



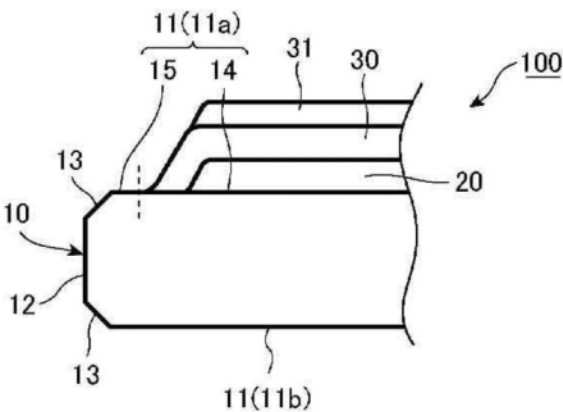
(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115280236 B  
(45) 授权公告日 2025. 07. 01

(21) 申请号 202180020424.2	专利权人 HOYA电子新加坡股份有限公司
(22) 申请日 2021.03.08	(72) 发明人 野泽顺 穗山圭司 T.L.何 H.J.唐
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 115280236 A	(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105 专利代理师 张劲松
(43) 申请公布日 2022.11.01	(51) Int.Cl. G03F 1/32 (2006.01) G03F 1/54 (2006.01)
(30) 优先权数据 2020-049162 2020.03.19 JP	(56) 对比文件 CN 106019808 A, 2016.10.12 CN 109643058 A, 2019.04.16
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2022.09.09	审查员 王万明
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/JP2021/008915 2021.03.08	
(87) PCT国际申请的公布数据 W02021/187189 JA 2021.09.23	
(73) 专利权人 豪雅株式会社 地址 日本东京都	权利要求书1页 说明书15页 附图3页

(54) 发明名称  
掩模坯、转印用掩模及半导体器件的制造方法

(57) 摘要  
本发明的目的在于提供一种掩模坯,该掩模坯容易目视辨认形成有薄膜的区域与未形成有薄膜的区域的边界,使得设置于形成薄膜的溅射装置上的掩模板的位置调整变得容易。一种掩模坯,具备基板和薄膜,其特征在于,所述基板具有两个主表面和侧面,在所述两个主表面与所述侧面之间设有倒角面,所述两个主表面中的一个主表面具有:包含该主表面的中心的内侧区域和该内侧区域的外侧的外周区域,在所述主表面的内侧区域上设有所述薄膜,所述外周区域对波长400nm~700nm的光的表面反射率Rs为10%以下,将所述薄膜的膜厚为9nm~10nm范围内的部位中的一个部位对波长400nm~700nm的光的表面反射率设为Rf时,对比度(Rf/Rs)为3.0以上。



1. 一种掩模坯,具备基板和薄膜,其特征在于,  
所述基板具有两个主表面和侧面,在所述两个主表面与所述侧面之间设有倒角面,  
所述两个主表面中的一个主表面具有:包含该主表面的中心的内侧区域、该内侧区域的外侧的外周区域,  
在所述主表面的内侧区域上设有所述薄膜,  
所述主表面的外周区域对波长400nm~700nm的光的表面反射率 $R_s$ 为10%以下,  
将所述薄膜的膜厚为9nm~10nm范围内的部位中的一个部位对波长400nm~700nm的光的表面反射率设为 $R_f$ 时,作为对比度的 $R_f/R_s$ 为3.0以上。
2. 如权利要求1所述的掩模坯,其特征在于,  
所述一个部位对所述波长400nm~700nm的光的表面反射率为20%以上。
3. 如权利要求1所述的掩模坯,其特征在于,  
在将所述一个部位的对波长400nm的光的表面反射率设为 $R_{fB}$ 、将所述一个部位的对波长550nm的光的表面反射率设为 $R_{fG}$ 、将所述一个部位的对波长700nm的光的表面反射率设为 $R_{fR}$ 时,在三个所述表面反射率 $R_{fB}$ 、 $R_{fG}$ 及 $R_{fR}$ 之间计算出的标准偏差为1.0以下。
4. 如权利要求1所述的掩模坯,其特征在于,  
所述薄膜对所述波长400nm~700nm的光的消光系数 $k$ 为1.5以上。
5. 如权利要求1所述的掩模坯,其特征在于,  
所述薄膜的平均膜厚为大于10nm且60nm以下。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的掩模坯,其特征在于,  
在从所述内侧区域的外缘朝向所述一个主表面的中心侧的内侧的区域内,在该主表面与所述薄膜之间设有中间膜。
7. 如权利要求6所述的掩模坯,其特征在于,  
所述中间膜是使ArF准分子激光器的曝光光线以1%以上的透过率透过的半透光膜。
8. 一种转印用掩模,其特征在于,  
在权利要求1~5中任一项所述的掩模坯中的所述薄膜上具备转印图案而形成。
9. 一种转印用掩模,其特征在于,  
在权利要求6或7所述的掩模坯中的所述中间膜上具备转印图案、在所述薄膜上具备包含遮光带的图案而形成。
10. 一种半导体器件的制造方法,其特征在于,  
具备使用权利要求8或9所述的转印用掩模将转印图案曝光转印到半导体基板上的抗蚀剂膜上的工序。

## 掩模坯、转印用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、使用该掩模坯制造的转印用掩模、以及使用上述转印用掩模的半导体器件的制造方法。

### 背景技术

[0002] 通常,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,在该微细图案的形成中通常使用几片被称为转印用掩模的基板。在使半导体器件的图案微细化时,除了在转印用掩模上形成的掩模图案的微细化以外,还需要在光刻中使用的曝光光源的波长的短波长化。作为半导体装置制造时的曝光光源,近年来从KrF准分子激光器(波长248nm)向ArF准分子激光器(波长193nm)进行短波长化。

[0003] 近年来,作为该转印用掩模之一,开发了被称为半色调型相移掩模的相移掩模。该半色调型的相移掩模,由使实质上有助于曝光的强度的光透过的部分(透光部)、和使实质上不助于曝光的强度的光透过的部分(半透光部)构成形成在透明基板上的掩模图案,并且,使通过该半透光部的光的相移,通过使透过了半透光部的光的相位相对于透过了上述透光部的光的相位成为实质上反转的关系,使透过了透光部与半透光部的边界部附近的光相互抵消,能够良好地保持边界部的对比度。

[0004] 但是,由于用于曝光的激光的波长成为短波长化,使得激光的能量变大,因此曝光对半透光膜的损伤变大。为了提高半透光膜对激光的耐久性,使半透光膜的膜致密化是有效的。但是,另一方面,若半透光膜的薄膜电阻变大,则在对形成于其上的抗蚀剂膜进行电子束描绘而进行图案化时,电荷累积在半透光膜上而充电,产生不能进行正确的图案描绘的问题。

[0005] 与此相对,在专利文献1中公开了如下技术:在透明基板1上的周缘部形成不存在相移膜2的露出部5,以覆盖露出部5及相移膜2的方式形成遮光膜,该遮光膜由在对抗蚀剂膜4进行电子束描绘并进行图案化时不会充电的程度的具有导电性的材料构成。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2006—184353号公报

[0009] 本发明要解决的课题

[0010] 在上述掩模坯中,遮光膜形成在遍及基板的倒角面或侧面的宽广区域。另一方面,随着图案的微细化,也作为硬掩模使用的遮光膜的膜厚为40nm以下这样的进一步薄膜化不断发展。通常,掩模坯的包含遮光膜的薄膜通过溅射法形成在基板上。在通过溅射法形成薄膜时,与溅射粒子相对于基板的主表面的入射角度相比,溅射粒子相对于倒角面或侧面的入射角度为锐角。因此,与形成于主表面的薄膜的厚度相比,形成于倒角面或侧面的薄膜的厚度大幅变薄。另外,形成于倒角面或侧面的薄膜的附着力比形成于主表面的薄膜的附着力弱。由于这些情况,存在形成于基板的倒角面或侧面上的部分的遮光膜容易剥离,在掩模坯的操作时该部分的遮光膜容易剥离而产生灰尘的问题。为了解决该问题,尝试了在用溅

射法成膜遮光膜时,将该遮光膜的成膜区域(薄膜形成区域)的外缘控制为比与基板的主表面的倒角面的棱线更靠内侧,且比在设置于电子束描绘装置时使地线引脚接触的位置更靠外侧。

[0011] 以往,在控制形成于基板的主表面上的薄膜的区域的情况下,在设置有对不想在基板上形成薄膜的区域进行掩蔽的掩模板的状态下进行溅射。即,在仅露出在基板的主表面上的想要形成薄膜的区域(以下,有时将其称为“设计区域”)的状态下进行溅射。如果在使该掩模板与基板的主表面接触的状态下进行溅射,则能够避免薄膜蔓延而形成至基板的倒角面或侧面。但是,在该情况下,由于掩模板与基板的主表面的接触,会产生基板因擦蹭或摩擦而产生损伤或异物的问题。因此,以与基板的主表面非接触的状态配置掩模板,进行溅射。在该溅射时,大部分的溅射粒子以从相对于基板的主表面垂直的方向倾斜某种程度的方向入射到基板的主表面。另外,在溅射装置内也存在浮游状态的溅射粒子。因此,难以避免一定量的溅射粒子蔓延并堆积在基板的主表面与掩模板的间隙中。即,在溅射结束后,成为在基板的主表面上的设计区域以所希望的厚度形成,但在该设计区域的边界的稍微外侧也形成有厚度薄的薄膜的状态。

[0012] 特别是在形成遮光膜那样的导电性高的薄膜的情况下,要求薄膜形成至比电子束描绘装置等的地线引脚接触的位置更靠外侧。该地线引脚接触的位置大多情况是接近与基板的主表面上的倒角面的棱线的位置。在需要将这样的薄膜形成至接近与主表面上的倒角面的棱线的区域的情况下,如果设置掩模板时的位置精度低,则溅射粒子有可能附着到倒角面或侧面而形成薄膜。即,为了控制该薄膜形成区域,需要提高溅射装置的掩模板的位置精度。

[0013] 作为确认该掩模板的位置精度的方法,实际上在基板上设置掩模板,并通过溅射形成遮光膜,用光学摄像机放大而目视辨认形成有遮光膜的区域。其结果是,有时难以确认形成有遮光膜的区域与未形成遮光膜的区域的边界,而成为问题。另外,这样的问题不限于遮光膜,在基板上具备薄膜的其他用途的掩模中也会发生。

## 发明内容

[0014] 本发明是为了解决以往的课题而完成的,其目的在于,在基板上形成了薄膜的情况下,容易目视辨认形成有薄膜的区域与未形成薄膜的区域(基板露出的区域)的边界。另外,其目的在于提供一种掩模坯,该掩模坯能够容易地进行设置在形成薄膜的溅射装置上的掩模板的位置调整,以避免薄膜蔓延而形成到基板的侧面或倒角面。进而,其目的在于提供一种使用该掩模坯制造的转印用掩模。而且,本发明的目的在于提供一种使用这种转印用掩模的半导体器件的制造方法。

[0015] 为了实现上述目的,本发明具有以下结构。

[0016] (结构1)

[0017] 一种掩模坯,具备基板和薄膜,其特征在于,

[0018] 所述基板具有两个主表面和侧面,在所述两个主表面与所述侧面之间设有倒角面,

[0019] 所述两个主表面中的一个主表面具有:包含该主表面的中心的内侧区域、该内侧区域的外侧的外周区域,

- [0020] 在所述主表面的内侧区域上设有所述薄膜，
- [0021] 所述主表面的外周区域对波长400nm~700nm的光的表面反射率 $R_s$ 为10%以下，
- [0022] 将所述薄膜的膜厚为9nm~10nm范围内的部位中的一个部位对波长400nm~700nm的光的表面反射率设为 $R_f$ 时，对比度( $R_f/R_s$ )为3.0以上。
- [0023] (结构2)
- [0024] 根据结构1所述的掩模坯，其特征在于，所述一个部位对所述波长400nm~700nm的光的表面反射率为20%以上。
- [0025] (结构3)
- [0026] 根据结构1或2所述的掩模坯，其特征在于，在将所述一个部位的对波长400nm的光的表面反射率设为 $R_{fB}$ 、将所述一个部位的对波长550nm的光的表面反射率设为 $R_{fG}$ 、将所述一个部位的对波长700nm的光的表面反射率设为 $R_{fR}$ 时，在三个所述表面反射率 $R_{fB}$ 、 $R_{fG}$ 及 $R_{fR}$ 之间计算出的标准偏差为1.0以下。
- [0027] (结构4)
- [0028] 根据结构1~3中任一项所述的掩模坯，其特征在于，所述薄膜对所述波长400nm~700nm的光的消光系数 $k$ 为1.5以上。
- [0029] (结构5)
- [0030] 根据结构1~4中任一项所述的掩模坯，其特征在于，所述薄膜的平均膜厚为大于10nm且60nm以下。
- [0031] (结构6)
- [0032] 根据结构1~5中任一项所述的掩模坯，其特征在于，在从所述内侧区域的外缘朝向所述一个主表面的中心侧的内侧的区域内，在该主表面与所述薄膜之间设有中间膜。
- [0033] (结构7)
- [0034] 根据结构6所述的掩模坯，其特征在于，所述中间膜是使ArF准分子激光器的曝光光线以1%以上的透过率透过的半透光膜。
- [0035] (结构8)
- [0036] 一种转印用掩模，其特征在于，在结构1~5中任一项所述的掩模坯中的所述薄膜上具备转印图案而形成。
- [0037] (结构9)
- [0038] 一种转印用掩模，其特征在于，在结构6或7所述的掩模坯中的所述中间膜上具备转印图案、在所述薄膜上具备包含遮光带的图案而形成。
- [0039] (结构10)
- [0040] 一种半导体器件的制造方法，其特征在于，具备使用结构8或9所述的转印用掩模将转印图案曝光转印到半导体基板上的抗蚀剂膜上的工序。
- [0041] 发明效果
- [0042] 根据本发明的掩模坯，在基板上形成了薄膜的情况下，容易目视辨认形成有薄膜的区域与未形成薄膜的区域的边界。由此，能够容易地进行设置于形成薄膜的溅射装置的掩模板的位置调整，以避免薄膜蔓延而形成至基板的侧面或倒角面。

## 附图说明

- [0043] 图1是表示本发明的实施方式的掩模坯的结构的主要部分剖面图。
- [0044] 图2是本发明的实施方式的基板的平面示意图。
- [0045] 图3是表示本发明的实施方式的相移掩模的制造工序的剖面示意图。
- [0046] 图4是本发明的实施方式的掩模坯的薄膜形成时使用的掩模板的主要部分的示意图。
- [0047] 图5是表示实施例1的主表面与遮光膜的边界附近的膜厚分布的曲线图。

## 具体实施方式

[0048] 以下,在对本发明的实施方式进行说明之前,对本发明的原委进行叙述。

[0049] 本发明者们对在基板上形成了薄膜的情况下,容易目视辨认形成有薄膜的区域与未形成薄膜的区域(基板露出的区域)的边界,由此,能够容易地进行设置在形成薄膜的溅射装置上的掩模板的位置调整,以避免薄膜蔓延而形成到基板的侧面或倒角面的掩模坯的结构进行了深入研究。

[0050] 根据上述情况,即使使用掩模板通过溅射形成薄膜,也难以避免一定量的溅射粒子蔓延并堆积在基板的主表面与掩模板的间隙中。即,成为在基板的主表面上的设计区域以所希望的厚度形成,但在该设计区域的边界的稍微外侧也形成有厚度薄的薄膜的状态。该形成的薄膜在主表面的未被掩模板覆盖的区域以大致均匀的厚度形成。但是,由于溅射粒子进入掩模板与基板的主表面的间隙的影响,该薄膜的端部不会成为具有垂直的侧壁的形状。即,该薄膜的端部位于比主表面的设计区域靠外侧仅一定距离的位置,形成于设计区域的外侧的薄膜成为厚度从设计区域的边界的位置朝向其端部逐渐变薄的形状。

[0051] 从主表面上的设计区域的边界至薄膜的端部的距离,即使在相同设计规格的2个溅射装置之间,也难以避免其距离产生差异。即使在使用相同的溅射装置的情况下,也会因溅射条件而产生差异。因此,实际上,在设置有掩模板的基板上,以所设计的成膜条件形成薄膜,确认薄膜的端部的位置,进行掩模板的位置调整。本发明者们考虑到进行掩模板的位置调整的频率较高,试采用了在薄膜的端部的识别中使用由CCD等摄像机拍摄的图像数据的方法(以下,有时将该方法称为“图像识别法”)。在使用该图像识别法的情况下,难以正确地检测主表面上的形成有薄膜的区域与未形成薄膜的区域(主表面露出的区域)的边界。在该图像识别法中,在由未形成薄膜的区域反射的光和由形成有薄膜的区域反射的光之间,得到一定以上的对比度的部位被识别为存在薄膜。由该图像识别法识别出的存在薄膜的区域的最外端的位置,比实际存在薄膜的区域的最外端的位置稍微靠内侧。

[0052] 本发明者们锐意研究的结果判明,根据薄膜的结构,存在由该图像识别法识别的薄膜存在的区域的最外端的位置与实际上薄膜存在的区域的最外端的位置之差变大,掩模板的位置调整的精度降低的情况。于是,本发明人研究了从在基板的主表面上通过溅射形成的薄膜的设计区域到薄膜的端部的薄膜的厚度的趋势的基础上,然后研究了该薄膜的厚度和可见光(具体而言,波长400nm~700nm的光。以下,有时将该波段的光称为“可见光区域的光”)与反射率的关系,进一步进行了深入研究。

[0053] 首先,根据薄膜的厚度的趋势,如果通过上述的图像取得法,能够在薄膜的厚度最大为10nm的部位识别薄膜的存在,则与实际存在薄膜的区域的最外端的位置的差较小,能

够高精度地进行掩模板的位置调整。为了容易地在薄膜的该部位识别薄膜的存在,希望在基板的主表面的未形成薄膜的外周区域的对可见光区域的光的表面反射率低。判明其表面反射率为10%以下即可。在此基础上,为了能够在薄膜的该部位识别薄膜的存在,希望薄膜的该部位对可见光区域的光的表面反射率与基板的主表面露出的部位对可见光区域的光的表面反射率之间的对比度为3.0以上。进而,为了容易识别薄膜的存在,即使该薄膜的厚度从10nm变薄1nm,也希望能够将上述对比度维持在3.0以上。

[0054] 即,本发明的掩模坯是具备基板和薄膜的掩模坯,其特征在于,所述基板具有两个主表面和侧面,在所述两个主表面与所述侧面之间设有倒角面,所述两个主表面中的一个主表面具有:包含该主表面的中心的内侧区域、和该内侧区域的外侧的外周区域,在所述主表面的内侧区域上设有所述薄膜,所述主表面的外周区域对波长400nm~700nm的光的表面反射率 $R_s$ 为10%以下,所述薄膜的膜厚为9nm~10nm范围内的部位中的一个部位对波长400nm~700nm的光的表面反射率设为 $R_f$ 时,对比度( $R_f/R_s$ )为3.0以上。

[0055] 图1是表示本发明的实施方式的掩模坯100的结构剖面图。图1所示的本发明的掩模坯100具有在透光性基板10上依次层叠有相移膜20、遮光膜30、硬掩模膜31的结构。

[0056] 透光性基板10除了合成石英玻璃以外,还可以由石英玻璃、铝硅酸盐玻璃、钠钙玻璃、低热膨胀玻璃( $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$ 玻璃等)等形成。其中,合成石英玻璃对ArF曝光光线的透过率高,还具有难以引起变形的充分的刚性,因此特别优选作为形成掩模坯的透光性基板的材料。容纳在腔室(未图示)内的基板10具有:两个主表面11(11a、11b)、侧面12、以及对主表面11与侧面12的边界部进行倒角加工而形成的倒角面13。从主表面11侧观察,主表面11与倒角面13的边界优选距基板的侧面12小于0.5mm,更优选为0.4mm以下。

[0057] 如图2所示,该两个主表面11中的一个主表面11a具有:包含该主表面11a的中心17的内侧区域14、和内侧区域14的外侧的外周区域15。在该内侧区域14上设置作为薄膜的遮光膜30。在外周区域15上实质上未形成遮光膜30,即主表面11a实质上露出。在实质上未形成遮光膜30的状态、或者主表面11a实质上露出的状态中,也包括构成遮光膜30的溅射粒子稍微附着而以小于1nm堆积的状态。如果是该程度的堆积状态,则难以成为缺陷的主要原因,与主表面11a完全露出的状态的表面反射率 $R_s$ 之间不产生实质的差。另外,图2所示的内侧区域14与外周区域15的边界线以及中心17是为了说明而附加的假想的线,在实际的基板中不必是实际附加的线,为了慎重起见进行附记。

[0058] 内侧区域14与外周区域15的边界线优选位于距基板10的倒角面13与主表面11a的边界0.05mm以上的内侧。

[0059] 另外,基板10中的外周区域15对波长为400nm~700nm的光的表面反射率 $R_s$ 优选为10%以下,更优选为8%以下,进一步优选为7%以下。表面反射率 $R_s$ 及后述的表面反射率 $R_f$ 都可以基于由CCD等摄像机拍摄的图像数据来测量。通过使外周区域15的表面反射率 $R_s$ 为上述范围,容易将与薄膜的膜厚为9nm~10nm的范围内的薄膜对波长400nm~700nm的光的表面反射率 $R_f$ 之间的对比度调整为3.0以上。

[0060] 在本实施方式中,如图1所示,在从内侧区域14与外周区域15的边界朝向主表面11a的中心17侧的内侧的区域内,在主表面11a与作为薄膜的遮光膜30之间设置有作为中间膜的相移膜20。

[0061] 相移膜20由含有硅的材料构成。

[0062] 相移膜20优选为具有使ArF准分子激光器的曝光光线以1%以上的透过率透过的功能(透过率)、和使透过了相移膜20的上述曝光光线与通过了与相移膜20的厚度相同距离的空气中的曝光光线之间产生150度以上210度以下的相位差的功能的半透光膜。另外,相移膜20的透过率优选为1%以上,更优选为2%以上。相移膜20的透过率优选为30%以下,更优选为20%以下。

[0063] 相移膜20的厚度优选为80nm以下,更优选为70nm以下。相移膜20的厚度优选为50nm以上。这是因为,为了在由非晶材料形成相移膜20的同时使相移膜20的相位差为150度以上,则需要50nm以上。

[0064] 在相移膜20中,为了满足所述光学特性与膜的厚度相关的诸条件,相移膜对曝光光线(ArF曝光光线)的折射率 $n$ 优选为1.9以上,更优选为2.0以上。另外,相移膜20的折射率 $n$ 优选为3.1以下,更优选为2.7以下。相移膜20对ArF曝光光线的消光系数 $k$ 优选为0.26以上,更优选为0.29以上。另外,相移膜20的消光系数 $k$ 优选为0.62以下,更优选为0.54以下。

[0065] 另外,包含相移膜20的薄膜的折射率 $n$ 和消光系数 $k$ 并不只由该薄膜的组成决定。该薄膜的膜密度和结晶状态等也是左右折射率 $n$ 和消光系数 $k$ 的要素。因此,调整通过反应性溅射形成薄膜时的各条件,使该薄膜成为所希望的折射率 $n$ 和消光系数 $k$ 。为了使相移膜20在上述折射率 $n$ 和消光系数 $k$ 的范围内,在通过反应性溅射形成时,调整惰性气体和反应性气体(氧气、氮气等)的混合气体的比率是有效的,但不仅限于此。涉及通过反应性溅射形成时的成膜室内的压力、对溅射靶施加的电力、靶与透光性基板10之间的距离等的位置关系等多种。另外,这些成膜条件是成膜装置所固有的条件,可进行适当调整,以使所形成的相移膜20成为所希望的折射率 $n$ 和消光系数 $k$ 。

[0066] 掩模坯100在相移膜20上具有作为薄膜的遮光膜30。通常,在二元型的转印用掩模中,形成转印图案的区域(转印图案形成区域)的外周区域要求确保规定值以上的光学浓度(OD),使得在使用曝光装置对半导体晶片上的抗蚀剂膜进行曝光转印时,抗蚀剂膜不会受到透过外周区域的曝光光线的影响。这一点同样也适用于相移掩模的情况。通常,在包含相移掩模的转印用掩模的外周区域,优选OD为3.0以上,至少需要大于2.0。相移膜20具有以规定的透过率透过曝光光线的功能,仅用相移膜20难以确保规定值的光学浓度。因此,在制造掩模坯100的阶段,为了确保欠缺的光学浓度,需要在相移膜20上层叠遮光膜30。通过形成这样的掩模坯100的结构,在制造相移掩模200(参照图3)的过程中,若去除使用相移效果的区域(基本上是转印图案形成区域)的遮光膜30,则能够制造在外周区域确保了规定值的光学浓度的相移掩模200。

[0067] 另外,遮光膜30在利用用于在相移膜20上形成转印图案(相移图案)的氟类气体进行干法蚀刻时,需要作为蚀刻掩模发挥功能。因此,遮光膜30在利用氟类气体的干法蚀刻中,需要应用相对于相移膜20具有充分的蚀刻选择性的材料。对于遮光膜30,要求能够高精度地形成应形成在相移膜20上的微细图案。遮光膜30的平均膜厚优选为60nm以下,更优选为50nm以下,进一步优选为40nm以下。如果遮光膜30的膜厚过厚,则不能高精度地形成应形成的微细图案。另一方面,要求遮光膜30满足如上所述所要求的光学浓度。因此,遮光膜30的平均膜厚除了成为内侧区域14与外周区域15的边界的端部区域以外,要求大于10nm,优选为15nm以上。在此,平均膜厚没有特别限定,可以通过将形成有遮光膜30的区域分割为约 $55\mu\text{m} \times$  约 $55\mu\text{m}$ 的区域,取在各区域中测量的膜厚的平均而算出。



[0068] 在本实施方式中,作为薄膜的遮光膜30构成为,在将遮光膜30的膜厚为9nm~10nm的范围内的部位中的一个部位对波长为400nm~700nm的光的表面反射率设为 $R_f$ 时,对比度( $R_f/R_s$ )为3.0以上。由此,容易识别形成有作为薄膜的遮光膜30的区域与未形成遮光膜30的区域的边界。另外,从目视辨认性的观点出发,上述一个部位对波长400nm~700nm的光的表面反射率 $R_f$ 优选为20%以上。

[0069] 如上所述,确定了上述表面反射率 $R_f$ 的遮光膜30(薄膜)的部位严格来说不是遮光膜30的最外端。但是,从遮光膜30的该部位的位置到最外端的位置的差较小,以此为基准可以充分地进行掩模板的位置调整。

[0070] 从确保导电性的观点出发,遮光膜30的薄膜电阻值优选为 $1\text{k}\Omega/\text{Square}$ 以下,更优选为 $0.5\text{k}\Omega/\text{Square}$ 以下。

[0071] 遮光膜30在将膜厚为9nm~10nm的范围内的部位中的一个部位对波长400nm的光的表面反射率设为 $R_{fB}$ 、将上述一个部位对波长550nm的光的表面反射率设为 $R_{fG}$ 、将上述一个部位对波长700nm的光的表面反射率设为 $R_{fR}$ 时,在3个上述表面反射率 $R_{fB}$ 、 $R_{fG}$ 及 $R_{fR}$ 之间计算出的标准偏差优选为1.0以下。能够比较容易地从由CCD等摄像机拍摄的图像数据的RGB值获得。对上述3个波长的光的各反射率的偏差小的一方,更容易目视辨认遮光膜30的存在。

[0072] 从目视辨认性的观点出发,遮光膜30对波长为400nm~700nm的光的消光系数 $k$ 优选为1.5以上,更优选为2.0以上。另外,遮光膜30对上述光的消光系数 $k$ 优选为4.0以下,更优选为3.5以下。

[0073] 遮光膜30可以应用单层结构及两层以上的层叠结构中的任一种。另外,单层结构的遮光膜及两层以上的层叠结构的遮光膜的各层,可以在膜或层的厚度方向为大致相同的组成的结构,也可以是在层的厚度方向组分梯度的结构。

[0074] 遮光膜30只要满足上述对比度的条件,则可以由任何材料形成。遮光膜30优选由含有铬的材料形成。作为形成遮光膜30的含有铬的材料,除了铬金属以外,还可以列举在铬(Cr)中含有选自氧(O)、氮(N)、碳(C)、硼(B)及氟(F)中的1种以上元素的材料。通常,铬类材料可由氯类气体和氧气的混合气体蚀刻,但铬金属对该蚀刻气体的蚀刻速率不太高。考虑到提高氯类气体和氧气的混合气体对蚀刻气体的蚀刻速率,作为形成遮光膜30的材料,优选铬中含有选自氧、氮、碳、硼和氟中的一种以上元素的材料。另外,也可以在形成遮光膜30的含有铬的材料中含有钼、铟及锡中的一种以上的元素。通过含有钼、铟及锡中的一种以上的元素,能够使对于氯类气体和氧气的混合气体的蚀刻速率更快。

[0075] 可以通过使用了含有铬的靶的反应性溅射法,在相移膜20上形成遮光膜30。作为溅射法,可以是使用直流(DC)电源的溅射法(DC溅射),也可以是使用高频(RF)电源的溅射法(RF溅射)。另外,可以是磁控溅射方式,也可以是常规方式。从机构简单的观点出发,优选DC溅射。另外,从成膜速率变快,生产率提高的观点出发,优选使用磁控溅射方式。另外,成膜装置可以是直列型也可以是单片型。

[0076] 作为形成遮光膜30时使用的溅射气体,可以列举:含有不含氧而含有碳的气体( $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 等)、不含碳而含有氧的气体( $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 等)和惰性气体(Ar、Kr、Xe、He、Ne等)的混合气体;含有含碳及氧的气体( $\text{CO}_2$ 、CO等)和惰性气体的混合气体;或者在惰性气体和含碳及氧的气体中含有不含氧而含有碳的气体( $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 等)及不含碳而含有氧的气体中的至

少一种的混合气体中的任一种。特别是,当使用 $\text{CO}_2$ 和惰性气体的混合气体作为溅射气体时是安全的,由于 $\text{CO}_2$ 气体的反应性比氧气低,所以气体能够均匀地蔓延至腔室内的较大范围,所形成的遮光膜30的膜质变得均匀,从这一点来看是优选的。作为导入方法,可以分别导入腔室内,也可以将几种气体集中或将全部气体混合导入。

[0077] 靶的材料不仅是铬单体,只要铬为主要成分即可,可以使用在铬中添加了含有氧、碳的任一种的铬或组合了氧、碳的铬的靶。

[0078] 另外,本发明的掩模坯不限于图1所示的结构,也可以构成为在相移膜20与遮光膜30之间隔着其他膜(蚀刻阻挡膜)。在这种情况下,优选构成为,由上述含铬材料形成蚀刻阻挡膜,由含硅材料或含钽材料形成遮光膜30。

[0079] 另外,本发明的掩模坯不限于上述的相移掩模用的掩模坯,也可以适用于二元掩模用的掩模坯。该情况下的掩模坯成为在透光性基板10的主表面11a与遮光膜30之间不设置相移膜20的结构。另外,仅由遮光膜30确保上述规定的光学浓度。通过在这样的掩模坯的遮光膜30上形成转印图案,能够形成二元掩模(转印用掩模)。

[0080] 另外,本发明的掩模坯也可以是EUV光刻(Extreme Ultraviolet Lithography)用的反射型掩模坯。在这种情况下,优选由本实施方式的薄膜构成吸收体膜。

[0081] 在形成遮光膜30的含有硅的材料中,可以含有过渡金属,也可以含有过渡金属以外的金属元素。形成在遮光膜30上的图案基本上是外周区域中的遮光带图案,这是因为ArF曝光光线的累积照射量小于转印图案区域中的ArF曝光光线的累积照射量,并且精细图案很少被配置在该外周区域中,并且即使ArF耐光性低,也难以出现实质性问题。另外,因为若在遮光膜30中含有过渡金属,则与不含有过渡金属的情况相比,遮光性能大幅提高,可以使遮光膜30的厚度变薄。作为遮光膜30中含有的过渡金属,可以列举: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)等任意一种金属或这些金属的合金。

[0082] 在掩模坯100中,也可以构成为在遮光膜30上进一步层叠由对蚀刻遮光膜30时使用的蚀刻气体具有蚀刻选择性的材料形成的硬掩模膜31。如图1所示,由于硬掩模膜31形成在比遮光膜30靠内侧的区域,所以在确保遮光膜30与抗蚀剂膜的导电性方面没有障碍。硬掩模膜31在直至在其正下方的遮光膜30上形成图案的干法蚀刻结束为止的期间,只要具有能够作为蚀刻掩模发挥功能的膜的厚度即可,基本上不受光学浓度的限制。因此,硬掩模膜31的厚度与遮光膜30的厚度相比能够大幅度地变薄。而且,有机类材料的抗蚀剂膜在直至在该硬掩模膜上形成图案的干法蚀刻结束为止的期间,只要具有作为蚀刻掩模发挥功能的膜的厚度即可,所以与以往相比能够大幅度地减薄厚度。抗蚀剂膜的薄膜化对提高抗蚀剂分辨率和防止图案倒塌具有效果,在应对微细化要求方面极为重要。

[0083] 在遮光膜30由含有铬的材料形成的情况下,该硬掩模膜31优选由上述的含有硅的材料形成。另外,该情况的硬掩模膜31具有与有机类材料的抗蚀剂膜的密合性低的趋势,因此优选对硬掩模膜31的表面实施HMDS(Hexamethyldisilazane:六甲基二硅胺)处理,提高表面的密合性。另外,该情况的硬掩模膜更优选由 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{SiON}$ 等形成。

[0084] 另外,作为遮光膜30由含有铬的材料形成时的硬掩模膜31的材料,除了上述以外,还可以适用含有钽的材料。作为该情况下的含有钽的材料,除了钽金属以外,还可以列举在钽中含有选自氮、氧、硼、碳及硅中的一种以上元素的材料等。例如,可以列举Ta、TaN、TaO、

TaON、TaBN、TaBO、TaBON、TaCN、TaCO、TaCON、TaBCN、TaBOCN、TaSi、TaSiN、TaSiO、TaSiON、TaSiBN、TaSiBO、TaSiBON、TaSiC、TaSiCN、TaSiCO、TaSiCON等。另外,在遮光膜30由含有硅的材料形成的情况下,硬掩模膜31优选由上述的含有铬的材料形成。

[0085] 在掩模坯100中,也可以与遮光膜30的表面(在形成有硬掩模膜31的情况下是硬掩模膜31的表面)相接地形成有机类材料的抗蚀剂膜。在与DRAM hp 32nm世代对应的微细图案的情况下,有时在应形成于遮光膜30的遮光图案上设置线宽为40nm的SRAF (Sub—Resolution Assist Feature)。但是,即使在这种情况下,通过如上所述地设置硬掩模膜31,也能够抑制抗蚀剂膜的膜厚,由此,能够将由该抗蚀剂膜构成的抗蚀剂图案的截面纵横比降低为1:2.5。因此,能够抑制抗蚀膜显影时、冲洗时等抗蚀图案倒塌或脱离。另外,抗蚀剂膜的膜厚更优选为80nm以下。抗蚀剂膜优选为电子束描绘曝光用的抗蚀剂,进而更优选该抗蚀剂为化学放大型。

[0086] 以上结构的掩模坯100按如下顺序制造。首先,准备透光性基板10。该透光性基板10的侧面12及主表面11被研磨成规定的表面粗糙度(例如,在一边长为1 $\mu$ m的四边形的内侧区域内,均方根粗糙度Rq为0.2nm以下),然后,实施规定的清洗处理及干燥处理。

[0087] 接着,在该透光性基板10上,通过溅射法形成相移膜20。在形成相移膜20之后,进行在规定的加热温度下的退火处理。接着,在相移膜20上,通过溅射法形成上述遮光膜30。

[0088] 图4表示形成遮光膜30时使用的掩模板的主要部分。如该图所示,基板10的两端由基板保持部51定位保持。而且,在基板10的上方设有覆盖其周缘部的遮掩板52。遮掩板52在保持与基板10非接触的状态的同时,以能够以相对于基板10的主表面11a的中心17接近或离开的方式进行位置调整的状态设置。通过调整这些遮掩板52的位置,能够抑制从溅射靶50供给的遮光膜材料附着于基板10的周缘部。

[0089] 然后,在遮光膜30上通过溅射法形成上述的硬掩模膜31。在利用溅射法的各层的形成中,使用以规定的组成比含有构成各层的材料的溅射靶及溅射气体,进而根据需要使用上述的惰性气体与反应性气体的混合气体作为溅射气体来进行形成。之后,在该掩模坯100具有抗蚀剂膜的情况下,根据需要对硬掩模膜31的表面实施HMDS (Hexamethyldisilazane)处理。然后,在进行了HMDS处理的硬掩模膜31的表面上,通过旋涂法等涂敷法形成抗蚀剂膜,完成掩模坯100。

[0090] 作为该实施方式的转印用掩模的相移掩模200的特征在于,在掩模坯100的相移膜20上形成转印图案(相移图案)20a,在遮光膜30上形成包含遮光带的遮光图案30b。在掩模坯100上设置有硬掩模膜的结构的情况下,在该相移掩模200的制作过程中去除硬掩模膜31。

[0091] 本发明的相移掩模200的制造方法使用上述掩模坯100,其特征在于,包括:通过干法蚀刻在遮光膜30上形成转印图案的工序;通过以具有转印图案的遮光膜30作为掩模的干法蚀刻在相移膜20上形成转印图案的工序;通过以具有遮光带图案的抗蚀剂膜(抗蚀剂图案40b)作为掩模的干法蚀刻在遮光膜30上形成遮光图案30b的工序。以下,根据图3所示的制造工序,说明本发明的相移掩模200的制造方法。

[0092] 首先,在掩模坯100的硬掩模膜31上通过旋涂法形成抗蚀剂膜。接着,对该抗蚀剂膜,用电子束曝光描绘应形成在相移膜20上的第一图案(相移图案)。另外,此时,未图示的地线引脚与形成有抗蚀剂膜的遮光膜30接触,在抗蚀剂膜与遮光膜30之间确保接地(参照

图2中的地线引脚接地部位16)。由此,能够抑制曝光描绘时的充电。然后,对抗蚀剂膜进行PEB处理、显影处理、后烘烤处理等规定的处理,在抗蚀剂膜上形成与相移图案对应的第一抗蚀剂图案40a(参照图3(a))。

[0093] 接着,将抗蚀剂图案40a作为掩模,使用氟类气体进行硬掩模膜31的干法蚀刻,在硬掩模膜31上形成作为第一图案的硬掩模图案31a(参照图3(b))。然后,去除抗蚀剂图案40a。另外,在此,也可以在不去除抗蚀剂图案40a而使其残留的状态下,进行遮光膜30的干法蚀刻。在该情况下,在遮光膜30的干法蚀刻时抗蚀剂图案40a消失。

[0094] 接着,将硬掩模图案31a作为掩模,进行使用了含氧氯类气体的干法蚀刻,在遮光膜30上形成作为第一图案的遮光图案30a(参照图3(c))。遮光膜30的干法蚀刻中的氯类气体与氧气的混合气体的混合比率,以蚀刻装置内的气体流量比计,优选为氯类气体:氧气=10以上:1,更优选为15以上:1,进一步优选为20以上:1。通过使用氯类气体的混合比率高的蚀刻气体,能够提高干法蚀刻的各向异性。另外,在遮光膜30的干法蚀刻中,氯类气体与氧气的混合气体的混合比率,以在蚀刻腔室内的气体流量比计,优选为氯类气体:氧气=40以下:1。

[0095] 接着,将遮光图案30a作为掩模,进行使用了氟类气体的干法蚀刻,在相移膜20上形成作为第一图案的相移图案20a,并且去除硬掩模图案31a(参照图3(d))。接着,通过旋涂法在遮光图案30a上形成抗蚀剂膜。对于该抗蚀剂膜,用电子束曝光描绘作为应形成在遮光膜30上的第二图案的遮光图案。然后,进行显影处理等规定的处理,形成具有作为与遮光图案对应的第二图案的抗蚀剂图案40b的抗蚀剂膜(参照图3(e))。

[0096] 接着,将抗蚀剂图案40b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30上形成作为第二图案的遮光图案30b(参照图3(f))。进而,去除抗蚀剂图案40b,并经过清洗等规定的处理,得到相移掩模200(参照图3(g))。

[0097] 另外,作为在上述制造工序中的干法蚀刻中使用的氯类气体,只要含有Cl即可,没有特别限制。例如,作为氯类气体,可以列举 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiCl}_2$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{BCl}_3$ 等。另外,作为在上述制造工序中的干法蚀刻中使用的氟类气体,只要含有F即可,没有特别限制。例如,作为氟类气体,可以列举 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 、 $\text{SF}_6$ 等。特别是不含C的氟类气体对玻璃基板的蚀刻速率比较低,因此能够进一步减小对玻璃基板的损伤。

[0098] 本发明的相移掩模200是使用上述掩模坯100制作的。因此,能够确保对抗蚀剂的接地,并且能够抑制产生灰尘,因此能够进行良好的图案转印。

[0099] 本发明的半导体器件的制造方法的特征在于,具有使用上述相移掩模200、或使用上述掩模坯100制造的相移掩模200,将转印图案曝光转印到半导体基板上的抗蚀剂膜上的工序。因此,即使将该相移掩模200设置在曝光装置上,从该相移掩模200的透光性基板1侧照射ArF曝光光线,向转印对象物(半导体晶片上的抗蚀剂膜等)进行曝光转印,也能够以高精度向转印对象物转印所希望的图案。

[0100] 实施例

[0101] 以下,通过实施例更具体地说明本发明的实施方式。

[0102] (实施例1)

[0103] (掩模坯的制造)

[0104] 参照图1,准备由主表面的尺寸为约152mm×约152mm、厚度为约6.35mm的合成石英

玻璃构成的透光性基板1。该透光性基板10的主表面被研磨成规定的表面粗糙度( $R_q$ 为0.2nm以下),然后,实施规定的清洗处理和干燥处理。该透光性基板10具有两个主表面11和四个侧面12,在主表面11与侧面12之间具有倒角面13。从主表面11侧观察,倒角面13与主表面11的边界(棱线)位于距基板的侧面12仅0.4mm的中心17侧的位置。在该透光性基板10的主表面11a的多个部位,测量了对波长为400nm~700nm的光的表面反射率 $R_s$ ,结果在任一区域中都为7%以下(波长400nm:6.99%,波长550nm:6.75%,波长700nm:6.62%)。

[0105] 接着,在单片式DC溅射装置内设置透光性基板10,使用钼(Mo)与硅(Si)的混合烧蚀靶(Mo:Si=11原子%:89原子%),并通过以氩(Ar)、氮( $N_2$ )及氦(He)的混合气体作为溅射气体的反应性溅射(DC溅射),在透光性基板10上以69nm的厚度形成由钼、硅及氮构成的相移膜20。在形成该相移膜20的溅射时,使用了图4所示的掩模板。所使用的掩模板具有以基板的中心为基准的一边长为146mm的正方形的开口。

[0106] 接着,对形成有该相移膜20的透光性基板10,进行用于降低相移膜20的膜应力、以及用于在表层形成氧化层的加热处理。具体而言,使用加热炉(电炉),在大气中将加热温度设为450℃、加热时间设为1小时,进行加热处理。使用相移量测量装置(MPM193,激光技术公司制造(レーザーテック公司制造)),测量加热处理后的相移膜20对波长193nm的光的透过率和相位差,结果透过率为6.0%,相位差为177.0度(deg)。

[0107] 接着,在单片式DC溅射装置内设置形成有相移膜20的透光性基板10,使用铬(Cr)靶,进行在氩(Ar)、二氧化碳( $CO_2$ )及氦(He)的混合气体环境下的反应性溅射(DC溅射)。由此,与相移膜20相接,以18nm的膜厚形成由铬、氧及碳构成的遮光膜(CrOC膜)30。在形成该遮光膜30的溅射时也使用了掩模板。但是,在此使用的掩模板具有以基板的中心为基准的边长为150mm的正方形的开口(即,设计区域是一边长为150mm的正方形的区域)。基板的主表面11的一边长的大小为151.2mm,与设计区域之间的富裕度相当小。

[0108] 接着,对形成有上述遮光膜(CrOC膜)30的透光性基板10实施加热处理。具体而言,使用加热板,在大气中将加热温度设为280℃、加热时间设为5分钟,进行加热处理。加热处理后,对层叠有相移膜20及遮光膜30的透光性基板10,使用分光光度计(安捷伦科技公司制造(アジレントテクノロジー社製) Cary4000),测量相移膜20和遮光膜30的层叠结构的ArF准分子激光器的光的波长(约193nm)下的光学浓度,结果可确认超过2.0。

[0109] 接着,分别对形成有遮光膜30的透光性基板10的主表面11a的四个角,使用CCD摄像机取得放大的图像数据。所取得的各图像数据能够目视辨认遮光膜30与主表面11a的边界。但是,在该四个角的各图像数据中,发现了主表面11a全部被遮光膜30覆盖的部位(存在遮光膜30蔓延至倒角面13的可能性)。即,判明掩模板未配置在适当的位置。于是,分别对四个角的各图像数据,以侧面12为基准,分别计测到露出主表面11a的区域(未形成遮光膜30的区域)与形成遮光膜30的区域的边界的距离。根据该结果,计算出溅射时的透光性基板10的中心17与掩模板的中心之间的差,进行掩模板的设置位置的微调整。

[0110] 接着,准备另一透光性基板10,按照与上述相同的顺序,通过溅射形成了相移膜20和遮光膜30。进而,以与上述同样的顺序,取得形成有遮光膜30的透光性基板10的主表面11a的四个角的各图像数据。然后,以与上述同样的顺序,分别对四个角的各图像数据,以侧面12为基准,分别计测到露出主表面11a的区域与形成遮光膜30的区域的边界的距离。其结果是,在四个角的任一处,都能够目视辨认出主表面11a露出的区域与形成有遮光膜30的区

域的边界。另外,到以侧面12为基准的边界的距离也大致相同。

[0111] 接着,用接触式微细形状测量机(小坂研究所制ET-4000)测量了主表面11a与遮光膜30的边界附近的膜厚分布。其结果如图5所示。根据该结果可知,从主表面11a上的侧面12朝向内侧,从0.47mm~0.53mm之间的距离的位置开始形成遮光膜30。另外,根据上述图像数据测量了遮光膜30的厚度为9nm~10nm之间的多个测量部位(部位)对波长400nm~700nm的光的表面反射率 $R_f$ ,结果平均为23.65%,对上述波长范围内的光的表面反射率 $R_f$ 均为20%以上。进而,计算出上述测量部位的遮光膜30的表面反射率 $R_f$ 相对于主表面11a的表面反射率 $R_s$ 的对比度( $R_f/R_s$ ),结果最小为3.29,为3.0以上。进而,在表面反射率 $R_f$ 最大(24.69%)的测量位置的对波长400nm的光的表面反射率 $R_{fB}$ 为24.96%,对波长550nm的光的表面反射率 $R_{fG}$ 为25.06%,对波长700nm的光的表面反射率 $R_{fR}$ 为24.08%。在三个上述表面反射率 $R_{fB}$ 、 $R_{fG}$ 和 $R_{fR}$ 之间计算出的标准偏差为0.441,为1.0以下。

[0112] 将形成有该遮光膜30的区域(即内侧区域14)分割为 $55\mu\text{m}\times 55\mu\text{m}$ 的区域,取在各区域中测量的膜厚的平均,由此计算出遮光膜30的平均膜厚。计算出的遮光膜30的平均膜厚为18nm。

[0113] 接着,准备另一透光性基板10,按照与上述相同的顺序,通过溅射形成相移膜20,在微调整后的掩模板的设置位置通过溅射形成遮光膜30。接着,在单片式DC溅射装置内,设置层叠有相移膜20及遮光膜30的透光性基板10,使用硅(Si)靶,通过在氩(Ar)和一氧化氮(NO)的混合气体环境下的反应性溅射(DC溅射),在遮光膜30上且在遮光膜30的端部的内侧,以5nm的厚度形成由硅、氮和氧构成的硬掩模膜31。此时,使用具有以基板的中心为基准的一边长为146mm的正方形开口的掩模板。进而实施规定的清洗处理,制造了实施例1的掩模坯100。

[0114] 准备在另一透光性基板10的主表面11a上以相同条件仅形成遮光膜30并进行了加热的基板。测量该遮光膜30的薄膜电阻值,结果为 $0.246\text{k}\Omega/\text{Square}$ ,为 $0.5\text{k}\Omega/\text{Square}$ 以下。另外,使用分光椭圆偏振计,测量了遮光膜30对波长400nm~700nm的光的折射率 $n$ 和消光系数 $k$ 。其结果是,对波长400nm的光的消光系数 $k$ 为2.33,对波长550nm的光的消光系数 $k$ 为2.53,对波长700nm的光的消光系数 $k$ 为3.01,可以确认为2.0以上。另外,对波长400nm的光的折射率 $n$ 为2.52,对波长550nm的光的折射率 $n$ 为2.96,对波长700nm的光的折射率 $n$ 为3.57。

[0115] 进而,对该遮光膜30用X射线光电子分光法(有XPS、RBS修正)进行了分析。其结果是,可以确认遮光膜30的与透光性基板10侧相反侧的表面附近的区域(从表面至2nm左右的深度的区域)具有氧含量比其以外的区域多的组分梯度部(氧含量为40原子%以上)。另外可知,在遮光膜30的除组分梯度部之外的区域中的各构成元素的含量的平均值为Cr:71原子%、O:14原子%、C:15原子%。进而,遮光膜30的除组分梯度部之外的区域的厚度方向上的各构成元素之差均为3原子%以下,可以确认实质上没有厚度方向的组分梯度。

[0116] 接着,使用该实施例1的掩模坯100,按照以下的顺序制造了实施例1的半色调型的相移掩模200。首先,对硬掩模膜31的表面进行HMDS处理。接着,通过旋涂法,与硬掩模膜31的表面相接,以膜厚80nm形成由电子束描绘用化学放大型抗蚀剂构成的抗蚀剂膜。接着,对该抗蚀剂膜,电子束描绘作为应形成于相移膜20的相移图案的第一图案,进行规定的显影处理和清洗处理,形成了具有第一图案的抗蚀剂图案40a(参照图3(a))。在该电子束描绘

时,在地线引脚接地部位16,使遮光膜30与地线引脚(未图示)接触。由此,能够在抗蚀剂膜的所希望的位置描绘电子束,形成所希望的抗蚀剂图案40a。

[0117] 接着,将抗蚀剂图案40a作为掩模,进行使用了 $\text{CF}_4$ 气体的干法蚀刻,在硬掩模膜31上形成作为第一图案的硬掩模图案31a(参照图3(b))。

[0118] 接着,去除了抗蚀剂图案40a。接着,将硬掩模图案31a作为掩模,进行使用了氯气( $\text{Cl}_2$ )与氧气( $\text{O}_2$ )的混合气体(气体流量比 $\text{Cl}_2:\text{O}_2=13:1$ )的干法蚀刻,在遮光膜30上形成了作为第一图案的遮光图案30a(参照图3(c))。

[0119] 接着,将遮光图案30a作为掩模,进行使用了氟类气体( $\text{SF}_6+\text{He}$ )的干法蚀刻,在相移膜20上形成作为第一图案的相移图案20a,并且同时去除了硬掩模图案31a(参照图3(d))。

[0120] 接着,在遮光图案30a上,通过旋涂法,以膜厚150nm形成了由电子束描绘用化学放大型抗蚀剂构成的抗蚀剂膜。接着,对抗蚀剂膜曝光描绘作为应形成在遮光膜上的图案(包含遮光带图案的图案)的第二图案,进而进行显影处理等规定的处理,以形成了具有遮光图案的抗蚀剂图案40b(参见图3(e))。接着,将抗蚀剂图案40b作为掩模,进行使用了氯气( $\text{Cl}_2$ )与氧气( $\text{O}_2$ )的混合气体(气体流量比 $\text{Cl}_2:\text{O}_2=4:1$ )的干法蚀刻,在遮光膜30上形成了作为第二图案的遮光图案30b(参照图3(f))。进而,去除抗蚀剂图案40b,并经过清洗等规定的处理,得到相移掩模200(参照图3(g))。

[0121] 对于得到以上顺序制作的相移掩模200,使用AIMS193(Carl Zeiss公司制),进行了以波长193nm的曝光光线曝光转印到半导体器件上的抗蚀剂膜时的转印像的模拟。对该模拟的曝光转印像进行了验证,结果充分满足设计规格。从该结果可知,即使将该实施例1的相移掩模200设置在曝光装置的掩模台上,并曝光转印到半导体器件上的抗蚀剂膜上,最终也能够高精度地形成在半导体器件上形成的电路图案。

[0122] (比较例1)

[0123] (掩模坯的制造)

[0124] 该比较例1的掩模坯,除了遮光膜以外,按照与实施例1同样的顺序制造。该比较例1的遮光膜与实施例1的遮光膜3变更了成膜条件。具体而言,在单片式DC溅射装置内设置形成有相移膜的透光性基板,使用铬(Cr)靶,在氩(Ar)、二氧化碳( $\text{CO}_2$ )及氦(He)的混合气体环境下进行了反应性溅射(DC溅射)。由此,与相移膜相接,以24nm的膜厚形成了由铬、氧及碳构成的遮光膜( $\text{CrO}_C$ 膜)。另外,在形成该遮光膜30的溅射时也与实施例1同样,使用具有边长为150mm的正方形开口的掩模板。

[0125] 接着,对形成有上述遮光膜( $\text{CrO}_C$ 膜)的透光性基板,在与实施例1的情况相同的条件下实施加热处理。加热处理后,对于层叠有相移膜及遮光膜的透光性基板,使用分光光度计(安捷伦科技公司制造(アジレントテクノロジー社製) Cary4000),测量了相移膜与遮光膜的层叠结构的ArF准分子激光器的光的波长(约193nm)下的光学浓度,结果确认为3.0以上。

[0126] 接着,以与实施例1同样的顺序,分别对形成有比较例1的遮光膜的透光性基板的主表面的四个角,使用CCD摄像机取得了放大后的图像数据。但是,所取得的各图像数据难以目视辨认遮光膜与主表面的边界。因此,难以计算出溅射时的透光性基板10的中心17与掩模板的中心之间的差,难以高精度地进行掩模板的设置位置的微调整。

[0127] 接着,用接触式微细形状测量机(小坂研究所制ET-4000)测量了主表面与比较例1的遮光膜的边界附近的膜厚分布。根据上述图像数据,测量了该遮光膜的厚度为9nm~10nm之间的多个测量部位(部位)对波长400nm~700nm的光的表面反射率 $R_f$ ,结果平均为14.85%,对上述波长范围内的光的表面反射率 $R_f$ 均大幅低于20%。进而,计算出上述测量部位的比较例1的遮光膜的表面反射率 $R_f$ 相对于主表面的表面反射率 $R_s$ 的对比度( $R_f/R_s$ ),结果最大为2.27,大幅低于3.0。进而,表面反射率 $R_f$ 最大(15.51%)的测量部位的对波长400nm的光的表面反射率 $R_{fB}$ 为17.85%,对波长550nm的光的表面反射率 $R_{fG}$ 为15.37%,对波长700nm的光的表面反射率 $R_{fR}$ 为13.32%。在三个表面反射率 $R_{fB}$ 、 $R_{fG}$ 和 $R_{fR}$ 之间计算出的标准偏差为1.853,大幅度超过1.0。

[0128] 另外,将形成有该遮光膜30的区域(即内侧区域14)分割为 $55\mu\text{m} \times 55\mu\text{m}$ 的区域,取在各区域中测量的膜厚的平均,由此计算出遮光膜30的平均膜厚。计算出的遮光膜30的平均膜厚为24nm。

[0129] 准备在另一透光性基板的主表面上以相同条件仅形成遮光膜并进行了加热处理的基板。测量了该比较例1的遮光膜的薄膜电阻值,结果为 $168\text{k}\Omega/\text{Square}$ ,大幅度超过 $1.0\text{k}\Omega/\text{Square}$ 。另外,使用分光椭圆偏振计,测量了遮光膜对波长400nm~700nm的光的折射率 $n$ 和消光系数 $k$ 。其结果是,对波长400nm的光的消光系数 $k$ 为1.23,对波长550nm的光的消光系数 $k$ 为1.27,对波长700nm的光的消光系数 $k$ 为1.2,低于2.0。另外,对波长400nm的光的折射率 $n$ 为2.42,对波长550nm的光的折射率 $n$ 为2.64,对波长700nm的光的折射率 $n$ 为2.67。

[0130] 进而,对该遮光膜用X射线光子分光法(有XPS、RBS修正)进行了分析。其结果是,可以确认遮光膜的与透光性基板侧相反侧的表面附近的区域(从表面至2nm左右的深度的区域)具有氧含量比其以外的区域多的组分梯度部(氧含量为40原子%以上)。另外可知,遮光膜的除组分梯度部以外的区域中的各构成元素的含量以平均值计为Cr:56原子%,O:29原子%,C:15原子%。进而,遮光膜的除组分梯度部以外的区域的厚度方向上的各构成元素之差均为3原子%以下,可以确认实质上没有厚度方向的组分梯度。

[0131] 比较例1中的遮光膜由于难以目视辨认主表面露出的区域与形成有遮光膜的区域边界,因此难以高精度地进行掩模板的设置位置的微调整。因此,难以可靠地避免遮光膜蔓延而形成至基板的侧面或倒角面。

[0132] (相移掩模的制造)

[0133] 接着,使用该比较例1的掩模坯,按照与实施例1同样的顺序,制作了多片的比较例1的相移掩模。

[0134] 对于制作的比较例1的相移掩模,与实施例1同样地使用AIMS193(Carl Zeiss公司制),进行以波长193nm的曝光光线曝光转印到半导体器件上的抗蚀剂膜时的转印像的模拟。对该模拟的曝光转印像进行了验证,结果在几个相移掩模中确认了转印缺陷。推测这是因为,由于抗蚀剂的充电而不能进行正确的图案描绘,或在基板的倒角面附着遮光膜而产生灰尘,是产生转印缺陷的主要原因。从该结果可以说,在将该比较例1的相移掩模设置在曝光装置的掩模台上,并曝光转印到半导体器件上的抗蚀剂膜上的情况下,最终会在半导体器件上形成的电路图案中产生缺陷部位。

[0135] 符号说明

[0136] 10:透光性基板



- [0137] 11 (11a、11b) :主表面
- [0138] 12:侧面
- [0139] 13:倒角面
- [0140] 14:内侧区域
- [0141] 15:外周区域
- [0142] 16:地线引脚接地部位
- [0143] 17:中心
- [0144] 20:相移膜
- [0145] 20a:相移图案
- [0146] 30:遮光膜
- [0147] 30a、30b:遮光图案
- [0148] 31:硬掩模膜
- [0149] 31a:硬掩模图案
- [0150] 40a、40b:抗蚀剂图案
- [0151] 50:溅射靶
- [0152] 51:基板保持部
- [0153] 52:遮掩板
- [0154] 100:掩模坯
- [0155] 200:相移掩模

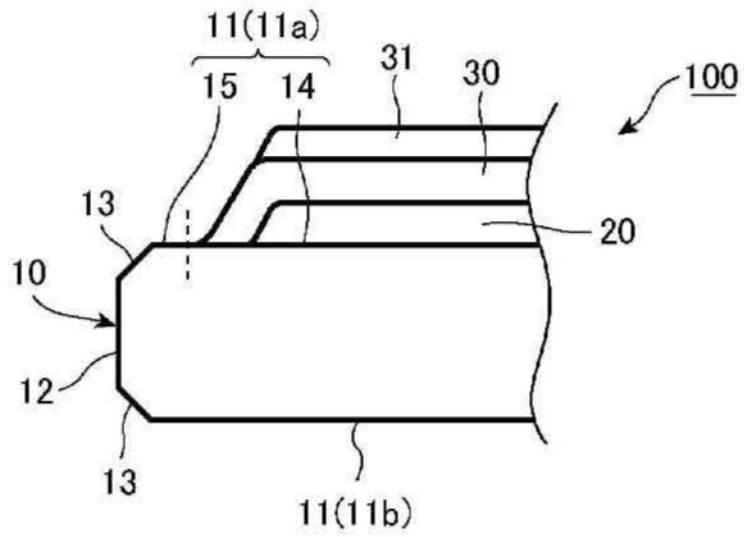


图1

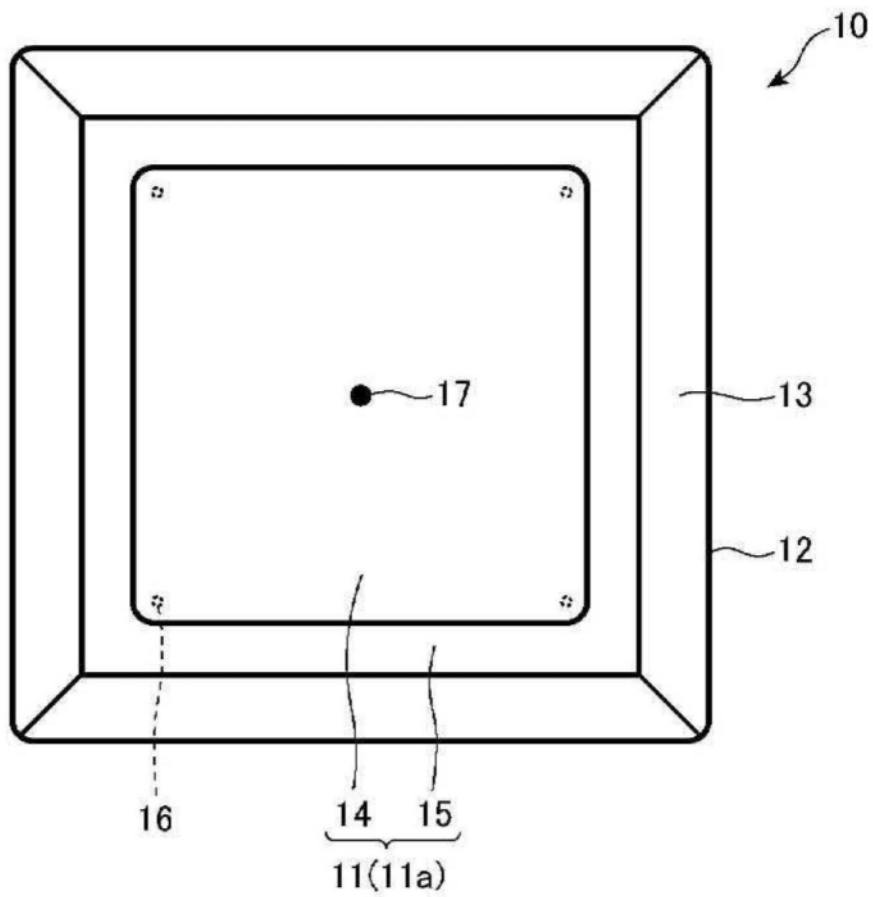


图2

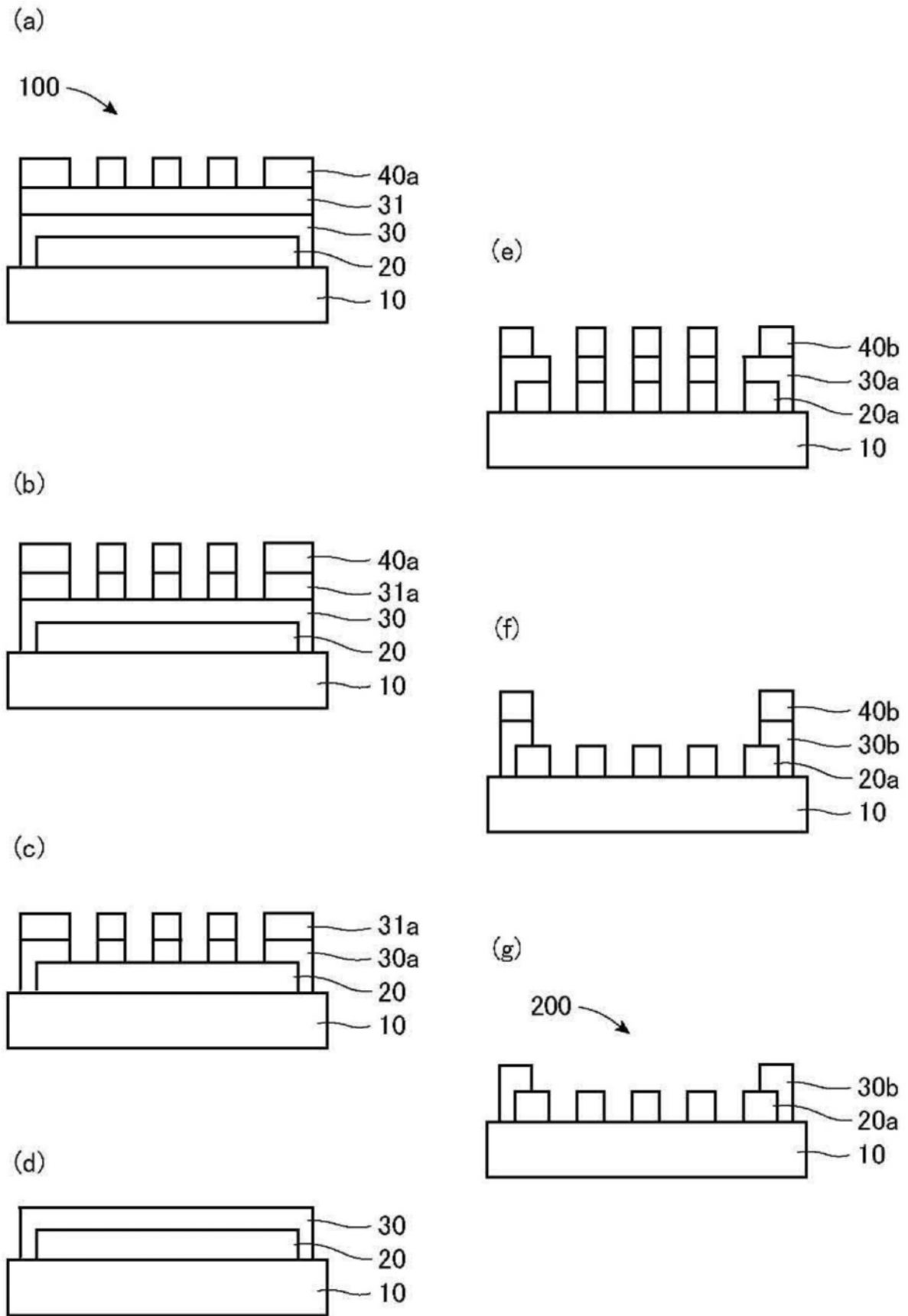


图3

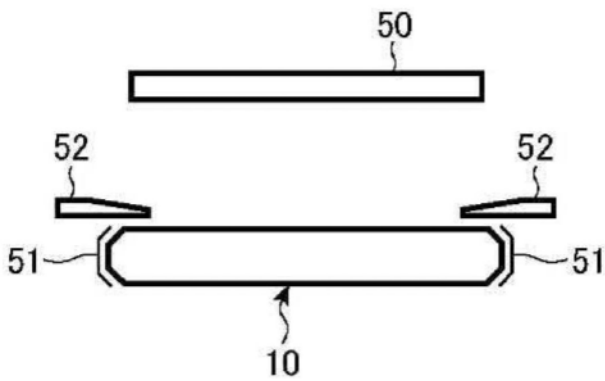


图4

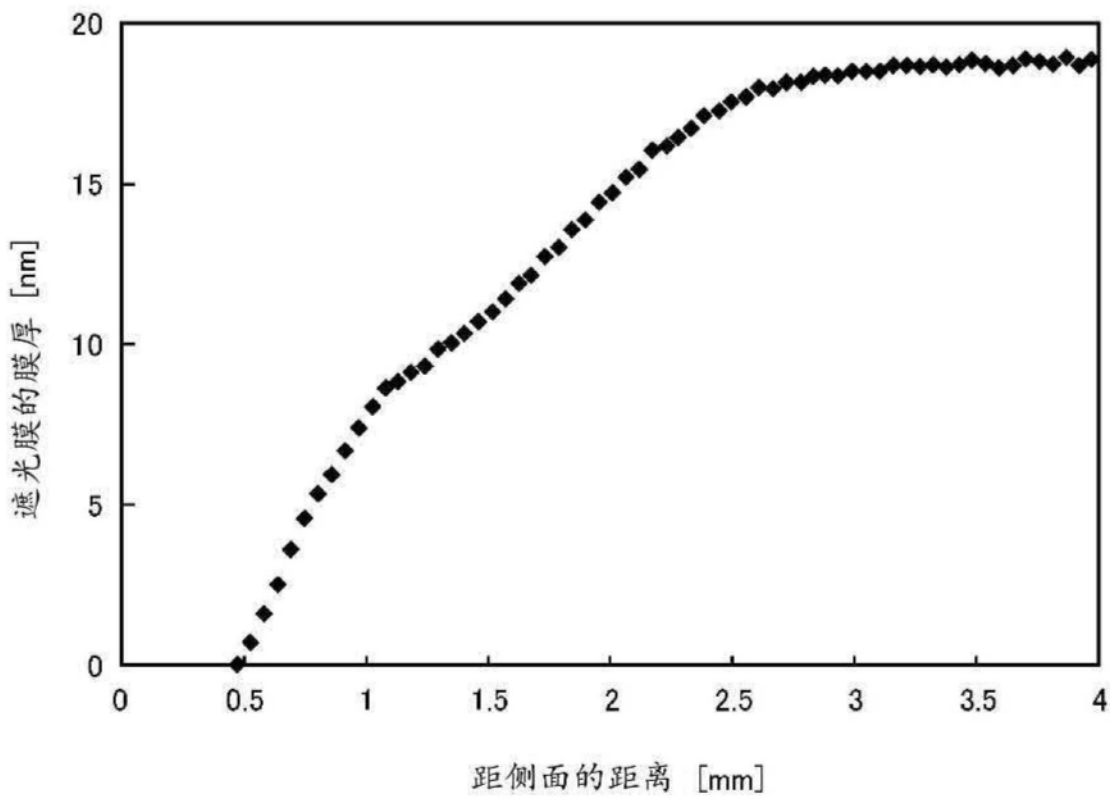


图5