



(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 I453535 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：098139064

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 18 日

(51)Int. Cl. : G03F1/68 (2012.01)

(30)優先權：2008/11/19 日本

2008-295142

(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：田邊勝 TANABE, MASARU (JP)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

(56)參考文獻：

TW 200535156A

US 6335124B1

審查人員：蔡宏鑫

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：4 共 0 頁

(54)名稱

光罩基板、光罩基板之製造方法及光罩之製造方法

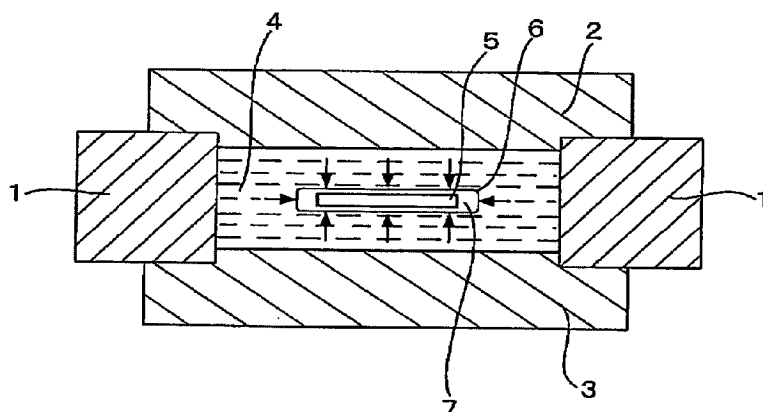
PHOTOMASK BLANK, PHOTOMASK BLANK MANUFACTURING METHOD, AND PHOTOMASK MANUFACTURING METHOD

(57)摘要

一種光罩基板之製造方法，係在透光性基板上形成轉印圖樣形成用薄膜而製作成附有薄膜之基板，其次針對該附有薄膜之基板進行加壓處理。該加壓處理係藉由例如冷均壓加壓法而於 1000~10000 大氣壓力範圍內進行的。

A photomask blank manufacturing method that forms, on a light-transmissive substrate, a thin film for forming a transfer pattern, thereby producing a thin-film coated substrate and then presses the thin-film coated substrate. The pressing is carried out, for example, by a cold isostatic pressing method in a range of 1000 to 10000 atmospheric pressure.

圖 1



1 . . . 高壓圓筒

2 . . . 上蓋

3 . . . 下蓋

4 . . . 壓力媒介

5 . . . 基板

6 . . . 收納袋

7 . . . 接觸壓力媒介

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種能提高耐光性之光罩基板及光罩的製造方法。特別是，關於一種用以製造適用於以波長 200nm 以下之短波長曝光光線作為曝光光源之曝光裝置的光罩之光罩基板及光罩之製造方法。

### 【先前技術】

一般來說，半導體裝置之製造步驟係使用光微影法來形成微細圖樣。又，該微細圖樣之形成通常係使用了數片被稱作光罩的基板。一般該光罩係於透光性玻璃基板上設置有由金屬薄膜等所組成之微細圖樣，於製造該光罩時亦會使用光微影法。

藉由光微影法來製造光罩時，係使用具有於玻璃基板等透光性基板上形成轉印圖樣（遮罩圖樣）用之薄膜（例如遮光膜等）的光罩基板。使用該光罩基板來製造光罩時係具有：曝光步驟，係針對形成於光罩基板上的光阻膜施以所期望之圖樣描繪；顯影步驟，係依據所期望之圖樣描繪而對該光阻膜進行顯影，以形成光阻圖樣；蝕刻步驟，係依據光阻圖樣而對該薄膜進行蝕刻；剝離去除步驟，係將殘留之光阻圖樣剝離去除。該顯影步驟中，係針對光罩基板上所形成之光阻膜進行所期望之圖樣描繪後，供給顯影液，讓可溶性光阻膜的部位溶解至顯影液，以形成光阻圖樣。又，該蝕刻步驟中，係

將此光阻圖樣作為遮罩，藉由乾蝕刻或濕蝕刻，將未形成有光阻圖樣之薄膜的露出部位溶解，藉以在透光性基板上形成所期望之遮罩圖樣。如此，便製造出光罩。

針對半導體裝置之圖樣進行微細化時，除了針對光罩上所形成之遮罩圖樣進行微細化之外，亦必需針對光微影所使用之曝光光源波長進行短波長化。作為半導體裝置製造時之曝光光源，關於短波長化，近年來係從KrF準分子雷射（波長 248nm）進化至 ArF 準分子雷射（波長 193nm）。

又，光罩之種類，除了習知於透光性基板上具有由鉻系材料所組成之遮光膜圖樣的二元式遮罩之外，亦已知一種半色調型相位偏移遮罩。該半色調型相位偏移遮罩係於透光性基板上具有相位偏移膜之構造。該相位偏移膜能讓實質上無法用以曝光之強度的光線（例如，相對曝光波長之 1%~20%）穿透，以獲得特定之相位差，可使用例如含有矽化鉬化合物之材料等。該半色調型相位偏移遮罩係藉由，形成有相位偏移膜之圖樣的半透光部、以及未形成有相位偏移膜而能讓實質上無法用以曝光的強度之光線穿透的透光部，以使得穿透半透光部之光線的相位，係實質上地相對於穿透透光部之光線的相位而形成反轉之關係。藉此，通過半透光部與透光部之邊界部位附近且因為繞射現象而互相侵入至對方區域內的光線會相互抵消，使得邊界部位之光強度幾乎為零，以提高邊界部位之對比(即提高解析度)。

又，近年來，又出現了使用含矽化鉬化合物之材料來作為遮光膜的二元式遮罩等。

於光罩與光罩基板中，針對光罩所形成之遮罩圖樣進行微細化時，光罩基板之光阻膜的薄膜化以及製造光罩時之圖樣成形方法，皆必須進行乾蝕刻加工。

但是，光阻膜之薄膜化與乾蝕刻加工會發生以下所述的技術問題。

其一，光罩基板之光阻膜朝薄膜化演進時，例如遮光膜之加工時間會成為 1 個重大的限制事項。作為遮光膜之材料，一般係使用鉻，對鉻進行乾蝕刻加工則係使用氯氣與氧氣之混合氣體為蝕刻氣體。以光阻圖樣作為遮罩並針對遮光膜進行乾蝕刻以形成圖樣時，由於光阻係有機膜(其主要成分為碳)，其對於氧電漿(乾蝕刻環境)之抗性非常弱。在對遮光膜進行乾蝕刻以成形圖樣之期間內，形成於該遮光膜上的光阻圖樣必須殘留有充分膜厚。作為指標之一，為了讓遮罩圖樣具有良好之剖面形狀，光阻膜厚必須於進行適當蝕刻(just etching)之 2 倍時間(過度蝕刻 100%)後仍得以殘留。例如，一般來說，鉻(遮光膜材料)與光阻膜之間的蝕刻選擇比為 1 以下，因此，光阻膜之膜厚必須是該遮光膜膜厚之 2 倍以上。因此，將光阻膜薄膜化時，必須縮短遮光膜之加工時間，故遮光膜之薄膜化係重要之課題。

另一方面，圖樣朝微細化演進，便產生了使得圖樣線寬成為較曝光波長(ArF 準分子雷射：193nm)更短

之必要性，故開發出  $NA > 1$  之超高 NA(數值孔徑；Numerical Aperture)曝光方法，例如浸潤式曝光，且開始使用。

浸潤式曝光係讓液體充滿晶圓與曝光裝置最下層透鏡之間處，藉此，相較於屈折率為 1 的空氣，能讓 NA 提高至該液體之屈折率倍數，以提高解析度的曝光方法。數值孔徑 NA 係可表示為  $NA = n \times \sin\theta$ 。 $\theta$  係從曝光裝置最下層透鏡之最外側處進入之光線與光軸所夾角度， $n$  係晶圓與曝光裝置最下層透鏡之間的介質之屈折率。

該浸潤式曝光係必須加大該曝光光線進入光罩之入射角度（基板之法線與入射光所夾角度）（傾斜入射）。但是，將朝向該光罩之入射角度（基板之法線與入射光所夾角度）加大時，會產生所謂遮罩效果（shadowing）之問題，而對解析度造成不良影響。具體來說，相對於光罩之圖樣側壁而將曝光光線傾斜入射時，由於圖樣之 3 維結構（特別是高度）而會產生陰影。由於該陰影，會使得光罩上之尺寸無法正確地進行轉印，又，會使得光量變小（變暗）。

因此，必須要降低圖樣側壁之高度，即，需將遮光膜薄膜化。

#### 【發明內容】

然而，隨著近年來之曝光光源波長的短波長化，反

覆地使用光罩所造成之遮罩劣化則變得更明顯。特別是相位偏移遮罩之情況，藉由照射曝光光源之 ArF 準分子雷射（波長 193nm），會造成穿透率與相位差之變化，再者亦會產生線寬改變（變粗）的現象。在相位偏移遮罩之情況，前述穿透率、相位差之變化係影響遮罩性能之重要問題。特別是，當相位差變化過大時，於圖樣邊界部處便難以獲得相位偏移效果，使得圖樣邊界部的對比降低，而解析度大幅降低。又，線寬變化亦會造成光罩之 CD（Critical Dimension）精密度、最終轉印完成之晶圓的 CD 精密度惡化。

反覆地使用光罩所造成之遮罩劣化的問題，特別是於相位偏移遮罩更為明顯，於具有鉻遮光膜之二元式遮罩中，亦會發生鉻遮光膜之線寬變化（變粗）相關之 CD 精密度惡化的問題。

依本發明人之檢討結果，前述問題之背景乃推敲如下。習知技術中，例如發生霧化(Haze)時便進行洗淨以去除霧化，但洗淨則不可避免地會造成膜厚減少（溶出），洗淨次數可說是決定了遮罩壽命。但是，近年來由於霧化之改善而降低了洗淨次數，故延長了該遮罩反覆使用之使用期間，而如此亦同樣地延長了曝光時間，故特別是針對 ArF 準分子雷射等短波長光線之耐光性等新問題則變的明顯。

習知技術中，為了提高相位偏移膜與遮光膜之耐光性，例如調節該膜之成膜條件以改變膜質、抑或於成膜

後在氧氣氣氛中實施退火而於膜表面形成氧化層（阻擋層）（專利文獻 1：日本特開 2002-156742 號公報），但隨著近年來曝光光源朝短波長化演進，則需要更加提高膜對於曝光光線之耐光性。

另一方面，如前述般，為了提高光罩加工時之解析度，克服浸潤式曝光之問題點，則需要尋求遮光膜之薄膜化。再者，隨著圖樣之微細化，使得光罩之製造成本上昇，因此光罩之長壽命化的需求亦逐漸提高，而尋求更加提高光罩之耐藥性與耐溫水性。

本發明係解決習知技術之問題，其目的在於：第一，針對波長 200nm 以下之曝光光線來提高相位偏移膜與遮光膜之耐光性，以提供一種可改善光罩壽命的光罩基板及光罩之製造方法。

本發明之目的，第二，提供一種能對相位偏移膜與遮光膜進行薄膜化的光罩基板及光罩之製造方法。

隨著曝光光源之波長的短波長化，使得反覆地使用光罩所造成之劣化變得明顯的原因，本發明人係推測如下。

針對因反覆地使用而產生穿透率與相位差變化的相位偏移遮罩之相位偏移膜圖樣進行調查之結果，本發明人發現在 MoSi 膜之表層側會產生包含 SiO<sub>2</sub> 的變質層，此係穿透率與相位差變化、線寬變化（變粗）的主要原因之一。接著，產生如前述之變質層的理由係考證如下。即，習知濺鍍成膜所產生的 MoSi 膜（相位偏移

膜)於構造上係具有間隙，即使於成膜後進行退火但由於 MoSi 膜構造的變化較小，光罩於使用過程中，例如氧與水等會滲入該間隙而於表層側產生變質層，由於曝光光線(特別是 ArF 等短波長光線)之照射而會讓該變質層之厚度變大(MoSi 膜中之該變質層所佔比例變大)。發生該氧化變質層之現象，於 ArF 準分子雷射等短波長曝光光線之情況下(具有能讓氧氣變成臭氧之必要能量)更為顯著。

本發明者係根據前述事實之解析與考究，積極且持續研究之結果，而完成本發明。

即，為了解決上述課題，本發明具有以下之結構。

#### (結構 1)

一種光罩基板，係具有透光性基板以及設置於該透光性基板上之轉印圖樣形成用薄膜，其特徵在於：  
以 4000 大氣壓力對該薄膜進行加壓後，該薄膜於加壓前後之膜厚減少率係 2% 以下。

#### (結構 2)

如結構 1 之光罩基板，其中該光罩基板係用來製造能在以波長 200nm 以下之曝光光線作為曝光光源的曝光裝置中使用的光罩。

#### (結構 3)



如結構 1 之光罩基板，其中該薄膜係由含有過渡金屬矽化物之化合物的材料所組成的相位偏移膜。

(結構 4)

如結構 1 之光罩基板，其中該薄膜係由含有過渡金屬矽化物之化合物的材料所組成的遮光膜。

(結構 5)

如結構 3 或 4 之光罩基板，其中該過渡金屬矽化物係矽化鉬。

(結構 6)

如結構 1 之光罩基板，其中該薄膜係由含有鉻之材料所組成的遮光膜。

(結構 7)

一種光罩基板之製造方法，係具有透光性基板以及設置於該透光性基板上之轉印圖樣形成用薄膜的光罩基板之製造方法，其特徵在於：

在該透光性基板上形成該薄膜而製作成附有薄膜之基板，其次針對該附有薄膜之基板進行加壓處理。

(結構 8)

如結構 7 之光罩基板之製造方法，其中該加壓處理

係藉由冷均壓加壓法而於 1000~10000 大氣壓力範圍內進行的。

(結構 9)

如結構 7 或 8 之光罩基板之製造方法，其中該光罩基板係用來製造能在以波長 200nm 以下之曝光光線作為曝光光源的曝光裝置中使用的光罩。

(結構 10)

如結構 7 至 9 中任一者之光罩基板之製造方法，其中該薄膜係由含有過渡金屬矽化物之化合物的材料所組成的相位偏移膜。

(結構 11)

如結構 7 至 9 中任一者之光罩基板之製造方法，其中該薄膜係由含有過渡金屬矽化物之化合物的材料所組成的遮光膜。

(結構 12)

如結構 10 或 11 之光罩基板之製造方法，其中該過渡金屬矽化物係矽化鉬。

(結構 13)

如結構 7 至 9 中任一者之光罩基板之製造方法，其

中該薄膜係由含有鉻之材料所組成的遮光膜。

(結構 14)

一種光罩之製造方法，係具有藉由蝕刻來針對如結構 1 至 6 中任一者之光罩基板上的該薄膜進行圖樣成形的步驟。

(結構 15)

一種光罩之製造方法，係在透光性基板上具有轉印圖樣之光罩的製造方法，其特徵在於：

在該透光性基板上形成薄膜而製作成光罩基板；  
藉由蝕刻來對該薄膜進行圖樣成形而形成轉印圖樣；且  
對該轉印圖樣進行加壓處理。

(結構 16)

如結構 15 之光罩之製造方法，其中該加壓處理係藉由冷均壓加壓法而於 1000~10000 大氣壓力範圍內進行的。

本發明之光罩基板之製造方法係如結構 7 所述，係具有透光性基板以及設置於該透光性基板上之轉印圖樣形成用薄膜的光罩基板的製造方法，其特徵在於：在該透光性基板上形成該薄膜而製作成附有薄膜之基板，其次針對該附有薄膜之基板進行加壓處理。

依本發明，針對於透光性基板上形成有薄膜而製成

的附有薄膜之基板進行加壓處理，藉此能壓迫薄膜使得膜之結構變緊密（提高膜密度），因此比較不容易受到前述氧氣與水等的攻擊，可抑制變質層(如習知技術)之產生。因此，即使以 ArF 等短波長光線作為曝光光源來反覆地使用光罩，亦可抑制例如相位偏移膜之穿透率與相位差的變化、線寬變化等。又，可提高耐藥性與耐溫水性。

又，藉由針對前述附有薄膜之基板進行加壓處理，由於能使得薄膜之膜結構變得緊密（提高膜密度），例如遮光膜之情況，薄膜化(相較於習知)時亦可獲得特定之光學濃度，因此與光阻膜之薄膜化相輔相成，而可適用於形成微細圖樣。由於能降低於遮罩加工後之該遮光膜圖樣側壁高度，故適合作為浸潤式曝光技術所使用的光罩。

又，如結構 1 般，具有透光性基板以及設置於該透光性基板上之轉印圖樣形成用薄膜的本發明之光罩基板，以 4000 大氣壓力對該薄膜進行加壓後，該薄膜於加壓前後之膜厚減少率係 2%以下。針對於透光性基板上形成有薄膜的附有薄膜之基板一旦進行加壓處理所獲得之光罩基板之情況，即使以 4000 大氣壓力針對該薄膜再次進行加壓處理，於加壓前後之薄膜之膜厚的減少率係 2%以下(非常小)。

此情況下的加壓處理，係如結構 8 般，係藉由冷均壓加壓法而於 1000~10000 大氣壓力範圍內進行者較

佳。依冷均壓加壓法，由於係以水等液體作為壓力媒介，以高等均壓針對附有薄膜之基板整體表面進行加壓，故能形成高密度且均勻性的膜構造，而可適用於本發明。藉由加壓處理，使得薄膜之膜厚減少率為 2% 以上者較佳。

因此，本發明係如結構 2 或 9 般，適用於製造出以波長 200nm 以下之曝光光線作為曝光光源之曝光裝置用光罩的光罩基板。

適用於製造出，例如，如結構 3 或 10 般，該薄膜係由含有過渡金屬矽化物之化合物的材料所組成之相位偏移膜的相位偏移遮罩基板，以及如結構 4 或 11 般，該薄膜係由含有過渡金屬矽化物之化合物的材料所組成之遮光膜的二元式遮罩基板。特別是，於過渡金屬矽化物之中，適用於製造使用由含有矽化鉬化合物之材料所組成之遮光膜的相位偏移遮罩基板與二元式遮罩基板（結構 5 或 12）。

又，如結構 6 或 13，亦可適用於製造出該薄膜係由含有鉻之材料所組成之遮光膜的二元式遮罩基板。

又，如結構 14 般，依本發明所獲得之光罩基板中，將該薄膜藉由具有以蝕刻進行圖樣成形之步驟的光罩之製造方法，來提高相對於 ArF 準分子雷射等短波長曝光光源的耐光性，故可獲得遮罩壽命有顯著改善的光罩。

又，如結構 15 般，係在透光性基板上具有轉印圖

樣之光罩的製造方法，在該透光性基板上形成薄膜而製作成光罩基板；藉由蝕刻來對該薄膜進行圖樣成形而形成轉印圖樣；且對該轉印圖樣進行加壓處理，藉由該光罩的製造方法來針對前述附有薄膜之基板的薄膜進行加壓處理，亦可獲得同樣的作用效果。

此時，於加壓處理中，如結構 16 般，藉由冷均壓加壓法而於 1000~10000 大氣壓力範圍內進行的者較佳。

依本發明，藉由針對附有薄膜之基板，抑或使用了該附有薄膜之基板而於基板上所製成薄膜之轉印圖樣進行加壓處理，第一，能讓薄膜之膜結構更緊密（提高膜密度），相對於波長 200nm 以下之曝光光線能提高相位偏移膜與遮光膜的耐光性，而可提供改善遮罩壽命的光罩基板及光罩之製造方法。

依本發明，第二，能提供將相位偏移膜與遮光膜薄膜化的光罩基板及光罩之製造方法。

### 【實施方式】

以下，參考圖式來詳述本發明之實施形態。

本發明係具有透光性基板以及設置於該透光性基板上之轉印圖樣形成用薄膜之光罩基板之製造方法，其特徵在於：在該透光性基板上形成該薄膜而製作成附有薄膜之基板，其次針對該附有薄膜之基板進行加壓處理。接著，本實施形態中，該加壓處理係藉由冷均壓加

壓法（COLD ISOSTATIC PRESSING：CIP 法）來針對附有薄膜之基板於 1000~10000 大氣壓力範圍內進行處理。

圖 1 係藉由冷均壓加壓法來進行加壓處理之裝置的概略結構圖。

符號 1 係高壓圓筒，其上下開口處係各自設置有上蓋 2、下蓋 3，於高壓圓筒 1 內部封入有壓力媒介 4。可使用水或酒精等液體作為該壓力媒介 4，但在與高壓圓筒 1 內側之壓力媒介的接觸部係鐵等容易生鏽（容易受腐蝕）之材質的情況，添加有防鏽劑者更佳。符號 5 係設置於壓力媒介 4 中所進行加壓處理之試樣，係本發明中的前述附有薄膜之基板。附有薄膜之基板 5 係被密封在能適當地進行彈性壓縮的樹脂製收納袋 6 中，且灌滿水等接觸壓力媒介 7，使其不會與壓力媒介 4 直接接觸。接著，藉由移動上蓋 2 來針對該壓力媒介 4 施加特定壓力，該壓力係經由收納袋 6 而傳達至接觸壓力媒介 7，藉此，以接觸壓力媒介 7 來針對前述附有薄膜之基板 5 進行加壓。另外，作為接觸壓力媒介 7，係不會讓薄膜產生化學變化者為佳，可舉出實質上不含有不純物的超純水，但亦可是經由 UF（Ultra filtration）膜或 MF（Micro filtration）膜等處理之程度的過濾水。欲經由加壓處理來提高膜之緻密度（膜密度）之情況，則以液體中存在有不會讓薄膜產生化學變化之高分子化合物（高分子有機物、砂糖、異丙醇等）的水抑或分子量較

作為相關之相位偏移遮罩基板可舉出，例如，如圖 4 所示，於透光性基板 10 上具有半色調型相位偏移膜 11 以及其上方的遮光膜 12 之形態。

前述相位偏移膜係能讓實質上無法用以曝光之強度的光線（例如，相對曝光波長之 1%~20%）穿透，而具有特定之相位差（例如 180 度）。又，該相位偏移膜係藉由形成有相位偏移膜之圖樣的半透光部、以及未形成有相位偏移膜而能讓實質上無法用以曝光的強度之光線穿透的透光部，以使得穿透半透光部之光線的相位，係實質上地相對於穿透透光部之光線的相位而形成反轉之關係，藉由通過半透光部與透光部之邊界部位附近的繞射現象則互相侵入至對方區域內的光線會相互抵消，使得邊界部位之光強度幾乎為零，以提高邊界部位之對比（即提高解析度）。

該相位偏移膜係由含有過渡金屬矽化物之化合物的材料所組成，可舉出以該等過渡金屬矽化物、氧及/或氮為主要構成要素的材料。過渡金屬係可使用鈿、鈿、鎢、鈦、鉻、鉛、鎳、釩、鋳、鈦、銻等。又，相位偏移膜係可為單層亦可為複數層。

（2）前述薄膜係由含有過渡金屬矽化物（特別是矽化鈿）之化合物的材料所組成的遮光膜之二元式遮罩基板

依本發明所製成之前述遮光膜為過渡金屬矽化物系的二元式遮罩基板，在使用其作為二元式遮罩時，即



使以例如 ArF 準分子雷射等短波長光線作為曝光光源而反覆地使用該光罩，仍可抑制遮光膜之遮光性降低、線寬變化等，亦可提高耐藥性與耐溫水性，因此其性能不會劣化，而能顯著地改善光罩壽命。

相關之二元式遮罩基板係於透光性基板上具有遮光膜的形態，該遮光膜係由包含過渡金屬矽化物化合物的材料所組成，可舉出以該等過渡金屬矽化物、氧及/或氮為主要構成要素之材料。過渡金屬係可使用鉬、鈮、鎢、鈦、鉻、鈐、鎳、釩、鋳、鈮、銻等。

特別是，以矽化鉬化合物來形成遮光膜的情況，除了遮光層（MoSi、MoSiN 等）與表面反射防止層（MoSiON 等）的 2 層構造以外，再加上於遮光層與基板之間設有內面反射防止層（MoSiON 等）的 3 層構造之情況，從遮光性之觀點來看，遮光層之矽化鉬化合物中 Mo 與 Si 之含有比例為，Mo 係 9% 以上 40% 以下（較佳地係 15% 以上 40% 以下，更佳地係 20% 以上 40% 以下）者較佳。

（3）前述薄膜係由包含鉻之材料所組成的遮光膜之二元式遮罩基板

依本發明所製成之前述遮光膜為鉻系的二元式遮罩基板，在使用其作為二元式遮罩時，即使以例如 ArF 準分子雷射等短波長光線作為曝光光源而反覆地使用該光罩，仍可抑制遮光膜之遮光性降低、線寬變化等，亦可提高耐藥性與耐溫水性，因此其性能不會劣化，而

能顯著地改善光罩壽命。

相關之二元式遮罩基板係於透光性基板上具有遮光膜的形態，該遮光膜係由包含鉻的材料所組成，除了鉻單體之外，亦可舉出於鉻中含有氧、氮或碳等的材料。又，該遮光膜可為單層亦可為複數層（例如遮光層與反射防止層之層積構造）。以遮光層與反射防止層之層積來作為遮光膜之情況，反射防止層亦可為鉻系，或亦可為過渡金屬矽化物系（例如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{MSiO}$ 、 $\text{MSiON}$ （ $M$  為鉬等的過渡金屬））。

又，亦可於透光性基板與相位偏移膜之間、透光性基板與遮光膜之間、相位偏移膜與遮光膜之間處，設置有相對該相位偏移膜或遮光膜具有蝕刻耐性的蝕刻停止膜。再者，亦可於遮光膜上設置有相對遮光膜具有蝕刻耐性的蝕刻遮罩膜。

又，本發明亦提供一種具有針對於前述本發明所獲得之光罩基板的前述薄膜，藉由蝕刻來形成圖樣的步驟之光罩之製造方法。此時的蝕刻可適用能有效形成微細圖樣的乾蝕刻。

依相關的光罩之製造方法，可提高對於  $\text{ArF}$  準分子雷射等短波長曝光光線的耐光性、耐藥性與耐溫水性，即使反覆地使用光罩，仍可抑制因照射曝光光線所造成之特性劣化，而能顯著地改善光罩壽命。

又，本發明亦提供一種在透光性基板上具有轉印圖樣之光罩的製造方法：在該透光性基板上形成薄膜而製

作成光罩基板；藉由蝕刻來對該薄膜進行圖樣成形而形成轉印圖樣；且對該轉印圖樣進行加壓處理。此時之蝕刻係可適用能有效形成微細圖樣的乾蝕刻。

依相關的光罩之製造方法，亦可與前述製作附有薄膜之基板後的階段時，針對該附有薄膜之基板進行加壓處理獲得同樣的作用效果，而可提高對於 ArF 準分子雷射等短波長曝光光線的耐光性、耐藥性與耐溫水性，即使反覆地使用光罩，仍可抑制因照射曝光光線所造成之特性劣化，而可獲得能顯著地改善光罩壽命的光罩。另外，此時的加壓處理，較佳地，係藉由冷均壓加壓法，於 1000~10000 大氣壓力範圍內針對轉印圖樣進行處理。

#### [實施例]

以下，藉由實施例來更具體地說明本發明之實施形態。並一併說明與實施例相對的比較例。

##### (實施例 1)

在由石英玻璃所組成的透光性基板上，使用枚葉式濺鍍裝置，濺鍍靶則使用鉬 (Mo) 與矽 (Si) 之混合靶 (原子%比 Mo : Si = 10 : 90)，於氬 (Ar) 與氮 (N<sub>2</sub>) 之混合氣體氣氛 (氣體壓力 0.2Pa，氣體流量比 Ar : N<sub>2</sub> = 10 : 90) 下，以 3.0kW 的 DC 電源作為電力，藉由反應性濺鍍 (DC 濺鍍) 來形成膜厚 69nm 的以鉬、矽以

及氮為主要構成要素之單層結構的 ArF 準分子雷射(波長 193nm) 用相位偏移膜。另外，該相位偏移膜於 ArF 準分子雷射(波長 193nm) 中的穿透率為 5.24%，相位差為 173.85 度。

其次，使用連續型濺鍍裝置，濺鍍靶則使用鉻靶材，於氫、氮、氬之混合氣體氣氛(氣體壓力 0.2Pa，氣體流量比  $\text{Ar}:\text{N}_2:\text{He}=30:30:40$ ) 中進行反應性濺鍍，藉以形成膜厚 24nm 的遮光層。其次，於氫、甲烷、氬之混合氣體氣氛(氣體壓 0.3Pa，氣體流量比  $\text{Ar}:\text{CH}_4:\text{He}=63:2:40$ ) 中進行反應性濺鍍，且連續地，於氫、甲烷、一氧化氮、氬之混合氣體氣氛(氣體壓 0.3Pa，氣體流量比  $\text{Ar}:\text{CH}_4:\text{NO}:\text{He}=63:2:3:40$ ) 中進行反應性濺鍍，藉以形成膜厚 24nm 的反射防止層。藉由以上步驟，來形成由遮光層與反射防止層所組成之總膜厚為 48nm 的遮光膜。另外，該遮光膜在與相位偏移膜之層積構造情況下的光學濃度(O.D.) 為 3.1。

其次，針對如上所述而獲得之相位偏移遮罩基板(附有薄膜之遮罩基板)，使用前述圖 1 所示的裝置進行加壓處理。另外，壓力媒介係使用添加有防鏽劑的水，而接觸壓力媒介則使用乙二醇。本實施例中，該加壓處理係於短時間實施加壓處理後，暫時解除加壓然後再次進行加壓處理的方式來反覆實施複數次，具體來說，係於 40℃、9000 大氣壓力下保持 10 分鐘，並重覆 6 次的方式進行。加壓處理後，針對薄膜之總膜厚(相

位偏移膜之膜厚+遮光膜之膜厚)進行測量之結果,係113nm。相對於加壓處理前薄膜之總膜厚為117nm,藉由加壓處理,可達成4nm之薄膜化(膜厚減少率3.4%)。此處,膜厚減少率為 $\{(\text{加壓處理前之膜厚}-\text{加壓處理後之膜厚})/\text{加壓處理前之膜厚}\} \times 100(\%)$ 的數值。又,於相同條件下,於透光性基板上形成有相位偏移膜及遮光膜,針對已進行加壓處理之另一個相位偏移遮罩基板,再次進行加壓處理(於40℃、4000大氣壓力下保持10分鐘,並重覆6次),結果膜厚之變動未達1nm。即,一旦經過前述加壓處理後,即使針對薄膜以例如4000大氣壓力而再次進行加壓處理,加壓前後之薄膜的膜厚變動則非常小。

又,另外製造出於基板上以相同成膜條件而僅形成有相位偏移膜的相位偏移遮罩基板,對此,以相同加壓條件進行加壓處理,則可確認相對於加壓處理前的相位偏移膜之膜密度為 $3.23\text{g/cm}^3$ ,於加壓處理後之膜密度為 $3.28\text{g/cm}^3$ (上昇1.5%)。

其次,使用如前述經加壓處理的相位偏移遮罩基板來製作相位偏移遮罩。首先,於遮罩基板上形成電子線描繪用化學增幅型正片光阻膜(富士 film electronic materials 公司製 FEP171)。光阻膜之形成係使用迴轉塗布機(迴轉塗布裝置)來進行迴轉塗布。另外,於塗布前述光阻膜後,使用加熱乾燥裝置來進行特定之加熱乾燥處理。

其次，針對於前述遮罩基板上所形成的光阻膜，使用電子線描繪裝置來進行所期望的圖樣描繪，然後以特定顯影液進行顯影來形成光阻圖樣。

其次，以該光阻圖樣作為遮罩，針對由遮光層與反射防止層所組成之遮光膜進行乾蝕刻以形成遮光膜圖樣。使用  $\text{Cl}_2$  與  $\text{O}_2$  之混合氣體（氣體流量比  $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ ）來作為乾蝕刻氣體。

其次，以該遮光膜圖樣作為遮罩，針對相位偏移膜進行蝕刻以形成相位偏移膜圖樣。使用  $\text{SF}_6$  與  $\text{He}$  之混合氣體來作為乾蝕刻氣體。

其次，將殘留之光阻圖樣剝離後，再次塗布與前述相同的光阻膜，進行圖樣曝光（將轉印區域內不需要之遮光膜圖樣去除）後，對該光阻膜進行顯影以形成光阻圖樣。其次，利用乾蝕刻來將不需要之遮光膜圖樣去除，並將殘留之光阻圖樣剝離，以獲得相位偏移遮罩。另外，相位偏移膜之穿透率、相位差於成膜時幾乎沒有變化。

針對所獲得之相位偏移遮罩，連續照射 ArF 準分子雷射（波長 193nm）達總照射量  $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ 。另外，所謂照射量  $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ （能量密度約  $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）係相當於將光罩約略使用 100,000 次之情況，亦相當於以通常之使用頻率使用光罩約略 3 個月之情況。

針對經前述照射後之相位偏移膜的穿透率及相位差進行測定，其結果，於 ArF 準分子雷射（波長 193nm）

中，穿透率為 5.85%、相位差為 172.83 度。因此，關於照射前後之穿透率及相位差的變化量，穿透率為 0.61%（增加），相位差為 -1.02 度，故變化量係被抑制，而該程度之變化量不會對光罩性能造成影響。又，針對相位偏移膜圖樣之剖面使用 TEM（穿透式電子顯微鏡）來詳細地觀察，其結果，特別是並未確認到有變質層，而幾乎沒有線寬變粗（CD 變化量：未達 1nm）。

（比較例）

在由石英玻璃基板所組成的透光性基板上，與實施例 1 相同地，在形成相位偏移膜後，實施 280°C、60 分鐘的加熱處理，並與實施例 1 相同地，形成由遮光層與反射防止層之層積所組成的遮光膜，以獲得相位偏移遮罩基板（附有薄膜之遮罩基板）。但是，並未進行如實施例 1 之加壓處理。

與實施例 1（如前述般使用經加熱處理的相位偏移遮罩基板）相同地製成相位偏移遮罩。另外，該相位偏移膜於 ArF 準分子雷射（波長 193nm）之情況下，穿透率為 6.16%，相位差為 177.2 度。

針對所獲得之相位偏移遮罩，連續照射 ArF 準分子雷射（波長 193nm）達總照射量  $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ （能量密度約  $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ ），針對經照射後之相位偏移膜的穿透率及相位差進行測定，其結果，於 ArF 準分子雷射（波長 193nm）中，穿透率為 9.12%，相位差為 170.2 度。因

此，關於照射前後之變化量，穿透率為 2.96% (增加)，相位差為 -7.0 度，故變化量非常大，如發生如此程度之變化量，便已不能再作為最早的光罩使用。又，針對相位偏移膜圖樣之剖面使用 TEM (穿透式電子顯微鏡) 來詳細地觀察，其結果，確認到有變質層，且因此造成線寬變粗 (CD 變化量：6nm)。

### (實施例 2)

與實施例 1 相同的條件下，於透光性基板上，製造出具有相位偏移膜與遮光膜的相位偏移遮罩基板 (附有薄膜之遮罩基板)，並使用前述圖 1 所示裝置來實施與實施例 1 相同的加壓處理。另外，關於加壓處理條件，除了保持壓力係 4000 大氣壓力以外，其餘皆與實施例 1 完全相同。於加壓處理後，針對薄膜之總膜厚 (相位偏移膜之膜厚 + 遮光膜之膜厚) 進行測量，其結果為 114.5nm。相對於加壓處理前薄膜之總膜厚為 117nm，藉由加壓處理，可達成 2.5nm 之薄膜化 (膜厚減少率 2.1%)。

又，另外製造出於基板上以相同成膜條件而僅形成有相位偏移膜的相位偏移遮罩基板，對此，以相同加壓條件進行加壓處理，其結果，可確認相對於加壓處理前的相位偏移膜之膜密度為  $3.23\text{g/cm}^3$ ，加壓處理後之膜密度為  $3.26\text{g/cm}^3$  (上昇 0.9%)。

又，在相同條件下，於透光性基板上形成相位偏移



膜及遮光膜，針對已進行加壓處理之另一個相位偏移遮罩基板，再次進行加壓處理(於 40°C、4000 大氣壓力下保持 10 分鐘，並重覆 6 次)，結果膜厚之變動未達 1nm。

其次，使用前述般經加壓處理後的相位偏移遮罩基板，以與實施例 1 相同的步驟，製造出相位偏移遮罩。針對所獲得之相位偏移遮罩，連續照射 ArF 準分子雷射(波長 193nm)達總照射量  $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ ，針對經照射後之相位偏移膜的穿透率及相位差進行測定，其結果，於 ArF 準分子雷射(波長 193nm)中，穿透率為 6.51%，相位差為 172.06 度。因此，關於照射前後之變化量，穿透率為 1.27% (增加)，相位差為 -1.79 度，故變化量係被抑制，而該程度之變化量不會對光罩性能造成影響。又，針對相位偏移膜圖樣之剖面使用 TEM (穿透式電子顯微鏡)來詳細地觀察，其結果，特別是並未確認到有變質層，而幾乎沒有線寬變粗(CD 變化量：未達 1nm)。

### (實施例 3)

與實施例 1 相同的條件下，於透光性基板上，製造出具有相位偏移膜與遮光膜的相位偏移遮罩基板(附有薄膜之遮罩基板)，並使用前述圖 1 所示裝置來實施與實施例 1 相同的加壓處理。另外，關於加壓處理條件，除了接觸壓力媒介係使用異丙醇(而非乙二醇)之外，其餘皆與實施例 1 完全相同。於加壓處理後，針對薄膜之

總膜厚（相位偏移膜之膜厚＋遮光膜之膜厚）進行測量，其結果為 113nm。相對於加壓處理前薄膜之總膜厚為 117nm，藉由加壓處理，可達成 4nm 之薄膜化（膜厚減少率 3.4%）。又，另外製造出於基板上以相同成膜條件而僅形成有相位偏移膜的相位偏移遮罩基板，對此，以相同加壓條件進行加壓處理，其結果，可確認相對於加壓處理前的相位偏移膜之膜密度為  $3.23\text{g/cm}^3$ ，加壓處理後之膜密度為  $3.32\text{g/cm}^3$ （上昇 2.8%）。

又，於相同條件下，於透光性基板上形成相位偏移膜及遮光膜，針對已進行加壓處理之另一個相位偏移遮罩基板，再次進行加壓處理（於  $40^\circ\text{C}$ 、4000 大氣壓力下保持 10 分鐘，並重覆 6 次），結果膜厚之變動未達 1nm。

其次，使用前述般經加壓處理後的相位偏移遮罩基板，以與實施例 1 相同的步驟，製造出相位偏移遮罩。

針對所獲得之相位偏移遮罩，連續照射 ArF 準分子雷射（波長 193nm）達總照射量  $30\text{kJ/cm}^2$ ，針對經照射後之相位偏移膜的穿透率及相位差進行測定，其結果，於 ArF 準分子雷射（波長 193nm）中，穿透率為 6.11%，相位差為 172.64 度。因此，關於照射前後之變化量，穿透率為 0.87%（增加），相位差為 -1.21 度，故變化量係被抑制，而該程度之變化量不會對光罩性能造成影響。又，針對相位偏移膜圖樣之剖面使用 TEM（穿透式電子顯微鏡）來詳細地觀察，其結果，特別是並未確認到有變質層，而幾乎沒有線寬變粗（CD 變化量：未

達 1nm)。

(實施例 4)

在由石英玻璃所組成的透光性基板上，使用枚葉式濺鍍裝置，濺鍍靶則使用鉬 (Mo) 與矽 (Si) 之混合靶 (原子%比 Mo : Si = 21 : 79)，於氬 (Ar)、氧、氮、氦之混合氣體氣氛 (氣體壓力 0.2Pa，氣體流量比 Ar : O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> : He = 5 : 4 : 49 : 42) 下，以 3.0kW 的 DC 電源作為電力，藉由反應性濺鍍 (DC 濺鍍) 來形成膜厚 7nm 的 MoSiON 膜 (內面反射防止層)。接著，使用相同混合比率之 Mo/Si 靶材，於氬與氦之混合氣體氣氛 (氣體壓力 0.3Pa，氣體流量比 Ar : He = 20 : 120) 下，以 2.0kW 的 DC 電源作為電力，來形成膜厚 30nm 的 MoSi 膜 (遮光層)。接著，使用 Mo/Si 靶材 (原子%比 Mo : Si = 4 : 96)，於氬 (Ar)、氧、氮、氦之混合氣體氣氛 (氣體壓力 0.1Pa，氣體流量比 Ar : O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> : He = 6 : 5 : 11 : 16) 下，以 3.0kW 的 DC 電源作為電力，來形成膜厚 15nm 的 MoSiON 膜 (表面反射防止層)。藉此，形成由 MoSiON 膜、MoSi 膜、MoSiON 膜之層積所組成的 ArF 準分子雷射 (波長 193nm) 用遮光膜 (總膜厚 52nm)。另外，該遮光膜於 ArF 準分子雷射 (波長 193nm) 中的光學濃度為 3.0。

其次，針對如前述般所獲得之二元式遮罩基板 (附有薄膜之光罩基板)，使用前述圖 1 所示裝置來實施與

實施例 1 相同的加壓處理。另外，加壓處理條件係與實施例 1 完全相同。於加壓處理後，針對薄膜之總膜厚（遮光膜之膜厚）進行測量，其結果為 50nm。相對於加壓處理前薄膜之總膜厚為 52nm，藉由加壓處理，可達成 2nm 之薄膜化（膜厚減少率 3.8%）。又，藉由加壓處理，已確認可使薄膜之膜密度上昇。

再者，於相同條件下，於透光性基板上形成遮光膜，針對已進行加壓處理之另一個二元式遮罩基板，再次進行加壓處理（於 40℃、4000 大氣壓力下保持 10 分鐘，並重覆 6 次），結果膜厚之變動未達 1nm。

其次，使用前述般經加壓處理後的遮罩基板來製造出二元式遮罩。首先，於遮罩基板上形成電子線描繪用化學增幅型正片光阻膜（富士 film electronic materials 社製 PRL009）。

其次，針對該光阻膜使用電子線描繪裝置來進行所期望之圖樣描繪，然後以特定顯影液進行顯影來形成光阻圖樣。

其次，以該光阻圖樣作為光罩，針對由 MoSiON 膜、MoSi 膜、MoSiON 膜之層積所組成的遮光膜進行乾蝕刻，來形成遮光膜圖樣。使用 SF<sub>6</sub> 與 He 之混合氣體來作為乾蝕刻氣體。

將殘留之光阻圖樣剝離，以獲得二元式遮罩。另外，關於遮光膜之穿透率，與成膜之時點幾乎沒有變化。

針對所獲得之光罩，連續照射 ArF 準分子雷射（波

長 193nm) 達總照射量  $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ ，針對經照射後之遮光膜的光學濃度進行測定，於 ArF 準分子雷射（波長 193nm）中，其結果為 3.0，並無特別變化。又，針對曝光光線之遮光膜的表面反射率為 21.2%，內面反射率為 29.1%，係不會影響到圖樣轉印之充分的低反射率。又，針對遮光膜圖樣之剖面使用 TEM（穿透式電子顯微鏡）來詳細地觀察，其結果，確認到有變質層，且因此造成線寬變粗（CD 變化量：1nm），但該精密度仍足以用作半導體設計規範 hp32 世代以後的光罩。

#### （實施例 5）

在由石英玻璃所組成的透光性基板上，使用連續型濺鍍裝置，濺鍍靶則使用鉻靶材，於氬與氮之混合氣體氣氛（氣體壓力 0.3Pa，氣體流量比  $\text{Ar}:\text{N}_2=72:28$ ）中進行反應性濺鍍以形成 CrN 膜，其次，於氬與甲烷（氣體壓力 0.3Pa，氣體流量比  $\text{Ar}:\text{CH}_4=97:8$ ）中進行反應性濺鍍以形成 CrC 膜，接著，於氬與一氧化氮之混合氣氛（氣體壓力 0.3Pa，氣體流量比  $\text{Ar}:\text{NO}=97:3$ ）中進行反應性濺鍍以形成 CrON 膜，藉以形成總膜厚為 73nm 的遮光膜。另外，該遮光膜於 ArF 準分子雷射（波長 193nm）中的光學濃度為 3.0。

其次，針對如前述般所獲得之鉻系二元式遮罩基板（附有薄膜之光罩基板），使用前述圖 1 所示裝置而進行與實施例 1 相同的加壓處理。另外，加壓處理條件係

與實施例 1 完全相同。於加壓處理後，針對薄膜之總膜厚（遮光膜之膜厚）進行測量，其結果為 69nm。相對於加壓處理前薄膜之總膜厚為 73nm，藉由加壓處理，可達成 4nm 之薄膜化（膜厚減少率 5.8%）。又，於加壓處理前後，使用 X 射線來進行反射強度的測定(XRR 測定)，其結果如圖 2 所示，能藉由反射強度波形之差異來確認於加壓處理前後薄膜構造整體的變化。再者，於加壓處理前後，針對薄膜之反射進行頻譜測定，其結果如圖 3 所示，能藉由反射強度頻譜之差異來確認薄膜構造整體的變化，藉由加壓處理，可確認薄膜之膜密度會上昇。

又，於相同條件下，於透光性基板上形成遮光膜，針對已進行加壓處理之另一個二元式遮罩基板，再次進行加壓處理(於 40°C、4000 大氣壓力下保持 10 分鐘，並重覆 6 次)，結果膜厚之變動未達 1nm。

其次，使用如前述經加壓處理的光罩基板來製作二元式遮罩。首先，於光罩基板上形成電子線描繪用化學增幅型正片光阻膜（富士 film electronic materials 社製 FEP171）。

其次，針對該光阻膜使用電子線描繪裝置來進行所期望的圖樣描繪，然後以特定顯影液進行顯影來形成光阻圖樣。

其次，以該光阻圖樣作為遮罩，針對由前述遮光層與反射防止層之層積所組成的遮光膜進行乾蝕刻以形

成遮光膜圖樣。使用  $\text{Cl}_2$  與  $\text{O}_2$  之混合氣體（氣體流量比  $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ ）來作為乾蝕刻氣體。

將殘留之光阻圖樣剝離，以獲得二元式遮罩。另外，關於遮光膜之穿透率，與成膜之時點幾乎沒有變化。

針對所獲得之光罩，連續照射 ArF 準分子雷射（波長 193nm）達總照射量  $30\text{kJ}/\text{cm}^2$ ，針對經照射後之遮光膜的光學濃度進行測定，於 ArF 準分子雷射（波長 193nm）中，其結果為 3.0，並無特別變化。又，針對曝光光線之該遮光膜的表面反射率為 17.4%，係不會影響到圖樣轉印之充分的低反射率。又，針對遮光膜圖樣之剖面使用 TEM（穿透式電子顯微鏡）來詳細地觀察，其結果，確認到有變質層，且因此造成線寬變粗（CD 變化量：2nm），但該精密度仍足以用作半導體設計規範 hp80 世代以後的光罩。

#### （實施例 6）

於透光性基板上，與實施例 1 相同之條件下形成相位偏移膜與遮光膜，於成膜後不進行加壓處理，而製成相位偏移遮罩基板（附有薄膜之遮罩基板）。其次，使用如前述般所製成的相位偏移遮罩基板，以與實施例 1 相同之步驟，製作出相位偏移遮罩。

其次，針對該相位偏移遮罩，使用前述圖 1 所示裝置來進行加壓處理。另外，加壓處理條件係與實施例 1 完全相同。於加壓處理後，針對轉印圖樣（薄膜）之總

膜厚（相位偏移膜之膜厚＋遮光膜之膜厚）進行測量，其結果為 113nm。相對於加壓處理前的轉印圖樣（薄膜）之總膜厚為 117nm，藉由加壓處理，可達成 4nm 之薄膜化（膜厚減少率 3.4%）。

又，另外製造出於基板上以相同成膜條件而僅形成有相位偏移膜的相位偏移遮罩基板，接著，針對該相位偏移膜進行圖樣成形，對此，以相同加壓條件進行加壓處理之結果，相對於加壓處理前之相位偏移膜的膜密度為  $3.23\text{g/cm}^3$ ，加壓處理後的膜密度為  $3.26\text{g/cm}^3$ （上昇 0.9%）。

針對經前述加壓處理後所獲得之相位偏移遮罩，連續照射 ArF 準分子雷射（波長 193nm）達總照射量  $30\text{kJ/cm}^2$ ，針對經照射後之相位偏移膜的穿透率及相位差進行測定，其結果，於 ArF 準分子雷射（波長 193nm）中，穿透率為 6.53%，相位差為 172.09 度。因此，關於照射前後之變化量，穿透率為 1.29%（增加），相位差為 -1.76 度，故變化量係被抑制，而該程度之變化量不會對光罩性能造成影響。又，針對相位偏移膜圖樣之剖面使用 TEM（穿透式電子顯微鏡）來詳細地觀察，其結果，特別是並未確認到有變質層，而幾乎沒有線寬變粗（CD 變化量：未達 1nm）。

以上，係參考複數實施例來說明本發明，但本發明並非限定於前述實施例。關於本發明之結構與詳細內容，於請求項所記載之本發明精神與範圍內，該行業者



係可進行各種變更。

### 【圖式簡單說明】

圖 1 係藉由冷均壓加壓法來進行加壓處理的裝置之概略結構圖。

圖 2 係關於加壓處理前後的附有薄膜之光罩基板之 X 射線反射強度圖。

圖 3 係關於加壓處理前後的附有薄膜之光罩基板之反射強度頻譜圖。

圖 4 係相位偏移遮罩基板的一範例之剖面圖。

### 【主要元件符號說明】

|    |        |    |       |
|----|--------|----|-------|
| 1  | 高壓圓筒   | 2  | 上蓋    |
| 3  | 下蓋     | 4  | 壓力媒介  |
| 5  | 基板     | 6  | 收納袋   |
| 7  | 接觸壓力媒介 | 10 | 透光性基板 |
| 11 | 相位偏移膜  | 12 | 遮光膜   |

公告本

補送文件未修正

99年5月7日 修正  
補充發明專利說明書

(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：98 139064

※ 申請日：98.11.18 ※IPC 分類：G03F 1/00 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

光罩基板、光罩基板之製造方法及光罩之製造方法

PHOTOMASK BLANK, PHOTOMASK BLANK

MANUFACTURING METHOD, AND PHOTOMASK

MANUFACTURING METHOD

## 二、中文發明摘要：

一種光罩基板之製造方法，係在透光性基板上形成轉印圖樣形成用薄膜而製作成附有薄膜之基板，其次針對該附有薄膜之基板進行加壓處理。該加壓處理係藉由例如冷均壓加壓法而於 1000~10000 大氣壓力範圍內進行的。

## 三、英文發明摘要：

A photomask blank manufacturing method that forms, on a light-transmissive substrate, a thin film for forming a transfer pattern, thereby producing a thin-film coated substrate and then presses the thin-film coated substrate. The pressing is carried out, for example, by a cold isostatic pressing method in a range of 1000 to 10000 atmospheric pressure.

八、圖式：

圖 1

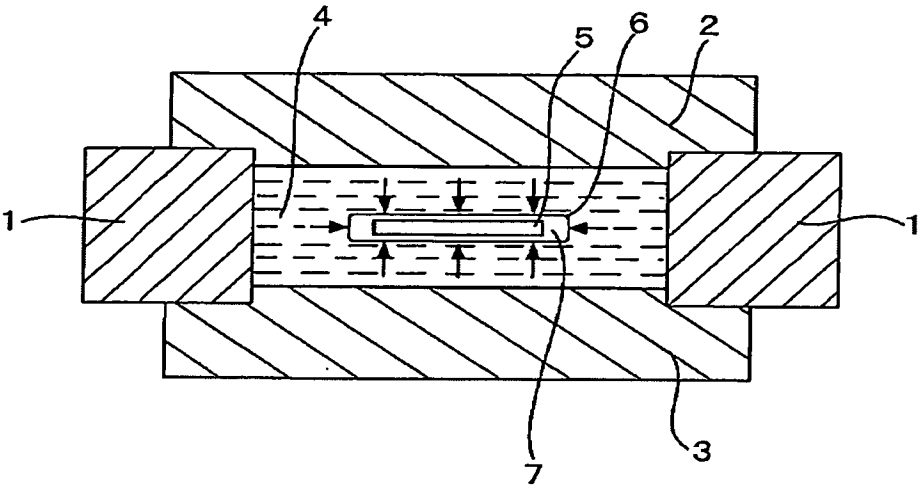


圖 2

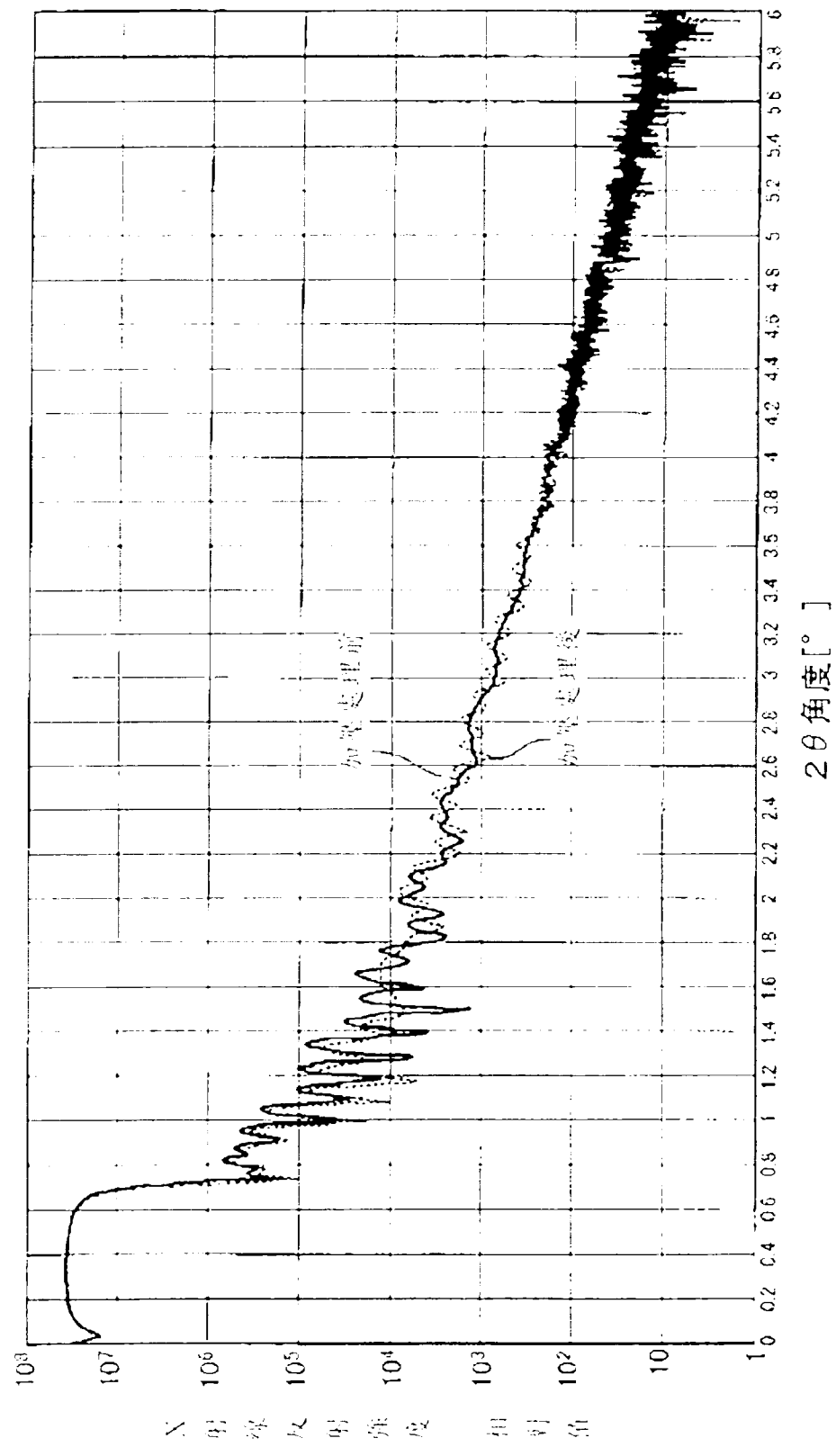


图 3

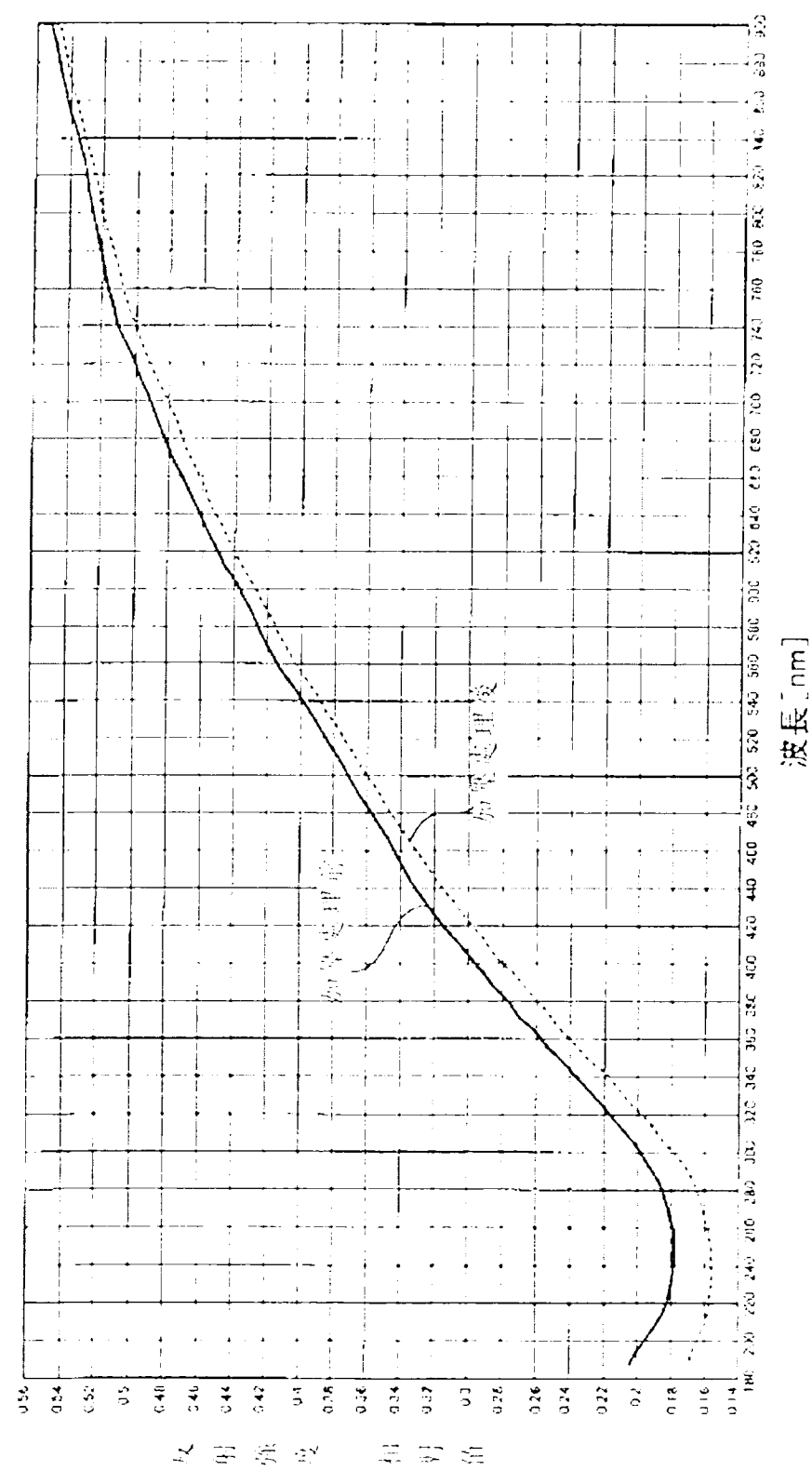
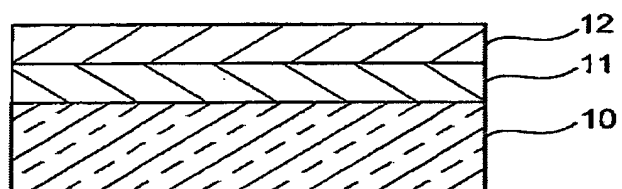


圖 4



#### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

|   |        |   |      |
|---|--------|---|------|
| 1 | 高壓圓筒   | 2 | 上蓋   |
| 3 | 下蓋     | 4 | 壓力媒介 |
| 5 | 基板     | 6 | 收納袋  |
| 7 | 接觸壓力媒介 |   |      |

#### 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

大且沸點較水更高的酒精、油、乙二醇、甘油等更佳。

依前述冷均壓加壓法，由於係用水等液體作為壓力媒介，以高等均壓來針對附有薄膜之基板 5 的整體表面進行加壓，故可形成高密度且均勻之膜結構。

此情況下的加壓，為了獲得本發明之較佳效果，以例如 1000~10000 大氣壓力範圍內實施者較佳。又，加壓處理時間會根據當時的施加壓力而改變，但較佳地，概略係在到達特定壓力為止之昇壓約 15 分鐘左右，在特定壓力之狀態下保持 30 分鐘左右，而從特定壓力回到初始壓力為止之降壓約 5 分鐘左右。另外，此時，可一口氣以特定時間進行加壓處理（例如 4000 大氣壓力，60 分鐘），亦可於進行較短時間之加壓處理後，暫時解除加壓然後再次進行加壓處理的方式來反覆操作複數次（例如 4000 大氣壓力，保持 10 分鐘，反覆 5~6 次）。又，較佳地，於加壓處理前後中任一時點、抑或前後兩時點，針對該等薄膜一併實施習知技術中的加熱處理。

又，亦可於前述高壓圓筒 1 之外部設置有加熱器，能依需要而在進行加壓處理之同時，加熱至常溫~80℃左右之低溫。

依以上之本實施形態，針對於透光性基板上形成薄膜而製成之附有薄膜之基板進行加壓處理，藉此壓迫薄膜來使得膜構造形成高密度（提高膜密度），可使其不易受到前述氧氣或水等的攻擊，且可抑制薄膜之構成分



子的擴散，可以抑制如習知之變質層的產生。其結果，即使以 ArF 等短波長光線作為曝光光源而反覆地使用遮罩，仍可抑制例如相位偏移膜之穿透率與相位差的變化、線寬變化等，亦可提高耐藥性與耐溫水性，故可顯著地改善遮罩壽命。

又，藉由針對前述附有薄膜之基板進行加壓處理，能讓薄膜之膜構造變得緊密，因此例如於遮光膜之情況，薄膜化(相較於習知)時亦可獲得特定之光學濃度，且與光阻膜之薄膜化相輔相成，可適用於形成微細圖樣。由於能降低於光罩加工後之該遮光膜圖樣側壁高度，故適合作為浸潤式曝光技術所使用的光罩。

因此，本發明係適合用以製造以特別是波長 200nm 以下短波長曝光光線作為曝光光源之曝光裝置所使用光罩的光罩基板。例如，本發明係適合用以製造如下所述之遮罩基板。

(1) 該薄膜係由含有過渡金屬矽化物（特別是矽化鉬）之化合物的材料所組成的相位偏移膜之相位偏移遮罩基板

依本發明所製成之前述相位偏移遮罩基板，在使用其作為相位偏移遮罩時，即使以例如 ArF 準分子雷射等短波長光線作為曝光光源而反覆地使用該光罩，仍可抑制相位偏移膜之穿透率與相位差的變化、線寬變化等，亦可提高耐藥性與耐溫水性，因此其性能不會劣化，而能顯著地改善光罩壽命。

## 七、申請專利範圍：

1. 一種光罩基板，係具有透光性基板以及設置於該透光性基板上之轉印圖樣形成用薄膜，其特徵在於：該薄膜係藉由反應性濺鍍所成膜者；  
以 4000 大氣壓力對該薄膜進行加壓後，該薄膜於加壓前後之膜厚減少率係 2% 以下。
2. 如申請專利範圍第 1 項之光罩基板，其中該光罩基板係用來製造能在以波長 200nm 以下之曝光光線作為曝光光源的曝光裝置中使用的光罩。
3. 如申請專利範圍第 1 項之光罩基板，其中該薄膜係由含有過渡金屬矽化物之化合物的材料所組成。
4. 如申請專利範圍第 3 項之光罩基板，其中該過渡金屬矽化物係矽化鉬。
5. 如申請專利範圍第 1 項之光罩基板，其中該薄膜係由含有鉻之材料所組成。
6. 一種光罩基板之製造方法，係具有透光性基板以及設置於該透光性基板上之轉印圖樣形成用薄膜的光罩基板之製造方法，其特徵在於：  
該薄膜係藉由反應性濺鍍所成膜者；  
在該透光性基板上形成該薄膜而製作成附有薄膜之基板，其次針對該附有薄膜之基板藉由冷均壓加壓法進行加壓處理。
7. 如申請專利範圍第 6 項之光罩基板之製造方法，其中該加壓處理係於 1000~10000 大氣壓力範圍內進

行的。

8. 如申請專利範圍第 6 項之光罩基板之製造方法，其中該加壓處理係對該薄膜以接觸壓力媒介來加壓者，該接觸壓力媒介係高分子化合物存在於液體中之水、或是分子量大且沸點高於水之液體。
9. 如申請專利範圍第 6 項之光罩基板之製造方法，其中該光罩基板係用來製造能在以波長 200nm 以下之曝光光線作為曝光光源的曝光裝置中使用的光罩。
10. 如申請專利範圍第 6 項之光罩基板之製造方法，其中該薄膜係由含有過渡金屬矽化物之化合物的材料所組成。
11. 如申請專利範圍第 10 項之光罩基板之製造方法，其中該過渡金屬矽化物係矽化鉬。
12. 如申請專利範圍第 6 項之光罩基板之製造方法，其中該薄膜係由含有鉻之材料所組成。
13. 一種光罩之製造方法，係具有藉由蝕刻來針對如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之光罩基板上的該薄膜進行圖樣成形的步驟。
14. 一種光罩之製造方法，係具有藉由蝕刻來針對以如申請專利範圍第 6 至 12 項中任一項之光罩基板之製造方法所製造之光罩基板中的該薄膜進行圖樣成形的步驟。

15. 一種光罩之製造方法，係在透光性基板上具有轉印圖樣之光罩的製造方法，其特徵在於：  
在該透光性基板上形成薄膜而製作成光罩基板；  
該薄膜係藉由反應性濺鍍所成膜者；  
藉由蝕刻來對該薄膜進行圖樣成形而形成轉印圖樣；且  
對該轉印圖樣藉由冷均壓加壓法進行加壓處理。
16. 如申請專利範圍第 15 項之光罩之製造方法，其中該加壓處理係於 1000~10000 大氣壓力範圍內進行的。
17. 如申請專利範圍第 15 項之光罩之製造方法，其中該加壓處理係對該轉印圖樣以接觸壓力媒介來加壓者，該接觸壓力媒介係高分子化合物存在於液體中之水、或是分子量且沸點高於水之液體。