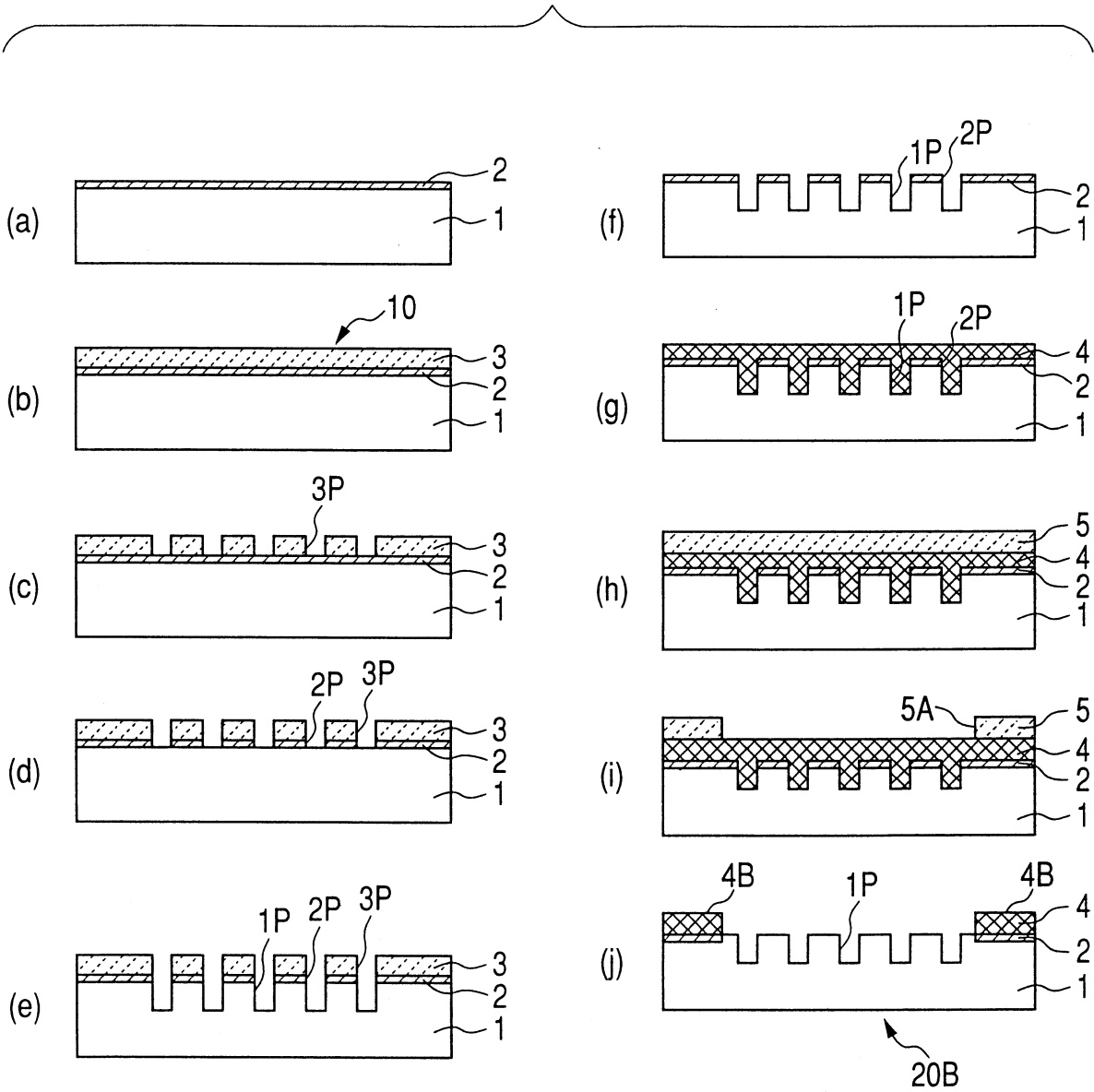


圖 4

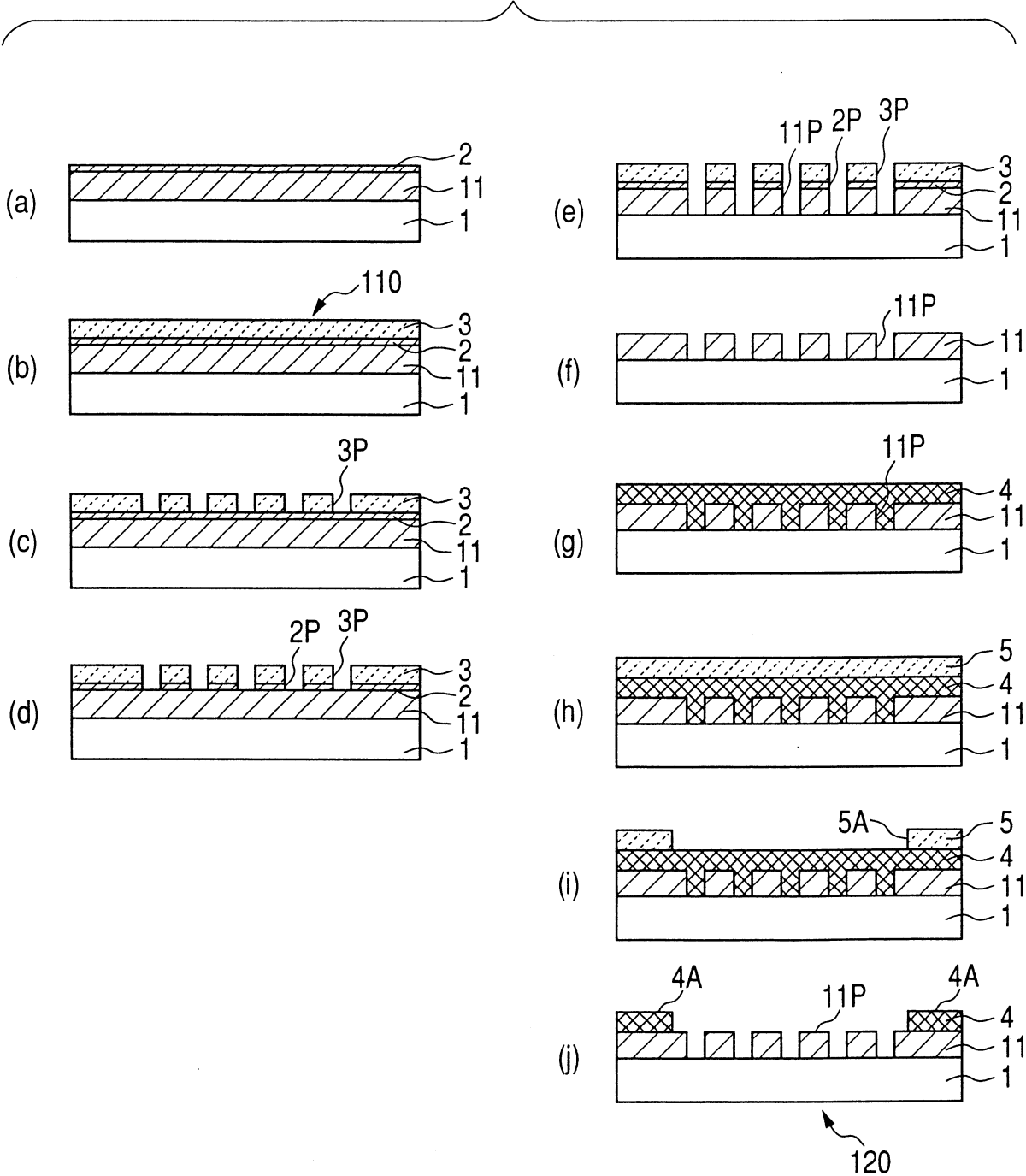
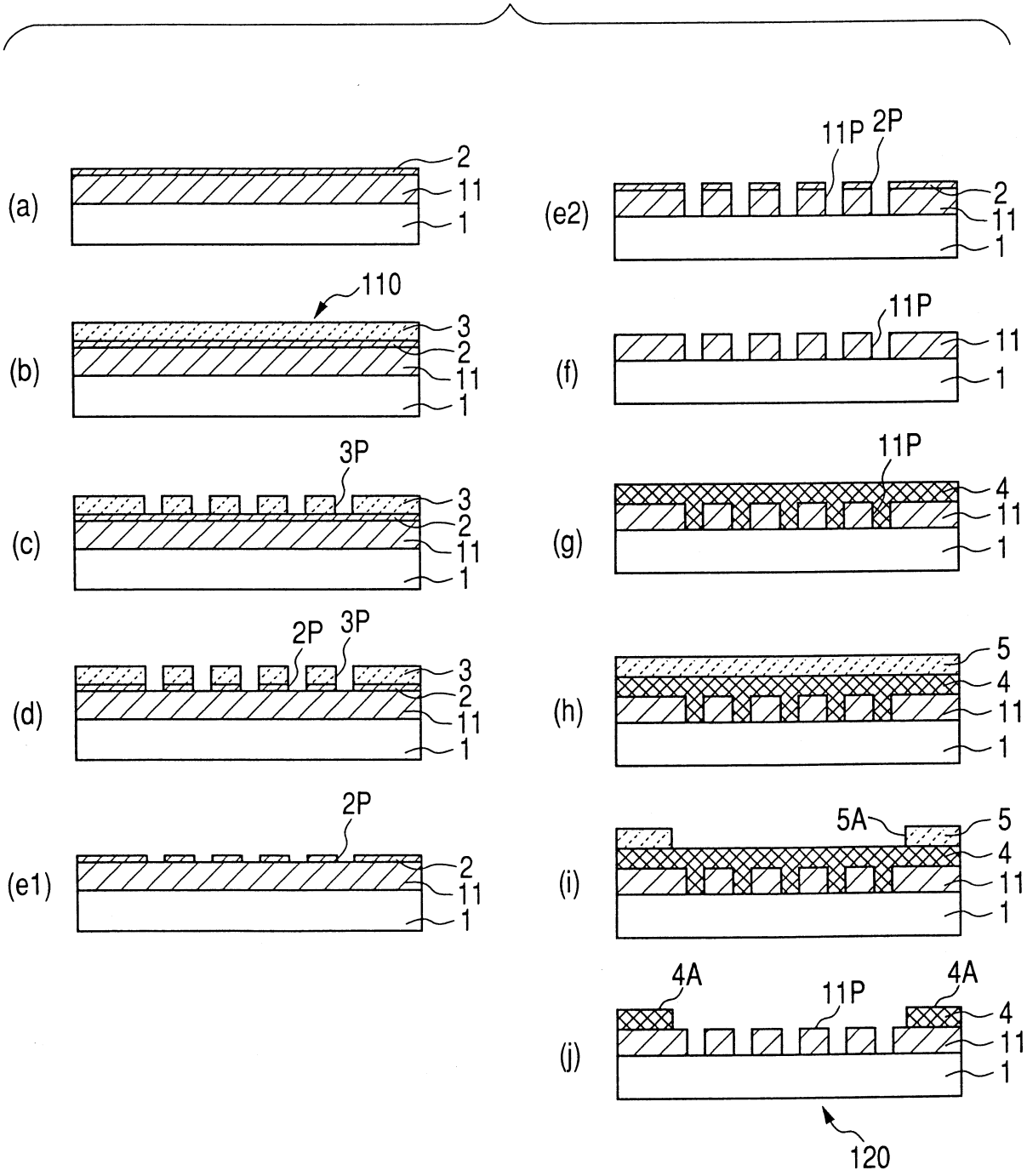
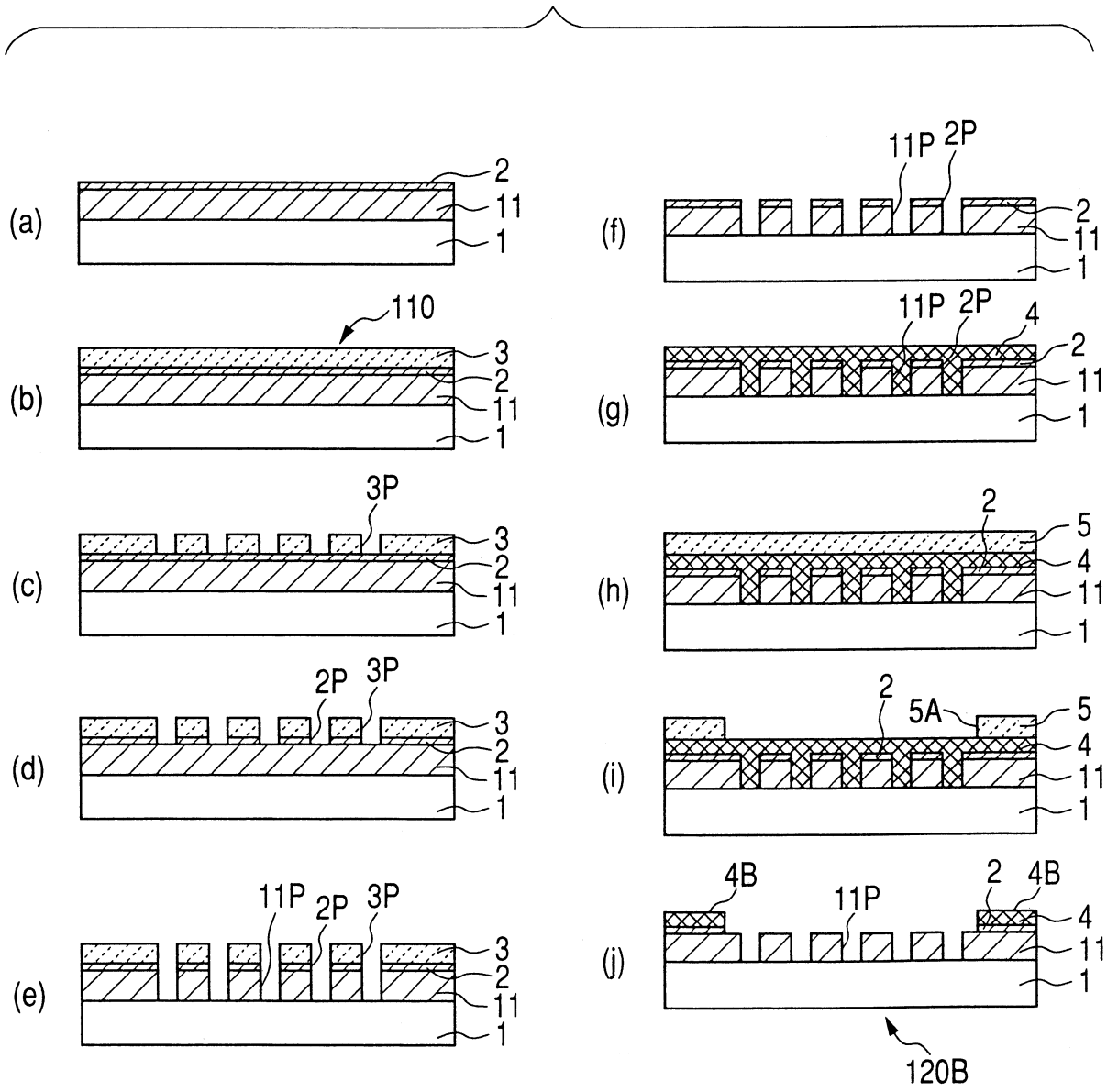


圖 5



6



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 透光性基板(基層)
- 1P 相位移圖案
- 2 氮化鉻膜(極薄膜)
- 2P 氮化鉻膜圖案(極薄膜圖案)
- 3 阻抗劑膜
- 3P 阻抗劑圖案
- 4 遮光膜
- 4A 遮光帶(遮光部)
- 5 阻抗劑
- 5A 開口部
- 10 遮罩毛胚
- 20 相位移遮罩

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無