



(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 I470339 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：099104275

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 11 日

(51)Int. Cl. : G03F1/26 (2012.01)

(30)優先權：2009/02/13 日本

2009-030925

(71)申請人：H O Y A 股份有限公司 (日本) HOYA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：橋本雅廣 HASHIMOTO, MASAHIRO (JP)；鈴木壽幸 SUZUKI, TOSHIYUKI

(JP)；岩下浩之 IWASHITA, HIROYUKI (JP)

(74)代理人：何金塗

(56)參考文獻：

TW 200714411A

JP 2006-126816A

US 2004/0197679A1

審查人員：劉宇軒

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：3 共 50 頁

(54)名稱

空白光罩及其製法、以及光罩及其製法

PHOTOMASK BLANK AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME, PHOTOMASK AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)摘要

為了製作適用波長 200nm 以下的曝光光的光罩所使用的空白光罩係在透光性基板上具備薄膜，前述薄膜包含過渡金屬、矽及碳，並且由具有碳化矽及/或過渡金屬碳化物的材料構成。

A photomask blank is for use in manufacturing a photomask for which exposure light having a wavelength of 200nm or less is used. The photomask blank has a light transmitting substrate and a thin film formed on the substrate. The thin film contains transition metal, silicon, and carbon and is made of a material having silicon carbide and/or transition metal carbide.

1 . . . 透光性基板

2 . . . 薄膜

10 . . . 空白光罩

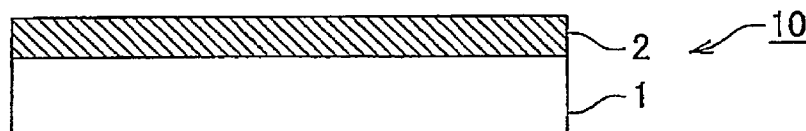
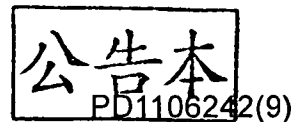


圖 1

發明專利說明書



(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99104275

※申請日：99.2.11

※IPC 分類：G03F 1/26 2012.01

一、發明名稱：(中文/英文)

空白光罩及其製法、以及光罩及其製法

PHOTOMASK BLANK AND METHOD OF MANUFACTURING THE
SAME, PHOTOMASK AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

二、中文發明摘要：

爲了製作適用波長 200nm 以下的曝光光的光罩所使用的空白光罩係在透光性基板上具備薄膜，前述薄膜包含過渡金屬、矽及碳，並且由具有碳化矽及／或過渡金屬碳化物的材料構成。

三、英文發明摘要：

A photomask blank is for use in manufacturing a photomask for which exposure light having a wavelength of 200nm or less is used. The photomask blank has a light transmitting substrate and a thin film formed on the substrate. The thin film contains transition metal, silicon, and carbon and is made of a material having silicon carbide and/or transition metal carbide.

四、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
2	薄 膜
10	空 白 光 罩

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使耐光性提高的空白光罩、光罩及其等之製法。特別是關於一種用以製造適合用於以波長200nm以下的短波長的曝光光為曝光光源的曝光裝置之光罩的空白光罩、光罩及其等之製法。

【先前技術】

一般在半導體裝置之製造步驟方面，使用微影(photolithography)法進行微細圖案的形成。此外，形成此微細圖案，通常要使用幾片稱為光罩的基板。此光罩一般是在透光性的玻璃基板上設有由金屬薄膜等構成的微細圖案，在此光罩的製造方面亦使用微影法。

利用微影法製造光罩，要使用在玻璃基板等的透光性基板上具有用以形成轉印圖案(光罩圖案)的薄膜(例如遮光膜等)的空白光罩。使用此空白光罩的光罩的製造，係具有對於形成於空白光罩上的光阻膜施以所希望的圖案描繪的曝光步驟、按照所希望的圖案描繪使前述光阻膜顯影而形成光阻圖案的顯影步驟、按照光阻圖案蝕刻前述薄膜的蝕刻步驟、及剝離去除殘留的光阻圖案的步驟而進行。在上述顯影步驟方面，係對於形成於空白光罩上的光阻膜施以所希望的圖案描繪(曝光)後，供給顯影液，溶解可溶於顯影液的光阻膜的部位，形成光阻圖案。此外，在上述蝕刻步驟方面，係以此光阻圖案為遮罩，利用乾式蝕刻或濕式蝕刻，不形成光阻圖案而溶解薄膜露出的部位，藉此將所

{ S }

希望的光罩圖案形成於透光性基板上。如此一來，光罩完成。

當使半導體裝置的圖案微細化時，除了形成於光罩的光罩圖案的微細化之外，還需要在微影所使用的曝光光源波長的短波變長。就製造半導體裝置之際的曝光光源而言，近幾年，短波變長從 KrF 準分子雷射(波長 248nm)朝 ArF 準分子雷射(波長 193nm)進展。

此外，就光罩的種類而言，除了在以往的透光性基板上具有由鉻系材料構成的遮光膜圖案的二元光罩(binary mask)之外，已知有半色調(half-tone)型相移光罩。此半色調型相移光罩係在透光性基板上具有半透光膜的構造。此半透光膜係使實質上無助於曝光強度的光(例如相對於曝光波長為 1% ~ 20%)透過，並給與此透過光預定的相位差，例如使用包含矽化鋁化合物的材料等。此半色調型相移光罩係藉由將半透光膜圖案化的半透光部與未形成半透光膜而使曝光光透過的透光部，使透過半透光部的光的相位相對於透過透光部的光的相位，成為實質上反轉的關係(即使相位移動)。藉此，使通過半透光部與透光部的境界部附近，利用繞射現象而相互轉入對方區域的光互相消除，並使在境界部的光強度大致成為零，使境界部的對比度，即解析度提高。

此外，近幾年，將包含矽化鋁化合物的材料用作遮光膜的 ArF 準分子雷射用的二元光罩等也出現了。

先前技術文獻

{ 5 }

專利文獻

專利文獻 1：特開 2002-156742 號公報

專利文獻 2：特開 2002-258455 號公報

【發明內容】

發明欲解決之課題

且說隨著近幾年圖案的微細化，光罩的製造成本明顯上升起來，所以光罩長壽命化的需求一直在提高。

就決定光罩壽命的要因而言，有起因於光罩之藉由重複清洗以重複使用的光罩劣化的問題。以往例如一產生混濁(haze)，就進行用以去除混濁的清洗，但由清洗所引起的膜減少(膜的溶解析出)無法避免，可以說清洗次數決定光罩壽命。所謂混濁，係以硫化銨為主體而產生於光罩上的異物。

以往例如為了使半透光膜的耐光性提高，例如進行將以金屬及矽為主要成分的半透光膜(相移膜)在大氣中或氧大氣環境中，以 250~350℃ 加熱處理 90~150 分鐘(專利文獻 1)，或者在以金屬及矽為主要成分的半透光膜(相移膜)上形成以金屬及矽為主要成分的帽(cap)層(專利文獻 2)。

半透光膜的耐光性低，光罩壽命就會變短，但現狀是若在基於光罩清洗次數的光罩壽命的範圍內，則可得到半透光膜的耐光性。

光罩的清洗次數隨著近幾年混濁的改善而減低，所以光罩的重複使用期間延長，此情況，曝光時間也延長，所以特別是耐光性對於 ArF 準分子雷射等的短波長光的問題，

重新表面化起來。

具有金屬矽化物系的遮光膜的二元光罩的情況，本發明者等查明了：超過以往光罩的重複使用期間而累積地照射曝光光源的 ArF 準分子雷射(波長 193nm)，會有因而產生線幅變化(增多)的現象。查明了此種線幅變化會使光罩的 CD(Critical Dimension; 關鍵尺寸)精度、最後所轉印的晶圓的 CD 精度惡化，成為光罩壽命更加長壽命化的障礙。

此外，相移光罩的情況，本發明者等查明了：因曝光光源的 ArF 準分子雷射(波長 193nm)照射，而產生線幅變化(增多)的現象，並且產生透過率或相位差的變化。相移光罩的情況，此種透過率、相位差的變化是給與光罩性能影響的重要問題。透過率的變化變大，轉印精度就會惡化，並且相位差的變化變大，就難以得到在圖案境界部的相移效果，圖案境界部的對比度降低，解析度大幅降低。

由光罩的重複使用所引起的光罩劣化的問題，特別是在將包含過渡金屬與矽的材料(過渡金屬矽化物)的化合物用作半透光膜的材料的相移光罩方面顯著，但在具有由包含過渡金屬與矽的材料或其化合物構成的遮光膜的二元光罩方面，也產生關於遮光膜的線幅變化(增多)的 CD 精度惡化的問題。

於是，本發明係為了解決以往之課題所完成者，作為其目的之處，係提供一種關於以金屬及矽為主要成分的薄膜，可使超過以往光罩的重複使用期間而累積地照射波長 200nm 以下的曝光光的情況的耐光性提高，並可改善光罩

壽命的空白光罩、光罩及其等之製法。

解決課題之手段

本發明者等推測隨著曝光光源波長的短波變長，由光罩的重複使用所引起的劣化變得顯著起來的要因如下。再者，本發明如在實施例中所述，由本案發明者等專心努力的實驗結果，顯然藉由具有本發明的預定結構，取得本發明的效果，所以並不受以下敘述的推測所拘束。

本發明者查驗因重複使用而產生線幅變化(增多)的光罩上的金屬矽化物系薄膜(以金屬與矽為主要成分的薄膜)的圖案的結果，查明了如圖 3 所示，在金屬矽化物系薄膜 2(例如 MoSi 系膜)的表層側出現包含 Si 與 O、若干金屬(例如 Mo)的變質層 2'，此為線幅變化(增多) Δd 或透過率及相位差變化的主要原因之一。

產生此種變質層的理由(機構)被認為如下。即，以往所濺鍍成膜的金屬矽化物系薄膜(例如 MoSi 系膜)在構造上有間隙，成膜後即使退火，金屬矽化物系薄膜(例如 MoSi 系膜)的構造的变化也小，所以在光罩的使用過程中，例如大氣中的氧(O_2)或水(H_2O)等進入此間隙，並且大氣中的氧(O_2)與 ArF 準分子雷射反應而產生的臭氧(O_3)等進入前述間隙，與構成金屬矽化物系薄膜(例如 MoSi 系膜)的 Si 或 Mo 反應。

即，在此種環境下，構成金屬矽化物系薄膜(例如 MoSi 系膜)的 Si 與金屬 M(例如 Mo)一受到曝光光(特別是 ArF 準分子雷射等的短波長光)的照射，就被激發成為過渡狀態 $[S]$

Si 氧化、膨脹(因為 SiO_2 的體積大於 Si)，並且金屬 M(例如 Mo)也氧化，而在金屬矽化物系薄膜(例如 MoSi 系膜)的表層側生成變質層。此時，所生成的 Si 氧化膜的品質隨著大氣中的水分量(濕度)而大不相同，濕度越高越形成密度低的 Si 氧化膜。在形成低密度 Si 氧化膜的環境下，重複使用光罩的情況，一累積受到曝光光的照射，Si 的氧化及膨脹就再進行，並且在主體(bulk)與變質層界面被氧化的金屬 M(例如 Mo)會在變質層中擴散，析出到表面，例如成為金屬 M 的氧化物(例如 MoO_3)而昇華，變質層的密度變得更低，成為容易氧化的狀態。其結果，被認為變質層的厚度逐漸變大(金屬矽化物系薄膜(例如 MoSi 膜)中的變質層所佔的比例變大)。

產生此種變質層，再擴大下去的現象成為構成金屬矽化物系薄膜(例如 MoSi 膜)的 Si 或金屬 M(例如 Mo)的氧化反應的開端。在將具有激發此等之構成原子成為過渡狀態所需的能量的 ArF 準分子雷射等的短波長的曝光光極長時間照射於金屬矽化物系薄膜的情況，被顯著地證實。此種現象並不限於 MoSi 系材料，即使是由包含其他過渡金屬與矽的材料構成的半透光膜，可說也同樣。此外，具備由包含過渡金屬與矽的材料構成的遮光膜的二元光罩的情況也同樣。

本發明者等依據以上的查明事實、考察，作為抑制變質層產生、擴大的方案，著眼於抑制金屬矽化物系薄膜(例如 MoSi 膜)等的薄膜的氧化，並且繼續專心研究的結果 [5]

完成了本發明。

即，為了解決上述課題，本發明具有以下的結構：

(結構 1)

一種空白光罩，其特徵在於：其係為了製作適用波長 200nm 以下的曝光光的光罩所使用的空白光罩，並且

在透光性基板上具備薄膜，

前述薄膜係包含過渡金屬、矽及碳，並且由具有碳化矽及／或過渡金屬碳化物的材料構成。

(結構 2)

一種空白光罩，其特徵在於：其係為了製作適用波長 200nm 以下的曝光光的光罩所使用的空白光罩，並且

在透光性基板上具備薄膜，

前述薄膜係包含過渡金屬、矽及氫，並且由具有氫化矽的材料構成。

(結構 3)

一種空白光罩之製法，其特徵在於：其係為了製作適用波長 200nm 以下的曝光光的光罩所使用的空白光罩之製法，並且包含：

在透光性基板上形成薄膜的步驟，

前述薄膜係藉由使用含碳的靶或含碳的大氣氣體進行濺鍍成膜而形成，包含過渡金屬、矽、碳，並且具有碳化矽及／或過渡金屬碳化物而構成。

(結構 4)

一種空白光罩之製法，其特徵在於：其係為了製作適

用波長 200nm 以下的曝光光的光罩所使用的空白光罩之製法，並且包含：

在透光性基板上形成薄膜的步驟，

前述薄膜係藉由使用含氫的大氣氣體進行濺鍍成膜而形成，包含過渡金屬、矽、氫，並且具有氫化矽而構成。

(結構 5)

如結構 3 之空白光罩之製法，其特徵在於：前述薄膜係調整前述濺鍍成膜時的前述大氣氣體的壓力及／或電力而形成。

(結構 6)

如結構 1 至 5 中任一項之空白光罩之製法，其特徵在於：前述薄膜係遮光膜。

(結構 7)

如結構 1 至 5 中任一項之空白光罩之製法，其特徵在於：前述薄膜係半透光膜。

(結構 8)

一種光罩之製法，其特徵在於：具有藉由蝕刻而將如結構 1 至 7 中任一項之空白光罩的前述薄膜圖案化的步驟。

(結構 9)

一種光罩，其係使用如結構 1 至 7 中任一項之空白光罩而製作。

發明之效果

依據本發明，即使是對於使用具有金屬矽化物系的遮光膜的空白二元光罩而製作的光罩，將 ArF 準分子雷射以

總照射量 $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式連續照射的情況(相當於使用光罩大致 100,000 次，相當於以通常的光罩的使用頻率使用大致 3 個月)，遮光膜圖案的線幅增多(CD 變化量)亦可抑制在 10nm 以下，較佳為 5nm 以下。

此外，依據本發明，在對於使用具有金屬矽化物系的半透光膜的空白相移光罩而製作的光罩，將 ArF 準分子雷射以總照射量 $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式連續照射的情況，半透光膜圖案的線幅增多(CD 變化量)可抑制在 20nm 以下，較佳為 10nm 以下。此外，ArF 準分子雷射照射前後的光學特性變化量可使透過率變化量成為 0.60% 以內，使相位差變化量成為 3.0 度以內。進一步可使透過率變化量成為 0.05% 以內，使相位差變化量成為 1.0 度以內。如此一來，光學特性變化量被抑制得較小，此程度的變化量對光罩的性能沒有影響。

依據本發明，可提供一種可使對於波長 200nm 以下的曝光光的半透光膜等薄膜的耐光性提高，並可顯著改善光罩壽命的空白光罩、光罩及其等之製法。

再者，若是在半導體裝置的設計規格中所謂的半間距(hp)32nm 世代，則在晶圓上需要使 CD 控制成為 2.6nm 以下，因此在 hp32nm 世代使用的光罩所要求的 CD 變化量抑制在 5nm 以下較佳。

【實施方式】

本發明如上述結構 1，其特徵在於：其係其係為了製作適用波長 200nm 以下的曝光光的光罩所使用的空白光

罩，其在透光性基板上具備薄膜，

前述薄膜係包含過渡金屬、矽及碳，並且由具有碳化矽及／或過渡金屬碳化物的材料構成。

依據本發明，可利用碳化矽防止 Si 的氧化。藉由濺鍍成膜時在膜中形成已成為難以氧化狀態的碳化矽，被認為可防止 Si 的氧化。此外，藉由濺鍍成膜時在膜中形成穩定的 Si—C 鍵結，被認為可防止 Si 的氧化。

再者，成膜時，雖然在薄膜中形成各種的鍵結狀態，但碳化矽、Si—C 鍵結並不是經常形成。

依據本發明，可利用過渡金屬碳化物抑制過渡金屬(M)的氧化及移動。藉由濺鍍成膜時在膜中形成已成為難以氧化狀態的過渡金屬碳化物，被認為可防止過渡金屬(M)的氧化及移動。此外，藉由濺鍍成膜時在膜中形成穩定的 M—C 鍵結，被認為可防止過渡金屬(例如 Mo)的氧化及移動。

再者，成膜時，雖然在薄膜中形成各種的鍵結狀態，但過渡金屬碳化物、M—C 鍵結(例如 Mo—C 鍵結)並不是經常形成。

本發明在包含過渡金屬、矽及碳的薄膜中，係使用包含碳化矽及／或過渡金屬碳化物的形態之碳的薄膜。

依據本發明，可防止 Si 的氧化，並可抑制過渡金屬(例如 Mo)的氧化及移動，所以以 ArF 準分子雷射等的波長 200nm 以下的短波長光為曝光光源，而進行光罩的重複使用，即使對於光罩的薄膜圖案超過以往的重複使用期間而累積照射波長 200nm 以下的曝光光，亦可抑制薄膜圖案的

轉印特性，例如線幅變化，或半透光膜的透過率及相位差的變化等。

本發明如上述結構 2，其特徵在於：其係其係爲了製作適用波長 200nm 以下的曝光光的光罩所使用的空白光罩，其在透光性基板上具備薄膜，

前述薄膜係包含過渡金屬、矽及氫，並且由具有氫化矽的材料構成。

依據本發明，可利用氫化矽防止 Si 的氧化。藉由濺鍍成膜時在膜中形成已成為難以氧化狀態的氫化矽，被認爲可防止 Si 的氧化。此外，藉由濺鍍成膜時形成具有耐氧化性的 Si-H 鍵結，被認爲可防止 Si 的氧化。再者，即使對包含氫化矽的薄膜照射 ArF 準分子雷射，對氫的含量也沒有變化，所以被認爲是在 ArF 準分子雷射照射前的濺鍍成膜時生成 Si-H 鍵結。

再者，成膜時，雖然在薄膜中形成各種的鍵結狀態，但氫化矽、Si-H 鍵結並不是經常形成。

本發明係使用在包含過渡金屬、矽及氫的薄膜中，以氫化矽的形態包含氫的薄膜。

依據本發明，可防止 Si 的氧化，所以以 ArF 準分子雷射等的波長 200nm 以下的短波長光爲曝光光源而進行光罩的重複使用，即使對於光罩的薄膜圖案累積照射波長 200nm 以下的曝光光，亦可抑制薄膜圖案的轉印特性，例如線幅變化，或半透光膜的透過率及相位差的變化等。

在本發明方面，藉由包含過渡金屬、矽及碳及/或氫的前述薄

膜具有下述(1)~(3)的條件的任一個或組合〔(1)+(2)、(1)+(3)、(2)+(3)、(1)+(2)+(3)〕，耐光性提高，即使超過以往的重複使用期間而累積照射波長 200nm 以下的曝光光的情況(實質上形成變質層的情況)，亦可抑制基於變質層等的下述(4)~(5)所示的轉印特性的變化。依據本發明，還可得到下述(6)~(7)所示的作用效果。

〔條件〕

(1)薄膜由具有碳化矽的材料構成

(2)薄膜由具有過渡金屬碳化物的材料構成

(3)薄膜由具有氮化矽的材料構成

〔光罩 CD 的變化〕

(4)可將遮光膜圖案的 CD 變化量抑制在 1~10nm 以下，較佳為 1~5nm 以下。

(5)可將半透光膜圖案的 CD 變化量抑制在 1~20nm 以下，較佳為 1~10nm，更佳為 1~5nm 以下。關於半透光膜圖案的光學特性變化，可將透過率變化量抑制在 0.05~0.60% 以下，並可將相位差變化量抑制在 1.0~3.0 度以下。

再者，本發明中所謂的薄膜圖案的 CD 變化量，如圖 3 所示，設產生於薄膜 2 表層的變質層 2' 的厚度為 Δd ，則以 $2\Delta d$ 定義。

圖 3(A)為在間隔圖案的情況，CD 變化量 = $a - a' = 2\Delta d$ 。

圖 3(B)為在線路圖案的情況，CD 變化量 = $a'' - a = 2\Delta d$ 。

〔作用效果〕

(6)在本發明方面，蝕刻速率因 C 及／或 H(碳化矽、過渡金屬碳化物、氫化矽)的存在而變快，所以不會使光阻膜厚膜化，清晰度或圖案精度不會惡化。此外，可縮短蝕刻時間，所以在遮光膜上有蝕刻遮罩的結構的情況，可減少蝕刻遮罩的損傷，並可形成高精細的圖案。

(7)在本發明方面，可抑制過渡金屬(例如 Mo)的析出，所以可消除因過渡金屬(例如 Mo)析出至玻璃基板或膜上的堆積物。因此，可抑制由前述堆積物所引起的缺陷。

在本發明方面，在前述薄膜為 2 層以上的情況，可在各層(全層)含有 C 及／或 H(碳化矽、過渡金屬碳化物、氫化矽)，但也可以只在複數層中的任意層含有 C 及／或 H(碳化矽、過渡金屬碳化物、氫化矽)。

在本發明方面，過渡金屬(M)係由鉬(Mo)、鉭(Ta)、鉻(Cr)、鎢(W)、鈦(Ti)、鋯(Zr)、釩(V)、鈮(Nb)、鎳(Ni)、鈀(Pd)之任一個或合金構成。

本發明之包含過渡金屬、矽、碳及／或氫的前述薄膜中的化學狀態含有 M(過渡金屬)-Si 鍵結、Si-Si 鍵結、M-M 鍵結、M-C 鍵結、Si-C 鍵結、Si-H 鍵結。

本發明之包含過渡金屬、矽、碳及／或氫的前述薄膜中，過渡金屬 M 的含量在薄膜為遮光膜的情況為 1~50 原子%，較佳為 4~40 原子%，在薄膜為半透光膜的情況為 1~25 原子%，較佳為 1~15 原子%。

本發明之包含過渡金屬、矽、碳及／或氫的前述薄膜

中，矽的含量在薄膜為遮光膜的情況為 30～95 原子%，較佳為 50～80 原子%，在薄膜為半透光膜的情況為 20～60 原子%，較佳為 30～60 原子%。

本發明之包含過渡金屬、矽、碳及／或氫的前述薄膜中，若過渡金屬的含量多(此情況矽的含量相對地減少)，則有因過渡金屬的析出至玻璃基板或膜上的堆積物增加的傾向，考慮此等而決定過渡金屬與矽的比率。

由這種觀點，過渡金屬與矽的原子比在薄膜為遮光膜的情況，1：1～1：24 較佳，1：4～1：15 更佳。在薄膜為半透光膜的情況，1：1.5～1：24 較佳，1：2～1：12 更佳。

本發明之包含過渡金屬、矽、碳及／或氫的前述薄膜中，碳的含量在薄膜為遮光膜的情況為 1～20 原子%，較佳為 2～10 原子%，在薄膜為半透光膜的情況也為 1～20 原子%，較佳為 2～10 原子%。

在遮光膜的碳的含量小於 1 原子%的情況，難以形成碳化矽及／或過渡金屬碳化物，在碳的含量超過 20 原子%的情況，遮光膜的薄膜化困難。在半透光膜的碳的含量小於 1 原子%的情況，難以形成碳化矽及／或過渡金屬碳化物，在碳的含量超過 20 原子%的情況，半透光膜的薄膜化困難。

本發明之包含過渡金屬、矽、碳及／或氫的前述薄膜中，氫的含量在薄膜為遮光膜的情況為 1～10 原子%，較佳為 2～5 原子%，在薄膜為半透光膜的情況為 1～10 原子%，較佳為 2～5 原子%。

{ 5 }

在遮光膜的氫的含量小於 1 原子 % 的情況，難以形成氮化矽，在氫的含量超過 10 原子 % 的情況，成膜困難。在半透光膜的氫的含量小於 1 原子 % 的情況，難以形成氮化矽，在氫的含量超過 10 原子 % 的情況，成膜困難。

本發明之包含過渡金屬、矽、碳及／或氫的前述薄膜中，也可以在膜厚方向一定地(均等地)含有 C 及／或 H(碳化矽、過渡金屬碳化物、氮化矽)。

本發明之包含過渡金屬、矽、碳及／或氫的前述薄膜中，也可以在膜厚方向，C 及／或 H(碳化矽、過渡金屬碳化物、氮化矽)的含量變化(所謂的組成傾斜)。

本發明之包含過渡金屬、矽、碳及／或氫的前述薄膜中，也可以含有氮，在薄膜為遮光膜的情況，氮的含量為 0～50 原子%，較佳為 0～20 原子%，在薄膜為半透光膜的情況為 0～60 原子%，較佳為 0～50 原子%。

本發明之包含過渡金屬、矽、碳及／或氫的前述薄膜中，也可以含有氧，但氧容易鍵結，在形成 Si-C、Mo-C 或 Si-H 之前會先形成 Si-O、Mo-O，所以最好不要放得太多。也可以是實質上不含氧的結構。

在薄膜為遮光膜的情況，氧的含量更佳為 0～60 原子%。遮光膜包含防止反射層、遮光層的複數層的情況的氧的含量，若是防止反射層，則為 0～60 原子%，若是遮光層，則為 0～20 原子%，較佳為 0～10 原子%。此外，在薄膜為半透光膜的情況，氧的含量更佳為 0～60 原子%。

在本發明方面，為了使光阻膜的膜厚薄膜化而形成微

細圖案，也可以是在遮光膜上具有蝕刻遮罩的結構。此蝕刻遮罩係以對於包含過渡金屬矽化物的遮光膜的蝕刻具有蝕刻選擇性(具有耐蝕刻性)的鉻，或由添加氧、氮、碳等元素於鉻中的鉻化合物組成的材料構成。

在本發明方面，光阻膜的膜厚為 75nm 以下，並且蝕刻遮罩的膜厚為 5nm 以上、15nm 以下較佳。這是因為與縮短蝕刻遮罩的蝕刻時間有關，由減低光阻圖案的 LER(Line Edge Roughness；線緣粗糙度)的觀點，在前述光阻膜的膜厚為 75nm 以下的情況，Cr 系蝕刻遮罩的膜厚為 5nm 以上、15nm 以下較佳。

同樣地，在本發明方面，光阻膜的膜厚為 65nm 以下，並且蝕刻遮罩的膜厚為 5nm 以上、10nm 以下較佳。

在本發明方面，空白光罩中包含空白二元光罩、空白相移光罩。

相移光罩中包含半色調型(三色調型)、雷文生(Levenson)型、輔助圖案型、自動對準型(邊端強化型)等相移光罩。

在本發明之一形態中，前述薄膜為遮光膜(上述結構 6)。

遮光膜包含單層構造、複數層構造。

遮光膜也可以是包含防止反射層的形態。

遮光膜包含組成傾斜膜。

遮光膜也可以是由背面防止反射層、遮光層、表面防止反射層構成的 3 層構造。

[5]

遮光膜也可以是由遮光層、表面防止反射層構成的 2 層構造。

在遮光膜為複數層構造的情況，也可以在全層含有 C 及 / 或 H(碳化矽、過渡金屬碳化物、氫化矽)，但也可以只在任意之層，例如遮光層含有 C 及 / 或 H(碳化矽、過渡金屬碳化物、氫化矽)。

在本發明方面，遮光膜為過渡金屬矽碳氫化物、過渡金屬矽碳化物、過渡金屬矽氫化物、過渡金屬矽氮碳氫化物、過渡金屬矽氮碳化物、過渡金屬矽氮氫化物較佳。

在本發明方面，包含以下形態：

一種空白光罩，其特徵在於：其係為了製作適用波長 200nm 以下的曝光光的光罩所使用的空白光罩，

其在透光性基板上具備遮光膜，

前述遮光膜至少以 3 層構成，

前述遮光膜包含：

遮光層，其係包含過渡金屬、矽及碳及 / 或氫，並且由具有碳化矽、過渡金屬碳化物、氫化矽中之至少一種的材料構成，

防止反射層，其係接著該遮光層上而形成，並且由包含氧、氮中之至少一方的過渡金屬矽化物化合物構成，及

低反射層，其係接著前述遮光層下而形成，並且由包含氧、氮中之至少一方的過渡金屬矽化物化合物構成。

在本發明方面，在以矽化鉬的化合物形成遮光膜的情況，並且為遮光層(MoSi 等)與表面防止反射層(MoSiON 等)。

的 2 層構造，或再在遮光層與基板之間加上背面防止反射層 (MoSiON、MoSiN 等) 的 3 層構造的情況，遮光層的矽化鉬化合物中的 Mo 與 Si 的含有比為以下的 A、B、C 的任一者較佳。

(A) 由遮光性的觀點，Mo 設為 4% 以上 40% 以下 (較佳為 9% 以上 40% 以下，更佳為 15% 以上 40% 以下，更佳為 20% 以上 40% 以下) 較佳。

(B) 由耐清洗性的觀點，防止反射層的 Mo 含量為 0~20 原子%，較佳為 0~10 原子%，更佳為 0~5 原子%。

(C) 由圖案剖面形狀控制的觀點，需要使防止反射層的蝕刻速度與遮光層的蝕刻速度一致，對於被氧化、氮化的防止反射層，矽化鉬遮光層的 Mo 設為 4% 以上 40% 以下，較佳為 10% 以上 40% 以下較佳。

依據本發明之上述結構，即包含鉬的含量為 4 原子% 以上、40 原子% 以下的矽化鉬的遮光層，可得到以下的作用效果。

藉由遮光膜的薄膜化 (光罩圖案的薄膜化)，可得到以下的作用效果。

(a) 可謀求防止光罩清洗時的光罩圖案倒塌。

(b) 藉由遮光膜的薄膜化，光罩圖案的側壁高度也變低，所以特別是側壁高度方向的圖案精度提高，可提高 CD 精度 (特別是線性)。

(c) 特別是關於在高 NA (Numerical Aperture; 數值孔徑) (液浸) 世代所使用的光罩，作為陰影 (shadowing) 對策 { 'S }

需要使光罩圖案變薄(降低光罩圖案的側壁高度)，可回應該要求。

此外，若遮光層的 Mo 含有率為本發明的範圍，則可得到以下的作用效果。

(d)對於本發明的範圍外的組成，可得到垂直的蝕刻剖面形狀。

再者，遮光膜的膜厚方向的組成也可以是連續性或階段性不同的組成傾斜膜。

在本發明方面，在遮光膜包含由背面防止反射層、遮光層、表面防止反射層構成的 3 層構造，或者由遮光層、表面防止反射層構成的 2 層構造等的複數層構造的情況，由矽化鉬金屬構成的遮光層的層厚度為 20nm 至 50nm 以下較佳，25nm 至 40nm 更佳。此外，表面防止反射層及背面防止反射層的層厚度為 5nm 至 20nm 較佳，7nm 至 15nm 更佳。

在本發明方面，也可以在遮光膜上設置蝕刻遮罩。

若設置蝕刻遮罩，則可使光阻膜的膜厚薄膜化，並可形成更微細的圖案。

在以過渡金屬矽化物(MSi系)為遮光膜的情況，蝕刻遮罩為對於前述遮光膜的蝕刻具有蝕刻選擇性(具有耐蝕刻性)的鉻，或由添加氧、氮、碳等元素於鉻中的鉻化合物組成的材料(Cr系材料)即可。

在以 Cr 系為遮光膜的情況，蝕刻遮罩為 MSi 系即可。此情況，在為使蝕刻遮罩具有防止反射功能而殘留的結構

的情況，最好使蝕刻遮罩中含有 C 及 / 或 H(碳化矽、過渡金屬碳化物、氫化矽)。在本發明方面，含有包含過渡金屬、矽、碳及 / 或氫的前述薄膜為蝕刻遮罩的形態。

Cr 系材料在與 MoSi 系材料之間具有對於氟系氣體的高蝕刻選擇比，但氟系氣體的蝕刻中受到不少物理性蝕刻的影響，所以並不是完全不減膜。因此，即使使 Cr 系蝕刻遮罩最佳化，MoSi 系遮光膜的膜厚也有上限。對於實際效果的 Cr 系蝕刻遮罩厚度，若 MoSi 系遮光膜超過 60nm 而變厚，則氟系氣體的乾式蝕刻的蝕刻時間變長，此乾式蝕刻後的 Cr 系蝕刻遮罩的膜厚變薄，Cr 系蝕刻遮罩圖案的 LER(Line Edge Roughness; 線緣粗糙度)惡化。因此，MoSi 系遮光膜的膜厚(2 層 3 層構造的情況為總膜厚)為 60nm 以下較佳。

在本發明之其他形態方面，前述薄膜為半透光膜(上述結構 7)。

半透光膜包含單層構造、由低透過率層與高透過率層構成的 2 層構造、多層構造。

半透光膜包含高透過率型。高透過率型係指例如對於小於通常的透過率 1~10%，具有相對地高的透過率 10~40% 者。

在本發明方面，半透光膜的膜厚為 50~150nm 較佳。

本發明中除了半透光膜(圖案)之外，還包含具有遮光膜(圖案)的光罩及空白光罩。此情況，遮光膜(圖案)可以是形成於半透光膜(圖案)上層側的形態，也可以是形成於半透光膜(圖案)下層側的形態。

透光膜(圖案)下層側的形態。

在以半透光膜為過渡金屬矽化物(MSi系)的情況，遮光膜為對於前述半透光膜的蝕刻具有蝕刻選擇性(具有耐蝕刻性)的鉻，或由添加氧、氮、碳等元素於鉻中的鉻化合物組成的材料(Cr系材料)即可。

在以半透光膜與遮光膜為相同過渡金屬矽化物(MSi系)的情況，最好在半透光膜與遮光膜之間設置由Cr系材料構成的蝕刻終止膜。

在本發明方面，半透光膜為過渡金屬矽氮碳氫化物、過渡金屬矽氮碳化物、過渡金屬矽氮氫化物較佳。

本發明之空白光罩之製法如上述結構3，其特徵在於：其係為了製作適用波長200nm以下的曝光光的光罩所使用的空白光罩之製法，並且包含：

在透光性基板上形成薄膜的步驟，

前述薄膜係藉由使用含碳的靶或含碳的大氣氣體進行濺鍍成膜而形成，包含過渡金屬、矽、碳，並且具有碳化矽及／或過渡金屬碳化物而構成。

此處，碳化氫氣體例如為甲烷(CH₄)、乙烷(C₂H₆)、丙烷(C₃H₈)、丁烷(C₄H₁₀)等。

藉由使用碳化氫氣體，可將碳與氫(碳化矽、過渡金屬碳化物、氫化矽)導入膜中。

藉由使用含碳的靶，可只將碳(碳化矽、過渡金屬碳化物)導入膜中。此情況，除了使用MoSiC靶的形態之外，還包含使用在Mo靶及Si靶之任一方或雙方含C的靶的型[3]

態、或者使用 MoSi 靶及 C 靶的型態。

本發明之空白光罩之製法如上述結構 4，其特徵在於：其係爲了製作適用波長 200nm 以下的曝光光的光罩所使用的空白光罩之製法，並且包含：

在透光性基板上形成薄膜的步驟，

前述薄膜係藉由使用含氫的大氣氣體進行濺鍍成膜而形成，包含過渡金屬、矽、氫，並且具有氫化矽而構成。

藉此，可只將氫(氫化矽)導入膜中。

在此方法方面，除了使用 MoSi 靶的形態之外，還包含使用 Mo 靶及 Si 靶的型態。此外，在此方法方面，在再使膜中含碳(碳化矽、過渡金屬碳化物)的情況，除了使用 MoSiC 靶的形態之外，還包含使用在 Mo 靶及 Si 靶之任一方或雙方含 C 的靶的型態、或者使用 MoSi 靶及 C 靶的型態。

在本發明方面，如上述結構 5，前述薄膜較佳係調整前述濺鍍成膜時的前述大氣氣體的壓力及／或電力而形成。

被認爲若大氣氣體的壓力低(此情況成膜速度慢)，則容易形成碳化物等(碳化矽或過渡金屬碳化物)。此外，被認爲若降低電力(power)，則容易形成碳化物等(碳化矽或過渡金屬碳化物)。

本發明係以如此形成碳化物等(碳化矽或過渡金屬碳化物)，可得到上述本發明之作用效果的方式，調整前述濺鍍成膜時的前述大氣氣體的壓力及／或電力。

{ S }

此外，本發明係以濺鍍成膜時，在膜中形成穩定的 Si-C 鍵結及／或穩定的過渡金屬 M-C 鍵結，可得到上述本發明之作用效果的方式，調整前述濺鍍成膜時的前述大氣氣體的壓力及／或電力。

相對於此，被認為若大氣氣體的壓力高(此情況成膜速度快)，則難以形成碳化物等(碳化矽或過渡金屬碳化物)。此外，被認為若提高電力(power)，則難以形成碳化物等(碳化矽或過渡金屬碳化物)。

在本發明方面，也可以在上述薄膜的成膜後或光罩製作後進行熱處理。這是因為在薄膜表面或圖案側壁形成 Si-O 鍵結，耐藥品性提高。

較佳地列舉在含氧的大氣中的 200℃～900℃ 的加熱處理。若加熱溫度小於 200℃，則有耐清洗性及耐溫水性降低的問題。另一方面，若加熱溫度比 900℃ 更高，則產生薄膜本身劣化之虞。

在本發明方面，在成膜後或光罩製作後，可預先進行紫外線照射，較佳亦可進行 ArF 準分子雷射照射。這是因為再形成碳化矽及／或過渡金屬碳化物，耐光性更加提高。

透光性基板若為對於使用的曝光波長具有透明性者，則不特別限制。在本發明可使用合成石英基板、石英基板、其他各種玻璃基板(例如 CaF₂ 基板、鈉鈣玻璃、鋁矽酸鹽玻璃、無鹼玻璃基板、低熱膨脹玻璃基板等)，其中尤以石英基板因在 ArF 準分子雷射或較短波長的區域之透明性高，故特別適合本發明。

就在透光性基板上形成上述薄膜的方法而言，例如可較佳地列舉濺鍍成膜法，但本發明並不限定於濺鍍成膜法。

作為濺鍍裝置，可較佳地列舉 DC 磁控濺鍍 (magnetron sputter) 裝置，但本發明並不限定於此成膜裝置。亦可使用 RF 磁控濺鍍裝置等其他方式的濺鍍裝置。

本發明如上述結構 8，提供一種光罩之製法，其係具有藉由蝕刻而將由上述本發明所得到的空白光罩的前述薄膜圖案化的步驟。

此情況的蝕刻適合使用對微細圖案的形成有效的乾式蝕刻。

依據該光罩之製法，關於以金屬及矽為主要成分的薄膜，使超過以往光罩的重複使用期間而累積地照射 ArF 準分子雷射等的波長 200nm 以下的曝光光的情況的耐光性提高，其結果，可得到顯著改善光罩壽命的光罩。

如上述結構 9，本發明之光罩係使用關於上述本發明之空白光罩而製作。

藉此，關於以金屬及矽為主要成分的薄膜，使超過以往光罩的重複使用期間而累積地照射 ArF 準分子雷射等的波長 200nm 以下的曝光光的情況的耐光性提高，其結果，可得到顯著改善光罩壽命的光罩。

在本發明方面，對於矽化鉬系薄膜的乾式蝕刻，例如可使用 SF₆、CF₄、C₂F₆、CHF₃ 等的氟系氣體、此等與 He、H₂、N₂、Ar、C₂H₄、O₂ 等的混合氣體、或 Cl₂、CH₂Cl₂ 等的氯系氣體、或者此等與 He、H₂、N₂、Ar、C₂H₄ 等的混

合氣體。

在本發明方面，對於鉻系薄膜的乾式蝕刻，使用氟系氣體或由包含氟系氣體與氧氣體的混合氣體構成的乾式蝕刻氣體較佳。此理由是因為對於由包含鉻與氧、氮等元素的材料構成的鉻系薄膜，藉由使用上述乾式蝕刻氣體進行乾式蝕刻，可提高乾式蝕刻速度，可謀求乾式蝕刻時間的縮短，並可形成剖面形狀良好的遮光膜圖案。就用於乾式蝕刻氣體的氟系氣體而言，例如可列舉 Cl_2 、 SiCl_4 、 HCl 、 CCl_4 、 CHCl_3 等。

〔實施例〕

以下，藉由實施例，更具體地說明本發明之實施形態。
(實施例 1)

圖 1 為實施例 1 的空白光罩 10(空白二元光罩)的剖面圖。

作為透光性基板 1，使用尺寸 6 英寸四方形、厚度 0.25 英寸的合成石英玻璃基板，在透光性基板 1 上分別形成 MoSiON 膜(背面防止反射層)、 MoSiCH 膜(遮光層)、 MoSiON 膜(表面防止反射層)作為薄膜 2(遮光膜)。

具體而言，使用 Mo 與 Si 的混合靶($\text{Mo}:\text{Si}=21\text{mol}\%:79\text{mol}\%$)，在 Ar 、 O_2 、 N_2 及 He 的混合氣體環境(氣體流量比 $\text{Ar}:\text{O}_2:\text{N}_2:\text{He}=5:4:49:42$)中，氣體壓力 0.2Pa ，以 DC 電源的電力為 3.0kW ，以 7nm 的膜厚形成由鉬、矽、氧、氮構成的膜($\text{Mo}:13.0$ 原子%、 $\text{Si}:36.3$ 原子%、 $\text{O}:3.1$ 原子%、 $\text{N}:47.7$ 原子%)，形成 MoSiON 膜(背面防止反射層)。

其次，使用 Mo: Si = 21mol% : 79mol% 的靶，在 Ar、CH₄ 及 He 的混合氣體環境(氣體流量比 Ar: CH₄: He = 10: 1: 50)中，氣體壓力 0.3Pa，以 DC 電源的電力為 2.0kW，以 30nm 的膜厚形成由鉬、矽、碳及氫構成的膜(Mo: 19.8 原子%、Si: 76.7 原子%、C: 2.0 原子%、H: 1.5 原子%)，形成 MoSiCH 膜(遮光層)。

其次，使用 Mo: Si = 4mol% : 96mol% 的靶，在 Ar、O₂、N₂ 及 He (氣體流量比 Ar: O₂: N₂: He = 6: 5: 11: 16)中，氣體壓力 0.1Pa，以 DC 電源的電力為 3.0kW，以 15nm 的膜厚形成由鉬、矽、氧、氮構成的膜(Mo: 2.6 原子%、Si: 57.1 原子%、O: 15.9 原子%、N: 24.1 原子%)，形成 MoSiON 膜(表面防止反射層)。

遮光膜的合計膜厚為 52nm。遮光膜的光學濃度(OD: Optical Density)在 ArF 準分子雷射曝光光的波長 193nm 為 3.0。

如以上製作了實施例 1 的空白二元光罩。

其次，使用上述的空白二元光罩製作了二元光罩。圖 2 為顯示使用空白二元光罩製造二元光罩的步驟的剖面圖。

首先，在空白光罩 10 上形成電子束描繪用化學放大型正型(positive)光阻膜(富士薄膜電子材料公司製造 PRL009)作為光阻膜 3(參閱圖 2(A))。

其次，對於形成於上述空白光罩 10 上的光阻膜 3，使用電子束描繪裝置進行所希望的圖案描繪後，以預定的顯影液顯影而形成光阻圖案 3a(參閱圖 2(B)、(C))。

[5]

其次，以上述光阻圖案 3a 為遮罩，進行由 3 層構造的遮光膜構成的薄膜 2 的蝕刻而形成遮光膜圖案 2a(參閱圖 2(D))。使用 SF_6 與 He 的混合氣體作為乾式蝕刻氣體。

其次，剝離殘留的光阻圖案，得到實施例 1 的光罩 20(二元光罩)(參閱圖 2(E))。再者，遮光膜的光學濃度(OD)在 ArF 準分子雷射曝光光的波長 193nm，與空白光罩製造時幾乎沒有變化。

對於所得到的光罩 20(二元光罩)，以總照射量 $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式連續照射 ArF 準分子雷射。此處，所謂照射量 $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ (能量密度 約 $25\text{mJ}/\text{cm}^2$)，相當於使用光罩大致 100,000 次，相當於以通常的光罩的使用頻率使用大致 3 個月。

使用 TEM(透過型電子顯微鏡)詳細觀察 ArF 準分子雷射照射後的遮光膜圖案的剖面之後，特別是以往產生的變質層未被證實，而關於線幅的增多(CD 變化量)，亦可抑制在 2nm 以下。因此，得知實施例 1 的空白二元光罩及二元光罩對於 200nm 以下的短波長的曝光光源的累積照射，具備極高的耐光性。

此外，將二元光罩浸在 23℃ 的氨超量水中 60 分鐘，浸在 90℃ 的溫水中 60 分鐘，查驗耐藥品性，特別是圖案側壁的耐藥品性(耐氨超量水、耐溫水)的結果，任一情況都是圖案側壁的浸蝕未被證實，耐藥品性良好。

再詳細觀察 ArF 準分子雷射照射後的光罩表面之後，特別是因以往產生的 Mo 析出至透光性基板(玻璃基板)或

膜上的堆積物未被證實。

(實施例 2)

與實施例 1 完全同樣地在透光性基板上形成 3 層構造的遮光膜 (MoSiON 膜 (背面防止反射層) / MoSiCH 膜 (遮光層) / MoSiON 膜 (表面防止反射層))。此遮光膜的合計膜厚及遮光膜的光學濃度 (OD) 在 ArF 準分子雷射曝光光的波長 193nm，與實施例 1 大致相同。

其後，對於形成有上述遮光膜的透光性基板施行加熱處理。具體而言，使用加熱爐，在大氣中以加熱溫度為 450℃，進行加熱處理。再者，遮光膜的 MoSiCH 膜 (遮光層) 中的 C 及 H 的含量即使進行加熱處理，也沒有變化。

如以上製作了實施例 2 的空白二元光罩。

其次，與實施例 1 同樣地使用上述的空白二元光罩製作了二元光罩。

對於所得到的二元光罩，以總照射量 30kJ/cm² 的方式連續照射 ArF 準分子雷射。使用 TEM (透過型電子顯微鏡) 詳細觀察 ArF 準分子雷射照射後的遮光膜圖案的剖面之後，特別是以往產生的變質層未被證實，而關於線幅的增多 (CD 變化量)，亦可抑制在 2nm 以下。因此，得知實施例 2 的空白二元光罩及二元光罩對於 200nm 以下的短波長的曝光光源的累積照射，具備極高的耐光性。

此外，與實施例 1 同樣地將二元光罩分別浸在氨超量水、溫水中，查驗耐藥品性，特別是圖案側壁的耐藥品性 (耐氨超量水、耐溫水) 之後，任一情況都是圖案側壁的浸蝕未

被證實，耐藥品性良好。

再詳細觀察 ArF 準分子雷射照射後的光罩表面之後，特別是因以往產生的 Mo 析出至透光性基板(玻璃基板)或膜上的堆積物未被證實。

(實施例 3)

實施例 3 係關於遮光膜的 MoSiON 膜(背面防止反射層)及 MoSiCH 膜(遮光層)，以下述條件進行成膜，除了使 MoSiON 膜(背面防止反射層)及 MoSiCH 膜(遮光層)的膜厚及膜中的 Si 含有率變化、使遮光膜的合計膜厚變化之外，與實施例 1 同樣。

具體而言，使用 Mo : Si = 4mol% : 96mol% 的靶，在 Ar、O₂、N₂ 及 He (氣體流量比 Ar : O₂ : N₂ : He = 6 : 5 : 11 : 16)中，氣體壓力 0.1Pa，以 DC 電源的電力為 3.0kW，以 7nm 的膜厚形成由鉬、矽、氧、氮構成的膜(Mo : 2.6 原子%、Si : 57.1 原子%、O : 15.9 原子%、N : 24.1 原子%)，形成 MoSiON 膜(背面防止反射層)。

其次，使用 Mo : Si = 4mol% : 96mol% 的靶，在 Ar、CH₄ 及 He 的混合氣體環境(氣體流量比 Ar : CH₄ : He = 10 : 1 : 50)中，氣體壓力 0.3Pa，以 DC 電源的電力為 2.0kW，以 38nm 的膜厚形成由鉬、矽、碳及氫構成的膜(Mo : 3.9 原子%、Si : 92.6 原子%、C : 2.0 原子%、H : 1.5 原子%)，形成 MoSiCH 膜(遮光層)。

其次，使用 Mo : Si = 4mol% : 96mol% 的靶，在 Ar、O₂、N₂ 及 He (氣體流量比 Ar : O₂ : N₂ : He = 6 : 5 : 11 : 5)

16)中，氣體壓力 0.1Pa，以 DC 電源的電力為 3.0kW，以 15nm 的膜厚形成由鉬、矽、氧、氮構成的膜(Mo: 2.6 原子 %、Si: 57.1 原子 %、O: 15.9 原子 %、N: 24.1 原子 %)，形成 MoSiON 膜(表面防止反射層)。

遮光膜的合計膜厚為 60nm。遮光膜的光學濃度(OD)在 ArF 準分子雷射曝光光的波長 193nm 為 3.0。

如以上製作了實施例 3 的空白二元光罩。

其次，與實施例 1 同樣地使用上述的空白二元光罩製作了二元光罩。再者，遮光膜的光學濃度(OD)在 ArF 準分子雷射曝光光的波長 193nm，與空白光罩製造時幾乎沒有變化。

對於所得到的二元光罩，以總照射量 $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式連續照射 ArF 準分子雷射。使用 TEM(透過型電子顯微鏡)詳細觀察 ArF 準分子雷射照射後的遮光膜圖案的剖面之後，特別是以往產生的變質層未被證實，而關於線幅的增多(CD 變化量)，亦可抑制在 5nm 以下。因此，得知實施例 3 的空白二元光罩及二元光罩對於 200nm 以下的短波長的曝光光源的累積照射，具備極高的耐光性。

此外，與實施例 1 同樣地將二元光罩分別浸在氨超量水、溫水中，查驗耐藥品性，特別是圖案側壁的耐藥品性(耐氨超量水、耐溫水)之後，任一情況都是圖案側壁的浸蝕未被證實，耐藥品性良好。

再詳細觀察照射後的光罩表面的結果，特別是因以往產生的 Mo 析出至透光性基板(玻璃基板)或膜上的堆積物

未被證實。

(實施例 4)

實施例 4 係關於遮光膜的 MoSiCH 膜(遮光層)，以下述條件進行成膜，除了使成膜時的 CH₄ 氣體的流量比、MoSiCH 膜(遮光層)的膜中的 C、H 的含有率變化之外，與實施例 2 同樣。

具體而言，使用 Mo 與 Si 的混合靶 (Mo: Si = 21mol% : 79mol%)，在 Ar、O₂、N₂ 及 He 的混合氣體環境(氣體流量比 Ar: O₂: N₂: He = 5: 4: 49: 42)中，氣體壓力 0.2Pa，以 DC 電源的電力為 3.0kW，以 7nm 的膜厚形成由鉬、矽、氧、氮構成的膜 (Mo: 13.0 原子%、Si: 36.3 原子%、O: 3.1 原子%、N: 47.7 原子%)，形成 MoSiON 膜(背面防止反射層)。

其次，使用 Mo: Si = 21mol% : 79mol% 的靶，在 Ar、CH₄ 及 He 的混合氣體環境(氣體流量比 Ar: CH₄: He = 10: 1: 65)中，氣體壓力 0.3Pa，以 DC 電源的電力為 2.0kW，以 30nm 的膜厚形成由鉬、矽、碳及氫構成的膜 (Mo: 20.6 原子%、Si: 77.4 原子%、C: 1.0 原子%、H: 1.0 原子%)，形成 MoSiCH 膜(遮光層)。

其次，使用 Mo: Si = 4mol% : 96mol% 的靶，在 Ar、O₂、N₂ 及 He (氣體流量比 Ar: O₂: N₂: He = 6: 5: 11: 16)中，氣體壓力 0.1Pa，以 DC 電源的電力為 3.0kW，以 15nm 的膜厚形成由鉬、矽、氧、氮構成的膜 (Mo: 2.6 原子%、Si: 57.1 原子%、O: 15.9 原子%、N: 24.1 原子%)_{S}

形成 MoSiON 膜(表面防止反射層)。

遮光膜的合計膜厚為 52nm。遮光膜的光學濃度(OD)在 ArF 準分子雷射曝光光的波長 193nm 為 3.0。

其後，對於形成有上述遮光膜的透光性基板施行加熱處理。具體而言，使用加熱爐，在大氣中以加熱溫度為 450℃，進行加熱處理。再者，遮光膜的 MoSiCH 膜(遮光層)中的 C 及 H 的含量即使進行加熱處理，也沒有變化。

如以上製作了實施例 4 的空白二元光罩。

其次，與實施例 1 同樣地使用上述的空白二元光罩製作了二元光罩。再者，遮光膜的光學濃度(OD)在 ArF 準分子雷射曝光光的波長 193nm，與空白光罩製造時幾乎沒有變化。

對於所得到的二元光罩，以總照射量 $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式連續照射 ArF 準分子雷射。使用 TEM(透過型電子顯微鏡)詳細觀察 ArF 準分子雷射照射後的遮光膜圖案的剖面之後，特別是以往產生的變質層未被證實，而關於線幅的增多(CD 變化量)，亦可抑制在 5nm 以下。因此，得知實施例 4 的空白二元光罩及二元光罩對於 200nm 以下的短波長的曝光光源的累積照射，具備極高的耐光性。

此外，與實施例 1 同樣地將二元光罩分別浸在氨超量水、溫水中，查驗耐藥品性，特別是圖案側壁的耐藥品性(耐氨超量水、耐溫水)之後，任一情況都是圖案側壁的浸蝕未被證實，耐藥品性良好。

再詳細觀察 ArF 準分子雷射照射後的光罩表面之後

特別是因以往產生的 Mo 析出至透光性基板(玻璃基板)或膜上的堆積物未被證實。

(實施例 5)

實施例 5 係關於遮光膜的 MoSiON 膜(背面防止反射層)，以下述條件進行成膜，除了將 MoSiON 膜(背面防止反射層)取代為 MoSiN 膜(背面防止反射層)，使其膜厚及膜中的 Si 含有率變化與使遮光膜的合計膜厚變化之外，與實施例 1 同樣。

具體而言，使用 Mo: Si = 4mol% : 96mol% 的靶，在 Ar、N₂ 及 He (氣體流量比 Ar: N₂: He = 6: 11: 16) 中，氣體壓力 0.1Pa，以 DC 電源的電力為 3.0kW，以 13nm 的膜厚形成由鉬、矽、氮構成的膜(Mo: 2.3 原子%、Si: 56.5 原子%、N: 41.1 原子%)，形成 MoSiN 膜(背面防止反射層)。

其次，使用 Mo: Si = 21mol% : 79mol% 的靶，在 Ar、CH₄ 及 He 的混合氣體環境(氣體流量比 Ar: CH₄: He = 10: 1: 50) 中，氣體壓力 0.3Pa，以 DC 電源的電力為 2.0kW，以 30nm 的膜厚形成由鉬、矽、碳及氫構成的膜(Mo: 19.8 原子%、Si: 76.7 原子%、C: 2.0 原子%、H: 1.5 原子%)，形成 MoSiCH 膜(遮光層)。

其次，使用 Mo: Si = 4mol% : 96mol% 的靶，在 Ar、O₂、N₂ 及 He (氣體流量比 Ar: O₂: N₂: He = 6: 5: 11: 16) 中，氣體壓力 0.1Pa，以 DC 電源的電力為 3.0kW，以 15nm 的膜厚形成由鉬、矽、氧、氮構成的膜(Mo: 2.6 原子%、Si: 56.5 原子%、O: 37.9 原子%、N: 4.0 原子%)，形成 MoSiON 膜(背面防止反射層)。

%、Si：57.1 原子 %、O：15.9 原子 %、N：24.1 原子 %），形成 MoSiON 膜（表面防止反射層）。

遮光膜的合計膜厚為 58nm。遮光膜的光學濃度(OD)在 ArF 準分子雷射曝光光的波長 193nm 為 3.0。

如以上製作了實施例 5 的空白二元光罩。

其次，與實施例 1 同樣地使用上述的空白二元光罩製作了二元光罩。再者，遮光膜的光學濃度(OD)在 ArF 準分子雷射曝光光的波長 193nm，與空白光罩製造時幾乎沒有變化。

對於所得到的二元光罩，以總照射量 $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式連續照射 ArF 準分子雷射。使用 TEM(透過型電子顯微鏡)詳細觀察 ArF 準分子雷射照射後的遮光膜圖案的剖面之後，特別是以往產生的變質層未被證實，而關於線幅的增多(CD 變化量)，亦可抑制在 2nm 以下。因此，得知實施例 5 的空白二元光罩及二元光罩對於 200nm 以下的短波長的曝光光源的累積照射，具備極高的耐光性。

此外，與實施例 1 同樣地將二元光罩分別浸在氨超量水、溫水中，查驗耐藥品性，特別是圖案側壁的耐藥品性(耐氨超量水、耐溫水)之後，任一情況都是圖案側壁的浸蝕未被證實，耐藥品性良好。

再詳細觀察 ArF 準分子雷射照射後的光罩表面之後，特別是因以往產生的 Mo 析出至透光性基板(玻璃基板)或膜上的堆積物未被證實。

(實施例 6)

[5]

實施例 6 係關於遮光膜的 MoSiON 膜(背面防止反射層)，以下述條件進行成膜，除了使其膜厚及膜中的 Si 含有率變化、使遮光膜的合計膜厚變化之外，與實施例 1 同樣。

具體而言，使用 Mo: Si = 4mol% : 96mol% 的靶，在 Ar、O₂、N₂ 及 He (氣體流量比 Ar: O₂: N₂: He = 6: 5: 11: 16) 中，氣體壓力 0.1Pa，以 DC 電源的電力為 3.0kW，以 15nm 的膜厚形成由鉬、矽、氧、氮構成的膜(Mo: 2.6 原子%、Si: 57.1 原子%、O: 15.9 原子%、N: 24.1 原子%)，形成 MoSiON 膜(背面防止反射層)。

其次，使用 Mo: Si = 21mol% : 79mol% 的靶，在 Ar、CH₄ 及 He 的混合氣體環境(氣體流量比 Ar: CH₄: He = 10: 1: 50) 中，氣體壓力 0.3Pa，以 DC 電源的電力為 2.0kW，以 30nm 的膜厚形成由鉬、矽、碳及氫構成的膜(Mo: 19.8 原子%、Si: 76.7 原子%、C: 2.0 原子%、H: 1.5 原子%)，形成 MoSiCH 膜(遮光層)。

其次，使用 Mo: Si = 4mol% : 96mol% 的靶，在 Ar、O₂、N₂ 及 He (氣體流量比 Ar: O₂: N₂: He = 6: 5: 11: 16) 中，氣體壓力 0.1Pa，以 DC 電源的電力為 3.0kW，以 15nm 的膜厚形成由鉬、矽、氧、氮構成的膜(Mo: 2.6 原子%、Si: 57.1 原子%、O: 15.9 原子%、N: 24.1 原子%)，形成 MoSiON 膜(表面防止反射層)。

遮光膜的合計膜厚為 60nm。遮光膜的光學濃度(OD)在 ArF 準分子雷射曝光光的波長 193nm 為 3.0。

[5]

如以上製作了實施例 6 的空白二元光罩。

其次，與實施例 1 同樣地使用上述的空白二元光罩製作了二元光罩。再者，遮光膜的光學濃度(OD)在 ArF 準分子雷射曝光光的波長 193nm，與空白光罩製造時幾乎沒有變化。

對於所得到的二元光罩，以總照射量 $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式連續照射 ArF 準分子雷射。使用 TEM(透過型電子顯微鏡)詳細觀察 ArF 準分子雷射照射後的遮光膜圖案的剖面之後，特別是以往產生的變質層未被證實，而關於線幅的增多(CD 變化量)，亦可抑制在 2nm 以下。因此，得知實施例 6 的空白二元光罩及二元光罩對於 200nm 以下的短波長的曝光光源的累積照射，具備極高的耐光性。

此外，與實施例 1 同樣地將二元光罩分別浸在氨超量水、溫水中，查驗耐藥品性，特別是圖案側壁的耐藥品性(耐氨超量水、耐溫水)之後，任一情況都是圖案側壁的浸蝕未被證實，耐藥品性良好。

再詳細觀察照射後的光罩表面之後，特別是因以往產生的 Mo 析出至玻璃基板或膜上的堆積物未被證實。

(實施例 7)

實施例 7 係除了以下之點之外，與實施例 1 同樣。

關於遮光膜，未形成 MoSiON 膜(背面防止反射層)。

關於遮光膜的 MoSiCH 膜(遮光層)及 MoSiON 膜(表面防止反射層)，以下述條件進行成膜，將 MoSiCH 膜(遮光層)取代為 MoSiCHN 膜(遮光層)，使其膜厚及膜中的 Si 含有

率變化，並使 MoSiON 膜(表面防止反射層)的膜厚變化。

使遮光膜的合計膜厚變化。

遮光膜的 MoSiCHN 膜(遮光層)係以 52nm 的膜厚形成由鉬、矽、碳、氫、氮構成的膜(Mo: 7.1 原子%、Si: 71.7 原子%、C: 2.0 原子%、H: 1.0 原子%、N: 18.2 原子%)。此外，遮光膜的 MoSiON 膜(表面防止反射層)係以 8nm 的膜厚形成由鉬、矽、氧、氮構成的膜(Mo: 2.6 原子%、Si: 57.1 原子%、O: 15.9 原子%、N: 24.1 原子%)。

遮光膜的合計膜厚為 60nm。遮光膜的光學濃度(OD)在 ArF 準分子雷射曝光光的波長 193nm 為 3.0。

如以上製作了實施例 7 的空白二元光罩。

其次，與實施例 1 同樣地使用上述的空白二元光罩製作了二元光罩。再者，遮光膜的光學濃度(OD)在 ArF 準分子雷射曝光光的波長 193nm，與空白光罩製造時幾乎沒有變化。

對於所得到的二元光罩，以總照射量 $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式連續照射 ArF 準分子雷射。使用 TEM(透過型電子顯微鏡)詳細觀察 ArF 準分子雷射照射後的遮光膜圖案的剖面之後，特別是以往產生的變質層未被證實，而關於線幅的增多(CD 變化量)，亦可抑制在 10nm 以下。因此，得知實施例 7 的空白二元光罩及二元光罩對於 200nm 以下的短波長的曝光光源的累積照射，具備極高的耐光性。

此外，與實施例 1 同樣地將二元光罩分別浸在氫超量水、溫水中，查驗耐藥品性，特別是圖案側壁的耐藥品性(耐_{CS})

氨超量水、耐溫水)之後，任一情況都是圖案側壁的浸蝕未被證實，耐藥品性良好。

再詳細觀察照射後的光罩表面之後，特別是因以往產生的 Mo 析出至透光性基板(玻璃基板)或膜上的堆積物未被證實。

(比較例 1)

比較例 1 係除了以下之點之外，與實施例 1 同樣。

關於遮光膜，未形成 MoSiON 膜(背面防止反射層)。

關於遮光膜的 MoSi 膜(遮光層)及 MoSiON 膜(表面防止反射層)，以下述條件進行成膜，將 MoSi 膜(遮光層)取代為 MoSiN 膜(遮光層)，使其膜厚及膜中的 Si 含有率變化，並使 MoSiON 膜(表面防止反射層)的膜厚變化。

使遮光膜的合計膜厚變化。

遮光膜的 MoSiN 膜(遮光層)係以 52nm 的膜厚形成由鉬、矽、氮構成的膜(Mo: 9 原子%、Si: 72.8 原子%、N: 18.2 原子%)。此外，遮光膜的 MoSiON 膜(表面防止反射層)係以 8nm 的膜厚形成由鉬、矽、氧、氮構成的膜(Mo: 2.6 原子%、Si: 57.1 原子%、O: 15.9 原子%、N: 24.1 原子%)。

遮光膜的合計膜厚為 60nm。遮光膜的光學濃度(OD)在 ArF 準分子雷射曝光光的波長 193nm 為 3.0。

如以上製作了比較例 1 的空白二元光罩。

其次，與實施例 1 同樣地使用上述的空白二元光罩製作了二元光罩。再者，遮光膜的光學濃度(OD)在 ArF 準分子雷射曝光光的波長 193nm 為 3.0。

分子雷射曝光光的波長 193nm，與空白光罩製造時幾乎沒有變化。

對於所得到的比較例 1 的二元光罩，以總照射量 30kJ/cm² 的方式連續照射 ArF 準分子雷射。測量照射後的遮光膜的光學濃度(OD)之後，在 ArF 準分子雷射曝光光的波長 193nm 為小於 3.0，顯出光學濃度的降低。此外，使用 TEM(透過型電子顯微鏡)詳細觀察遮光膜圖案的剖面之後，以往產生的變質層被證實，並看到由其所引起的線幅的增多(CD 變化量)竟為 15nm。

此外，與實施例 1 同樣地將二元光罩分別浸在氨超量水、溫水中，查驗耐藥品性，特別是圖案側壁的耐藥品性(耐氨超量水、耐溫水)之後，任一情況都是圖案側壁的浸蝕被證實。

再詳細觀察照射後的光罩表面之後，因以往產生的 Mo 析出至透光性基板(玻璃基板)或膜上的堆積物被證實。

(實施例 8)

圖 1 為實施例 8 的空白光罩 10(空白相移光罩)的剖面圖。

作為透光性基板 1，使用尺寸 6 英寸四方形、厚度 0.25 英寸的合成石英玻璃基板，在透光性基板 1 上形成被氮化的鉬及矽中含碳及氫的半透光膜(MoSiNCH 膜)作為薄膜 2。

具體而言，使用鉬(Mo)與矽(Si)的混合靶(Mo: Si = 10mol%: 90mol%)，在氬(Ar)、氮(N₂)、甲烷(CH₄)及氦(He)的混合氣體環境(氣體流量比 Ar: N₂: CH₄: He = 9: 90: 1: 120)中，氣體壓力 0.3Pa，以 DC 電源的電力為 3.0kW，藉

由反應性濺鍍(DC sputtering)，以 69nm 的膜厚形成由鉬、矽、氮、碳、氫構成的 MoSiNCH 膜。再者，此 MoSiNCH 膜在 ArF 準分子雷射曝光光的波長 193nm，透過率為 6.11%，相位差為 175.6 度。

如以上製作了實施例 8 的空白光罩 10(空白相移光罩)。

其次，使用上述的空白光罩 10(空白相移光罩)製作了半色調(half-tone)型相移光罩。圖 2 為顯示使用空白光罩 10(空白相移光罩)製造相移光罩的步驟的剖面圖。

首先，在空白光罩 10 上形成電子束描繪用化學放大型正型(positive)光阻膜(富士薄膜電子材料公司製造 PRL009)作為光阻膜 3(參閱圖 2(A))。光阻膜 3 的形成係使用旋轉器(旋轉塗布裝置)進行旋轉塗布。

其次，對於形成於上述空白光罩 10 上的光阻膜 3，使用電子束描繪裝置進行所希望的圖案描繪後，以預定的顯影液顯影而形成光阻圖案 3a(參閱圖 2(B)、(C))。

其次，以上述光阻圖案 3a 為遮罩，進行由半透光膜(MoSiNCH 膜)構成的薄膜 2 的蝕刻而形成半透光膜圖案 2a(參閱圖 2(D))。使用 SF₆ 與 He 的混合氣體作為乾式蝕刻氣體。

其次，剝離殘留的光阻圖案，得到光罩 20(相移光罩)(參閱圖 2(E))。再者，半透光膜的透過率、相位差與空白光罩製造時幾乎沒有變化。

對於所得到的相移光罩，以總照射量 30kJ/cm² 的方式連續照射 ArF 準分子雷射。如前述，所謂照射量 30kJ/cm²

cm^2 (能量密度 約 $25\text{mJ} / \text{cm}^2$)，相當於使用光罩大致 100,000 次，相當於以通常的光罩的使用頻率使用大致 3 個月。

測量上述 ArF 準分子雷射照射後的半透光膜 (MoSiNCH 膜) 的透過率及相位差之後，在 ArF 準分子雷射，透過率為 6.70%，相位差為 173.1 度。因此，照射前後的變化量係透過率為 + 0.59%，相位差為 - 2.5 度，變化量可抑制得較小，此程度的變化量對光罩的性能沒有影響。

此外，使用 TEM (透過型電子顯微鏡) 詳細觀察半透光膜圖案的剖面之後，特別是以往產生的厚的變質層未被證實，而關於線幅的增多 (CD 變化量)，亦可抑制在 15 nm 以下。因此，得知實施例 8 的空白相移光罩及相移光罩對於 200 nm 以下的短波長的曝光光源的累積照射，具備極高的耐光性。

此外，與實施例 1 同樣地將相移光罩分別浸在氨超量水、溫水中，查驗耐藥品性，特別是圖案側壁的耐藥品性 (耐氨超量水、耐溫水) 之後，任一情況都是圖案側壁的浸蝕未被證實，耐藥品性良好。

再詳細觀察照射後的光罩表面之後，特別是因以往產生的 Mo 析出至透光性基板 (玻璃基板) 或膜上的堆積物未被證實。

(比較例 2)

作為透光性基板，使用尺寸 6 英寸四方形、厚度 0.25 英寸的合成石英玻璃基板，在透光性基板上形成由被氮化 [5]

的鉬及矽構成的半透光膜(MoSiN 膜)。

具體而言，使用鉬 Mo 與矽 Si 的混合靶(Mo:Si=10mol%:90mol%)，在氬 Ar、氮 N₂ 及氦 He 的混合氣體環境(氣體流量比 Ar:N₂:He=5:49:46)中，氣體壓力 0.3Pa，以 DC 電源的電力為 3.0kW，藉由反應性濺鍍(DC sputtering)，以 69nm 的膜厚形成由鉬、矽及氮構成的 MoSiN 膜。再者，此 MoSiN 膜在 ArF 準分子雷射曝光光的波長 193nm，透過率為 6.11%，相位差為 175.6 度。

如以上製作了比較例 2 的空白相移光罩。

其次，與實施例 8 同樣地使用上述的空白相移光罩製作了相移光罩。再者，製作的相移光罩的半透光膜的透過率、相位差與空白光罩製造時幾乎沒有變化。

對於所得到的比較例 2 的相移光罩，以總照射量 30kJ/cm² 的方式連續照射 ArF 準分子雷射。測量 ArF 準分子雷射照射後的半透光膜(MoSiN 膜)的透過率及相位差之後，在 ArF 準分子雷射，透過率為 7.69%，相位差為 170.8 度。因此，照射前後的變化量係透過率為 +1.58%，相位差為 -4.8 度，變化量非常大，若產生此程度的變化量，則不能用作最早光罩。此外，使用 TEM(透過型電子顯微鏡)詳細觀察半透光膜圖案的剖面之後，以往產生的變質層被證實，並看到由其所引起的線幅的增多(CD 變化量)竟為 25nm。

此外，與實施例 1 同樣地將相移光罩分別浸在氦超量水、溫水中，查驗耐藥品性，特別是圖案側壁的耐藥品性(耐 S₁)

氨超量水、耐溫水)之後，任一情況都是圖案側壁的浸蝕被證實。

再詳細觀察 ArF 準分子雷射照射後的光罩表面之後，因以往產生的 Mo 析出至透光性基板(玻璃基板)或膜上的堆積物被證實。

【圖式簡單說明】

圖 1 為關於本發明實施例的空白光罩的剖面圖。

圖 2(A)~(E)為顯示使用關於本發明實施例的空白光罩製造光罩的步驟的剖面圖。

圖 3(A)、(B)為用以說明由產生於光罩的薄膜的變質層所引起的薄膜圖案的線幅增多的模式圖。

【主要元件符號說明】

1	透光性基板
2	薄膜
2'	變質層
3	光阻膜
10	空白光罩
20	光罩

第 099104275 號「空白光罩及其製法、以及光罩及其製法」專利案

七、申請專利範圍：

1. 一種空白光罩，其特徵在於：其係爲了製作適用波長 200nm 以下的曝光光的光罩所使用的空白光罩，並且在透光性基板上具備薄膜，
該薄膜係包含過渡金屬、矽及氫，並且由具有氫化矽的材料構成。
2. 如申請專利範圍第 1 項之空白光罩，其中該薄膜中之氫的含量爲 1~10 原子 %。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之空白光罩，其中該薄膜含有 Si-H 鍵結。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之空白光罩，其中該薄膜係遮光膜或半透光膜。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之空白光罩，其中該過渡金屬係包含選自鉬、鉭、鉻、鎢、鈦、鋯、釩、鈮、鎳、鈹中的一個或該等之合金。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之空白光罩，其中在該薄膜上具備光阻膜。
7. 一種空白光罩之製法，其特徵在於：其係爲了製作適用波長 200nm 以下的曝光光的光罩所使用的空白光罩之製法，並且包含：
在透光性基板上形成薄膜的步驟，

- 該薄膜係藉由使用含氫的大氣氣體進行濺鍍成膜而形成，包含過渡金屬、矽、氫，並且具有氫化矽而構成。
- 8.如申請專利範圍第 7 項之空白光罩之製法，其中該薄膜係調整該濺鍍成膜時的該大氣氣體的壓力及／或電力而形成。
 - 9.如申請專利範圍第 7 或 8 項之空白光罩之製法，其中該薄膜係以在製作該光罩並將 ArF 準分子雷射以總照射量 $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式連續照射的情況下，薄膜圖案的線幅粗細在 20nm 以下之條件來成膜。
 - 10.如申請專利範圍第 7 或 8 項之空白光罩之製法，其中該薄膜中之氫的含量為 1~10 原子 %。
 - 11.如申請專利範圍第 7 或 8 項之空白光罩之製法，其中該薄膜含有 Si-H 鍵結。
 - 12.如申請專利範圍第 7 或 8 項之空白光罩之製法，其中該薄膜係遮光膜或半透光膜。
 - 13.一種光罩，其係使用如申請專利範圍第 1 或 2 項之空白光罩而製作。
 - 14.如申請專利範圍第 13 項之光罩，其中在將 ArF 準分子雷射以總照射量 $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式連續照射的情況下，薄膜圖案的線幅粗細在 20nm 以下。
 - 15.一種半導體裝置的製造方法，其係使用如申請專利範圍第 13 項之光罩來製造。
 - 16.一種半導體裝置的製造方法，其係使用如申請專利範圍第 14 項之光罩來製造。

八、圖式：

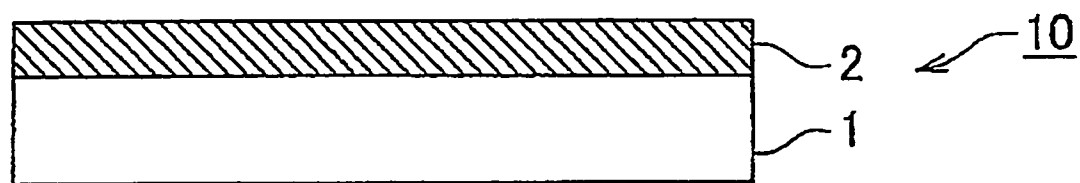


圖 1

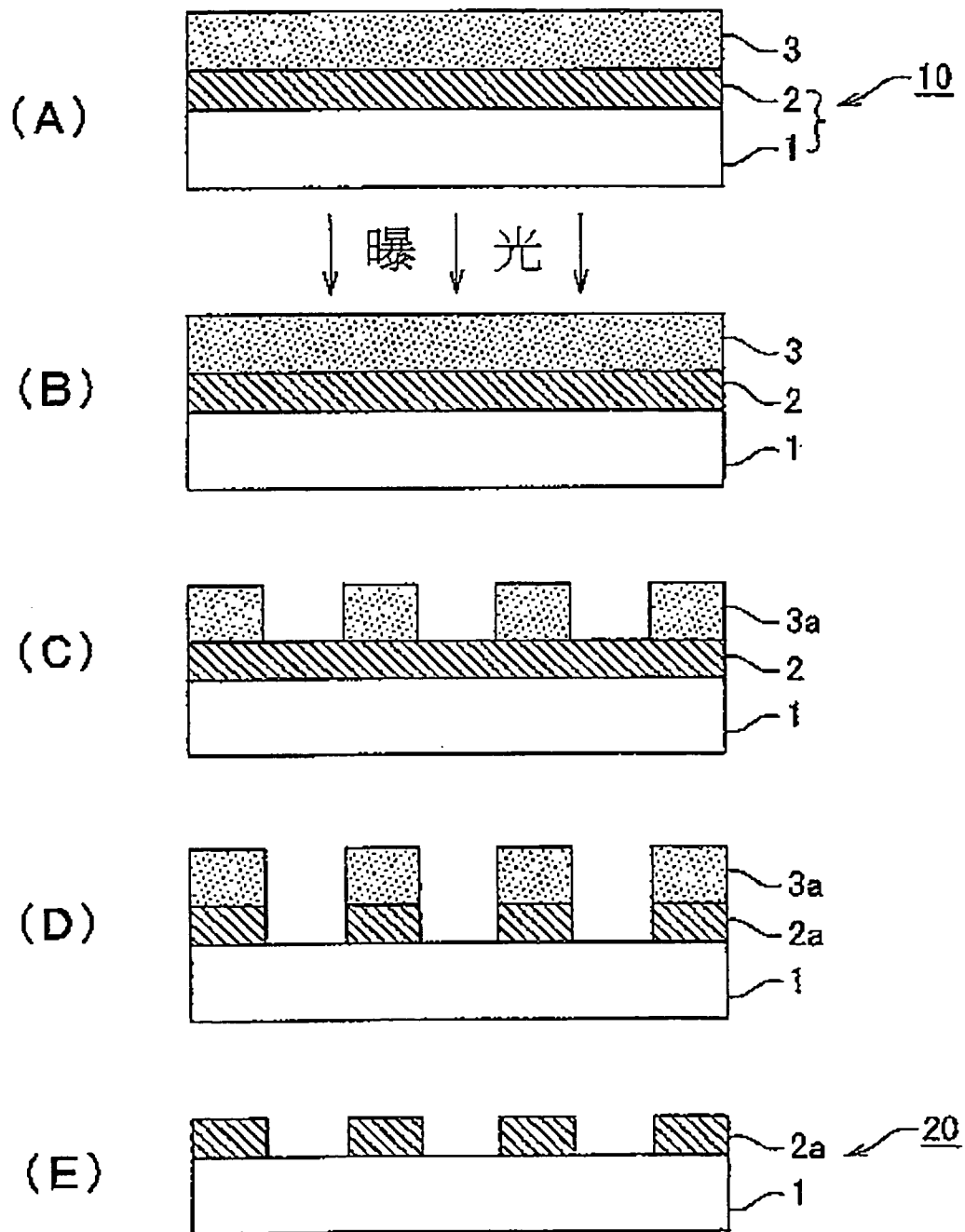


圖 2

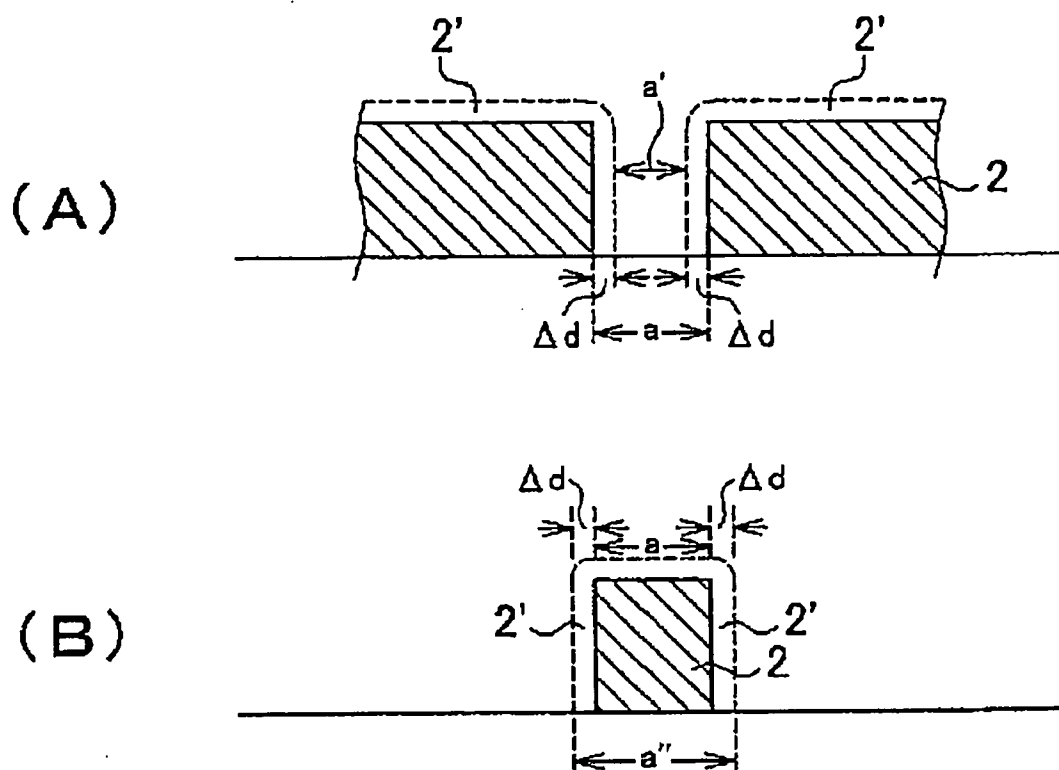


圖 3