



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201409163 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：102117210

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 15 日

(51)Int. Cl. : **G03F1/62 (2012.01)**

(30)優先權：2012/05/16 日本 2012-112509

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：吉川博樹 YOSHIKAWA, HIROKI (JP)；深谷創一 FUKAYA, SOUICHI (JP)；稻月判臣 INAZUKI, YUKIO (JP)；中川秀夫 NAKAGAWA, HIDEO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 33 頁

(54)名稱

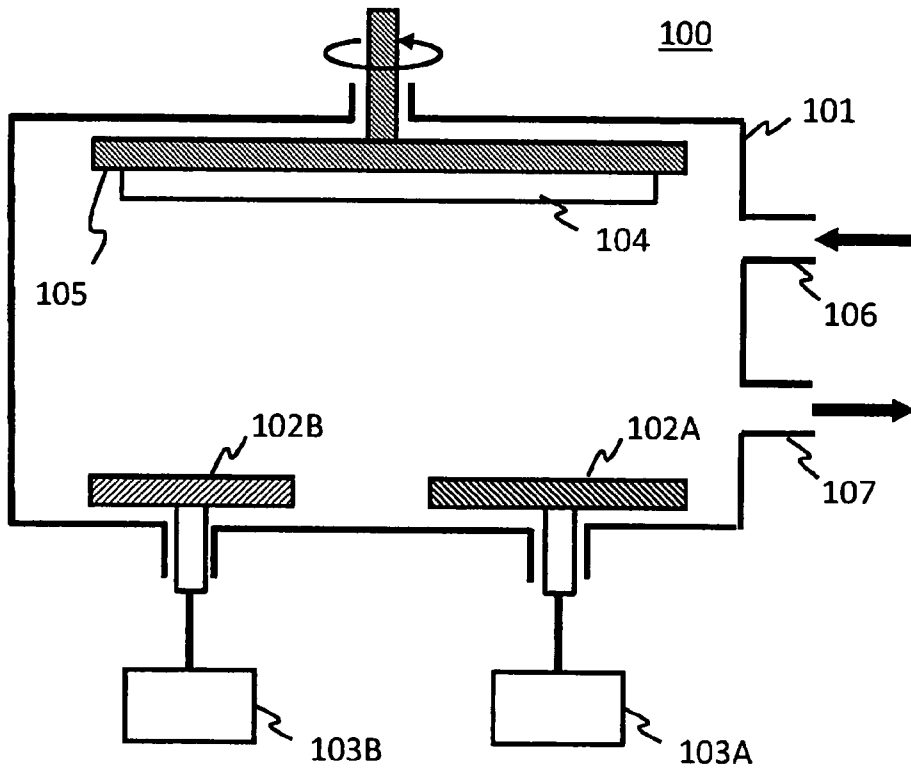
光罩基板之製造方法、光罩基板、光罩、圖案轉印方法及濺鍍裝置

PHOTO MASK BLANK MANUFACTURING METHOD, PHOTO MASK BLANK, PHOTO MASK, PATTERN TRANSFER METHOD AND SPUTTER DEVICE

(57)摘要

[課題]提供光學濃度等特性的離散度很小且係低缺陷高品質的機能性膜，且係具有高蝕刻速度的機能性膜之製造技術。[解決手段]在相關於本發明的光罩基板之製造方法，於製造在透明基板上至少具備 1 層機能性膜的光罩基板時，使機能性膜由含有鉻元素，以及與鉻的混合系統成為液相的溫度為 400°C 以下之金屬元素之鉻系材料所構成，於形成此機能性膜的步驟，同時濺鍍(共濺鍍：Co-Sputtering)鉻靶(靶材 A)，以及以至少 1 種以上的前述金屬元素為主成分之靶(靶材 B)。又，除了前述靶材 A 及靶材 B 分別使用 1 個的態樣以外，亦可以是某一方的靶使用複數個的態樣，或是雙方之靶都使用複數個的態樣。

圖 1



100：濺鍍成膜系統

101：處理室

102A：靶 A

102B：靶 B

103A：電源

103B：電源

104：透明基板

105：保持具

106：氣體導入管線

107：排氣管線



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201409163 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：102117210

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 15 日

(51)Int. Cl. : **G03F1/62 (2012.01)**

(30)優先權：2012/05/16 日本 2012-112509

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：吉川博樹 YOSHIKAWA, HIROKI (JP)；深谷創一 FUKAYA, SOUICHI (JP)；稻月  
判臣 INAZUKI, YUKIO (JP)；中川秀夫 NAKAGAWA, HIDEO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 33 頁

(54)名稱

光罩基板之製造方法、光罩基板、光罩、圖案轉印方法及濺鍍裝置

PHOTO MASK BLANK MANUFACTURING METHOD, PHOTO MASK BLANK, PHOTO MASK,  
PATTERN TRANSFER METHOD AND SPUTTER DEVICE

(57)摘要

[課題]提供光學濃度等特性的離散度很小且係低缺陷高品質的機能性膜，且係具有高蝕刻速度的機能性膜之製造技術。[解決手段]在相關於本發明的光罩基板之製造方法，於製造在透明基板上至少具備 1 層機能性膜的光罩基板時，使機能性膜由含有鉻元素，以及與鉻的混合系統成為液相的溫度為 400°C 以下之金屬元素之鉻系材料所構成，於形成此機能性膜的步驟，同時濺鍍(共濺鍍：Co-Sputtering)鉻靶(靶材 A)，以及以至少 1 種以上的前述金屬元素為主成分之靶(靶材 B)。又，除了前述靶材 A 及靶材 B 分別使用 1 個的態樣以外，亦可以是某一方的靶使用複數個的態樣，或是雙方之靶都使用複數個的態樣。

## 發明摘要

※申請案號：102117210

※申請日：102 年 05 月 15 日

※IPC 分類：G37 1/02 (2012.01)

【發明名稱】(中文/英文)

光罩基板之製造方法、光罩基板、光罩、圖案轉印方法及濺鍍裝置

Photo mask blank manufacturing method, photo mask blank, photo mask,  
pattern transfer method and sputter device

【中文】

[課題] 提供光學濃度等特性的離散度很小且係低缺陷高品質的機能性膜，且係具有高蝕刻速度的機能性膜之製造技術。

[解決手段] 在相關於本發明的光罩基板之製造方法，於製造在透明基板上至少具備 1 層機能性膜的光罩基板時，使機能性膜由含有鉻元素，以及與鉻的混合系統成爲液相的溫度爲 400°C 以下之金屬元素之鉻系材料所構成，於形成此機能性膜的步驟，同時濺鍍（共濺鍍：Co-Sputtering）鉻靶（靶材 A），以及以至少 1 種以上的前述金屬元素爲主成分之靶（靶材 B）。又，除了前述靶材 A 及靶材 B 分別使用 1 個的態樣以外，亦可以是某一方的靶使用複數個的態樣，或是雙方之靶都使用複數個的態樣。

【 英文 】

The method for manufacturing a photomask blank according to the present invention, when manufacturing a photomask blank having at least one functional layer on a transparent substrate, in a step of film-formation of such a functional film where the functional film includes a chromium-containing element and an a metallic element that is capable of bringing a mixture of the metallic element and the chromium into a liquid phase at a temperature of 400°C or lower, a chromium target (target A) and a target (target B) mainly containing at least one kind of the metallic element are simultaneously sputtered (co-sputtered). The present invention provides a technique for manufacturing a functional film having a small variation in its characteristics such as optical density and a low defect, and showing a high etching rate.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100：濺鍍成膜系統

101：處理室

102A：靶 A

102B：靶 B

103A、103B：電源

104：透明基板

105：保持具

106：氣體導入管線

107：排氣管線

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：  
無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

光罩基板之製造方法、光罩基板、光罩、圖案轉印方法及濺鍍裝置

Photo mask blank manufacturing method, photo mask blank, photo mask, pattern transfer method and sputter device

## 【技術領域】

[0001] 本發明，係關於光罩基板及其製造方法、由該光罩基板所得之光罩、以及使用彼之圖案轉印方法。

## 【先前技術】

[0002] 在半導體技術的領域，進行著圖案更加細微化的研究開發。特別是近年來，伴隨著大規模積體電路的高集積化，電路圖案的細微化或配線圖案的細線化，或者是構成胞的層間配線之用的接觸孔圖案的細微化等的進展，對於細微加工技術的要求越來越高。

[0003] 伴此，在細微加工時之光微影工程使用的光罩製造技術的領域，也要求形成更細微且正確的電路圖案（遮罩圖案）的技術開發。

[0004] 一般而言，藉由光微影技術於半導體基板上形成圖案時，進行縮小投影。因此，形成於光罩的圖案的尺寸，為形成於半導體基板上的圖案的尺寸的 4 倍程度。但是，這種情形並不意味著對於被形成於光罩的圖案所要

求的精度，會比被形成於半導體基板上的圖案還要來得寬鬆。反而是在被形成於作為原版的光罩之圖案，要求比曝光後可以得到的實際圖案更高的精度。

[0005] 於今日的光微影技術領域，所描繪的電路圖案的尺寸，比曝光所使用的光的波長還要小很多。因此，在單純把電路圖案的尺寸放大 4 倍形成光罩的圖案的場合，會因為曝光時產生的光的干涉等的影響，而會發生原本的形狀不被轉印到半導體基板上的光阻膜的結果。

[0006] 在此，藉由把形成於光罩的圖案，製作為比實際的電路圖案更為複雜的形狀，亦有可能減輕前述光的干涉等的影像。作為這樣的圖案形狀，例如有在實際的電路圖案施以光學鄰近效應修正（Optical Proximity Correction：OPC）的形狀。

[0007] 如此，伴隨著電路圖案尺寸的細微化，供光罩圖案形成之用的微影技術也追求更高精度的加工手法。微影術性能有的以極限解像度來表示，如前所述，在被形成於作為原版的光罩之圖案，被要求比曝光後可以得到的實際圖案更高的精度。因此，形成光罩圖案之用的解像極限，也被要求與半導體基板上形成圖案時之微影術所需要的解像極限相同程度或者是更高的解像極限。

[0008] 然而，形成光罩圖案時，通常會於透明基板上設置了遮光膜的光罩基板表面形成光阻膜，進行根據電子線的圖案描繪（曝光）。接著，顯影曝光後的光阻膜得到光阻圖案後，以此光阻圖案為遮罩蝕刻遮光膜而得到遮



光（膜）圖案。如此進行而得到的遮光（膜）圖案，為光罩圖案。

[0009] 此時，前述光阻膜的厚度，有必要因應於遮光圖案的細微化程度而使其薄化。這是因為，維持光阻膜的厚度的狀態下要形成細微的遮光圖案的場合，光阻膜厚與遮光圖案尺寸之比（長寬比）變大，會有光阻圖案的形狀劣化導致圖案轉印進行不順利，或者是光阻圖案發生倒塌或剝離的情形。

[0010] 作為設於透明基板上的遮光膜的材料，到目前為止已有多種被提出，但是因為對於蝕刻之知識較多等理由，在實用上多使用鉻化合物。

[0011] 鉻系材料膜的乾式蝕刻，一般使用氟系的乾蝕刻來進行。但是，氟系的乾蝕刻，對於有機膜多半具有某種程度的蝕刻能力。因此，在薄的光阻膜上形成光阻圖案，將此做為遮罩蝕刻遮光膜的話，會因為氟系乾蝕刻，而使光阻圖案也被蝕刻到無法忽視的程度。結果，使得原本應該被轉印至遮光膜的光阻圖案，無法正確被轉印。

[0012] 為了避免這樣的不良情形，要求光阻材料要有優異的耐蝕刻性，但是這樣的光阻材料仍屬未知。由這樣的理由，為了得到高解像性的遮光（膜）圖案，必須要加工精度高的遮光膜材料。

[0013] 關於加工精度比從前的材料更為優異的遮光膜材料，已有報告指出在鉻化合物中使其含有僅特定量的輕元素，以提高遮光膜的蝕刻速度之嘗試。

[0014] 例如，於專利文獻 1（國際公開 WO2007/74806 號公報）揭示了主要包含鉻（Cr）與氮（N）的材料且根據 X 線繞射之繞射峰實質上為 CrN（200）的材料，藉著將此做為遮光膜材料提高乾蝕刻速度，減低氟系乾蝕刻時之光阻的膜耗損的技術。

[0015] 此外，專利文獻 2（日本特開 2007-33470 號公報）揭示了藉由使鉻系化合物的遮光性膜的組成採用比從前的膜更富含輕元素/低鉻的組成而謀求乾式蝕刻的高速化，同時適切地設計了供獲得所要的透過率 T 及反射率 R 之組成、膜厚、層積構造的光罩基板之發明。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0016]

[專利文獻 1] 國際公開 WO2007/74806 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2007-33470 號公報

[專利文獻 3] 日本特開平 7-140635 號公報

[專利文獻 4] 日本特開 2007-241060 號公報

[專利文獻 5] 日本特開 2007-241065 號公報

**【發明內容】**

[發明所欲解決之課題]

[0017] 使用在鉻系化合物添加輕元素的遮光膜用材料的場合，遮光膜為光學膜，所以不僅要擔保提高其蝕刻

速度而且也要擔保特定的光學特性，同時滿足二者的膜設計的自由度必然不高。

[0018] 此外，不是作為遮光膜用材料，而作為供加工遮光膜之形成硬遮罩用的膜材料使用於鉻系化合物添加了輕元素的場合，為了擔保其機能面其所能夠添加的輕元素量的範圍自然受限，所以終究是膜設計的自由度必定不高。

[0019] 總之，由擔保特定的光學特性同時謀求蝕刻速度的提高的觀點來看，添加輕元素的從前的手法有其極限，被期待著利用不同的手法來逼近。這樣的背景之中，本案發明人檢討了採用與鉻之混合系統的場合，把被添加該混合系統成為液相的溫度為 400℃ 以下之金屬元素之鉻系材料作為光學膜來使用。

[0020] 藉由濺鍍形成由這樣的鉻系材料所構成的光學膜時，有必要使前述光學膜中的鉻元素與前述添加金屬元素的含有比率在適切的範圍，以得到所要的光學特性。在此場合，一般準備不含很多前述金屬元素的鉻靶，使用此鉻靶進行濺鍍成膜。但是，採用這樣的成膜方法的話，會產生以下的問題。

[0021] 通常，使用於濺鍍成膜的鉻靶是藉由燒結而製造的，前述添加金屬元素，在與鉻的混合系統的場合成為液相的溫度為 400℃ 以下。因此，把前述金屬元素添加至鉻靶以使膜的光學特性成為所要的數值且提高蝕刻速度的程度的場合，其燒結溫度必要要在 400℃ 以下。但是，

即使在這樣的比較低的溫度進行燒結，也有燒結無法充分進行之疑慮。結果，會成爲燒結密度不充分的靶，此外亦有成爲組織分布不均一的靶之疑慮。

[0022] 使用燒結密度不充分的靶來成膜的話，由靶發生的異物，有致使產生膜中的缺陷之疑慮。此外，使用組成分布不均一的靶來成膜的話，恐怕會有引起膜的面內以至於面間的組成分布也變得不均一而無法充分發揮作爲光學膜的機能的問題。

[0023] 本發明係爲了解決這樣的問題而完成的發明，目的在於提供光學濃度等特性的離散度很小而且是低缺陷高品質的光學膜（機能性膜），且具有高蝕刻速度的光學膜（機能性膜）的製造技術，以及使用該技術之光罩基板之製造方法等。

#### [供解決課題之手段]

[0024] 爲了解決前述課題，相關於本發明之光罩基板之製造方法，特徵係在透明基板上至少具備 1 層機能性膜之光罩基板之製造方法，前述機能性膜由含有鉻元素，以及與鉻的混合系統成爲液相的溫度爲 400℃ 以下之金屬元素之鉻系材料所構成，於形成前述機能性膜的步驟，同時濺鍍（共濺鍍：Co-Sputtering）鉻靶（靶材 A），以及以至少 1 種的前述金屬元素爲主成分之靶（靶材 B）。

[0025] 亦可以是在形成前述機能性膜的步驟，前述靶 A 及靶 B 之至少一方使用複數個的樣態。

[0026] 較佳者為前述靶 A 的總表面積為  $S_A$ ，前述靶 B 的總表面積為  $S_B$  時， $S_B < S_A$ 。

[0027] 此時，較佳者為前述總表面積  $S_A$  與  $S_B$  之比 ( $S_B/S_A$ ) 為 0.7 以下。

[0028] 此外，較佳者為前述總表面積  $S_A$  與  $S_B$  之比 ( $S_B/S_A$ ) 為 0.01 以上。

[0029] 前述機能性膜，包含遮光膜、防反射膜、蝕刻遮罩膜、及蝕刻停止膜之中的至少 1 種。

[0030] 或者是，前述機能性膜，包含遮光膜或防反射膜之任一。

[0031] 或者，前述機能性膜為遮光膜。

[0032] 相關於本發明的光罩基板係藉由前述方法所製造的光罩基板，特徵為：前述機能性膜中之鉻元素 (Cr)，以及與鉻的混合系統成為液相的溫度為  $400^\circ\text{C}$  以下之金屬元素 (Me) 之含有比率 ( $[\text{Me}]/[\text{Cr}]$ )，以原子比計算為 0.7 以下。

[0033] 此外，相關於本發明之光罩，係在前述光罩基板形成圖案而得的。

[0034] 進而，相關於本發明之圖案轉印方法，使用前述光罩進行曝光，於光阻轉印前述圖案。

#### [發明之效果]

[0035] 在本發明，以含有鉻元素，以及與鉻的混合系統成為液相的溫度為  $400^\circ\text{C}$  以下之金屬元素之鉻系材料

來形成機能性膜，於形成該機能性膜的步驟，同時濺鍍（共濺鍍：Co-Sputtering）面積為  $S_A$  的鉻靶（靶材 A），以及以至少 1 種的前述金屬元素為主成分之面積為  $S_B$  ( $<S_A$ ) 的靶（靶材 B），所以由靶發生的異物被充分抑制，可以得到安定的品質之機能性膜。

[0036] 這樣的機能性膜，光學濃度等特性的離散度很小而且為低缺陷，而且呈現高蝕刻速度，所以可擔保特定的光學特性同時謀求提高蝕刻速度。

### 【圖式簡單說明】

[0037]

圖 1 係供說明藉由相關於本發明的方法製造光罩基板時使用的裝置的構成例。

### 【實施方式】

[0038] 以下，參照圖面說明供實施本發明之型態，但本發明並不限於這些態樣。

[0039] 在說明本發明之前，預先說明本案發明人完成本發明的經過。

[0040] 如前所述，本案發明人檢討了採用與鉻之混合系統的場合，把被添加該混合系統成為液相的溫度為  $400^{\circ}\text{C}$  以下之金屬元素之鉻系材料作為光學膜來使用。

[0041] 本案發明人等在這個過程中，認識到要把前述金屬元素添加至鉻靶以使膜的光學特性成為所要的值而

且達到提高蝕刻速度的程度的場合，其燒結溫度必然會在 400℃ 以下，結果，會成爲燒結密度不充分的靶，或者是成爲組成分布不均一的靶的疑慮是有待解決的課題。

[0042] 爲了解決此課題，除了鉻靶（靶 A）以外，準備以前述金屬元素爲主成分至少含有 1 種之靶（靶 B），藉由同時濺鍍這些（共濺鍍）形成機能性膜的方法應該是有有效的。

[0043] 有鑑於以上的見解，在相關於本發明的光罩基板之製造方法，於製造在透明基板上至少具備 1 層機能性膜的光罩基板時，使機能性膜由含有鉻元素，以及與鉻的混合系統成爲液相的溫度爲 400℃ 以下之金屬元素之鉻系材料所構成，於形成此機能性膜的步驟，同時濺鍍（共濺鍍：Co-Sputtering）鉻靶（靶材 A），以及以至少 1 種以上的前述金屬元素爲主成分之靶（靶材 B）。

[0044] 又，相關於本發明的光罩基板的製造方法，除了前述靶材 A 及靶材 B 分別使用 1 個的態樣以外，亦可以是某一方的靶使用複數個的態樣，或是雙方之靶都使用複數個的態樣。

[0045] 但是，即使是如前所述進行共濺鍍的場合，也會由鉻靶（靶 A）飛來的鉻微粒子附著於含金屬元素之靶（靶 B）的表面，以此鉻微粒子爲核而產生團塊（nodule）（被形成於靶 B 之塊狀之物），由此原因在成膜中的機能性膜產生缺陷之新的問題會產生。

[0046] 這樣的鉻微粒子，只要使對靶 B 供給的濺鍍

電力密度 ( $W/cm^2$ ) 增大某個程度就可以除去。但是爲了得到具有所要的光學特性的機能性膜而在該膜中之前述金屬元素含量並不是那麼高，所以供給至靶 B 的濺鍍電力 ( $W$ ) 有必要設定於比較低的值。換句話說，要得到具有所要的光學特性的機能性膜，與要除去鉻微粒子抑制機能性膜的缺陷的發生，由對靶 B 供給濺鍍電力的觀點來看，是處在相反的關係。

[0047] 亦即，與供給至靶 A 的濺鍍電力密度 ( $W/cm^2$ ) 無關，追求適當地控制對靶 B 供給的濺鍍電力密度 ( $W/cm^2$ )。

[0048] 但是，爲了把供給至靶 B 的濺鍍電力 ( $W$ ) 設定爲比較低的值而降低供給電力密度 ( $W/cm^2$ ) 的話，會產生放電自身會變得不安定。爲了解決此問題，只要實現把對靶 B 供給的濺鍍電力 ( $W$ ) 設定爲比較低的值也可以得到安定的放電的供給電力密度 ( $W/cm^2$ ) 即可。

[0049] 在此，在本發明，爲了實現即使把對靶 B 供給的濺鍍電力 ( $W$ ) 設定爲比較低的值放電也不會變得不安定的供給電力密度 ( $W/cm^2$ )，藉由減少靶 B 的總表面積，實現對靶 B 之適當的供給電力密度 ( $W/cm^2$ )。總之，使靶 A 的總表面積 ( $S_A$ ) 與靶 B 的總表面積 ( $S_B$ ) 不同而  $S_B < S_A$ ，分別對雙方之靶 A 與 B 供給最適切的電力密度。藉由減少靶 B 的總表面積 ( $S_B$ )，即使把供給至靶 B 的濺鍍電力 ( $W$ ) 設定爲比較低的值，也實現在放電不會變得不安定的範圍之供給電力密度 ( $W/cm^2$ )。



[0050] 這樣的總表面積  $S_A$  與  $S_B$  之比成爲 ( $S_B/S_A$ ) 爲 0.7 以下較佳，成爲 0.01 以上爲較佳。

[0051] 以這樣的方法成膜之機能性膜，例如，設於光罩基板，包含遮光膜、防反射膜、蝕刻遮罩膜、及蝕刻停止膜之中的至少 1 種。或者是，前述機能性膜，包含遮光膜或防反射膜之任一。或者，前述機能性膜爲遮光膜。

[0052] 藉由這樣的方法，例如可以得到前述機能性膜中之鉻元素 (Cr)，以及與鉻的混合系統成爲液相的溫度爲  $400^{\circ}\text{C}$  以下之金屬元素 (Me) 之含有比率 ( $[\text{Me}]/[\text{Cr}]$ )，以原子比計算爲 0.7 以下之光罩基板。

[0053] 使用在這樣的光罩基板形成圖案而得到的光罩進行曝光，在光阻上轉印其圖案。

[0054] 圖 1 係供說明藉由前述方法製造光罩基板時使用的裝置的構成例。

[0055]

[濺鍍成膜系統]

在此圖所示的濺鍍成膜系統 100 使用的處理室 101 內，分別配置 1 個鉻靶 (靶 A: 102A)，以及與鉻的混合系統成爲液相的溫度爲  $400^{\circ}\text{C}$  以下之金屬元素爲主成分之靶 (靶 B: 102B)。於這些靶 102A 及 102B 之各個，由電源 103A 及 103B 獨立地供給電力。又，於此圖，靶 A 與靶 B 分別圖示 1 個，但至少一方之靶配置複數個亦可。

[0056] 機能性膜的成膜用基板之透明基板 104，係在可旋轉的構成之保持具 105 上，被保持在成膜面對向於靶

的表面的狀態。作為這樣的透明基板 104，例如例示石英、 $\text{CaF}_2$  等對曝光光線為透明的基板。於處理室 101，設有供導入濺鍍用氣體之用的氣體導入管線 106，及排氣管線 107。

[0057] 靶 B 的表面積  $S_B$  被設計為比靶 A 的表面積  $S_A$  更小。靶 A 有複數個的場合，前述  $S_A$  為這些靶 A 的總表面積。同樣地，靶 B 有複數個的場合，前述  $S_B$  為這些靶 B 的總表面積。

[0058] 藉由使靶 B 的總表面積為  $S_B < S_A$ ，即使有必要減少對靶 B 供給的電力 (W) 的場合也可以進行安定的放電，可預先防範靶 B 之團塊 (nodule) 發生。

[0059] 又，前述總表面積之比 ( $S_B/S_A$ ) 為 0.7 以下較佳，成為 0.01 以上為較佳。使總表面積成為大於 0.7 的值的話，採行使靶 A 安定放電的條件的場合，可能使靶 B 的放電變得不安定。另一方面，使總表面積為比 0.01 還小的值的話，在使靶 A 安定放電的條件下，靶 B 會變成過剩放電，會有結合材料溶解等不良情形發生。

[0060]

[濺鍍用氣體]

濺鍍氣體，因應於機能性膜的組成而適當選擇。作為濺鍍用的惰性氣體，以氬、氫、氮等惰性氣體為佳。進而較佳者，係與這些惰性氣體，一起導入含氧氣體、含氮氣體及含碳氣體所選擇之至少 1 種反應性氣體。作為濺鍍用氣體如此般使用反應性氣體的場合，成為根據反應性的共

濺鍍來成膜。

[0061] 作為前述含氧氣體有  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{O}_2$  等。作為含氮氣體有  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2$  等。作為含碳氣體有  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  等。要使用哪一種反應性氣體，根據目的的機能性膜的組成來決定。

[0062] 例如，含有鉻元素以及與鉻的混合系統成為液相的溫度為  $400^\circ\text{C}$  以下之金屬元素之鉻系材料不含輕元素的場合，作為濺鍍用氣體僅使用氬氣等惰性氣體即可。形成含有輕元素的機能性膜的場合，在氮氣、氧化氮氣體、氧氣體、氧化碳氣體、烴氣體等反應性氣體 1 種類以上，或者這些反應性氣體與氬等惰性氣體的混合氣體中進行反應性濺鍍即可（例如參照專利文獻 3（日本特開平 7-140635 號公報））。

[0063] 濺鍍氣體的流量被適當調整。氣體流量在成膜步驟中維持一定亦可，想要使氧氣量或氮氣量在膜的厚度方向上改變時，因應於目的的組成而改變亦可。

[0064] 又，在本發明使用的濺鍍方式沒有特別限制，可以採用 DC 濺鍍、RF 濺鍍、磁控管濺鍍等。又，濺鍍的步驟中，使透明基板對向於靶的被濺鍍面旋轉的話，可以期待提高所得到的機能性膜的特性之面內均一性。

[0065]

[靶 B]

形成含有這些金屬元素的機能性膜時使用的靶 B，係

以前述金屬元素為主成分之靶，係銮靶、錫靶、鉍靶、銮錫靶、銮鉍靶等。此外，於這些靶含有輕元素亦可。例如可以舉出銮與氧或銮與氮等所構成的銮與輕元素之靶，或錫與氧或錫與氮等所構成的錫與輕元素構成之靶，或者，鉍與氮或鉍與氧等鉍與輕元素構成的靶等。這樣的靶之中最佳者為錫或錫與氧所構成者。

[0066] 又，作為使含有於前述靶的輕元素亦可為碳等。此外，使含有於靶的輕元素，亦可為含有氮、氧、碳之 1 種以上。

[0067] 把與鉻的混合系統成為液相的溫度為 400℃ 以下之金屬元素 (Me) 含有作為至少 1 種主成分的靶 B 之前述金屬元素的含有量 (Me 與 Me 以外的元素之組成比： $[Me]/[Me \text{ 以外的元素}]$ ，以原子比計算為 0.5 以上為佳。此原子比以 0.7 以上為更佳，進而更佳者為 1.00 以上。

[0068] 又，此組成比之值沒有上限，與鉻的混合系統成為液相的溫度為 400℃ 以下之金屬元素含有複數種類的場合，以這些金屬元素的總量滿足前述組成比的方式製作靶 B。

[0069] 這樣的靶 B 使用複數個組成不同者亦可。例如，使用銮靶與錫靶，或者使用銮構成的靶以及錫與氧所構成的靶也可以。如此，藉由使靶 B 為複數個靶，可以設計出種種機能性膜的厚度方向的組成分布。

[0070]

[往靶之施加電力]

供給至靶 A 與靶 B 之各個的電力密度 ( $W/cm^2$ ) 可以個別控制，設定於靶 A 及靶 B 之任一均可安定放電之值。一般而言，往鉻靶 (靶 A) 之供給電力密度為  $0.5W/cm^2$  以上， $20.0W/cm^2$  以下。往與鉻的混合系統成為液相的溫度為  $400^\circ C$  以下之至少 1 種金屬元素為主成分之靶 (靶 B) 之供給電力密度也同樣，一般為  $5W/cm^2$  以上， $20.0W/cm^2$  以下。

[0071] 對靶供給的電力密度往下方離開前述範圍的話，靶的放電容易變得不安定，有增加機能性膜的缺陷之虞。另一方面，對靶供給的電力密度往上方離開前述範圍的話，靶的放電變成過剩，容易發生異常放電，或是把靶固定於背板之結合材融化等不良情形，機能性膜的品質有降低之虞。

[0072]

[機能性膜]

如此進行而得到的機能性膜，係由含有鉻元素，以及與鉻的混合系統成為液相的溫度為  $400^\circ C$  以下之金屬元素之鉻系材料所構成。此機能性膜中之鉻元素 (Cr)，以及與鉻的混合系統成為液相的溫度為  $400^\circ C$  以下之金屬元素 (Me) 之含有比率 ( $[Me]/[Cr]$ )，以原子比計算為 0.7 以下為佳。更佳為原子比 0.4 以下，進而更佳者為 0.3。此原子比亦可為 0.2 以下。又，此原子比的下限，係乾式蝕刻機能性膜時之蝕刻速度與從前的機能性膜幾乎同等的原

子比，含有比率為下限，通常為 0.01 以上。

[0073] 又，被形成於透明基板上的機能性膜不限於 1 層構造者，亦可為使層積複數層之機能性膜。

[0074] 此外，含有於機能性膜之與鉻的混合系統成為液相的溫度 ( $T_L$ ) 為  $400^\circ\text{C}$  以下之金屬元素不限於 1 種類，亦可含有複數種前述金屬元素。

[0075] 作為這樣的金屬元素，可以例示銦、錫、鉍、鉈、鋰、鈉、鉀、水銀等。其中，銦 ( $T_L=157^\circ\text{C}$ )、錫 ( $T_L=232^\circ\text{C}$ )、鉍 ( $T_L=271^\circ\text{C}$ ) 為較佳，特別以銦 ( $T_L=157^\circ\text{C}$ )、錫 ( $T_L=232^\circ\text{C}$ ) 為佳。

[0076] 相關於本發明的鉻系材料所構成的機能性膜，係由在鉻系材料含有與鉻的混合系統成為液相的溫度為  $400^\circ\text{C}$  以下之金屬元素之鉻系材料所構成。作為這樣的鉻系材料，除了鉻金屬以外，可以例示氧化鉻、氮化鉻、碳化鉻、氧化氮化鉻、氧化碳化鉻、氮化碳化鉻、氧化氮化碳化鉻等鉻化合物。這些之中，以氮化鉻、氧化氮化鉻、氧化氮化碳化鉻為特佳。

[0077] 把相關於本發明的鉻系材料所構成的機能性膜作為遮光膜（參照專利文獻 1 或 2）或硬遮罩膜（專利文獻 4：特開 2007-241060 號公報）或者蝕刻停止膜（專利文獻 5：特開 2007-241065 號公報）等使用的話，具備與從前的鉻系材料膜同等的特性，而且可以得到乾式蝕刻速度提高之膜。結果，於鉻系材料膜不需增加特別的設計變更，就可以提高無機材料膜的圖案精度。

[0078]

[遮光膜]

把相關於本發明的機能性膜作為遮光膜的場合，該膜亦可為含有鉻元素以及與鉻的混合系統成為液相的溫度為400°C以下之金屬元素的鉻系材料所構成之膜，但由鉻與前述金屬元素之氧化物、氮化物、碳化物、氧化氮化物、氧化氮化碳化物或者氮化碳化物之鉻系材料所構成為較佳。特別是，以氧、氮、碳的含量比化學計量論之量更少的富含金屬組成之膜（不飽和金屬化合物膜）為佳。

[0079] 如前所述，作為前述金屬元素，可以例示銻、錫、鉍、鉈、鋰、鈉、鉀、水銀等。其中，銻（ $T_L=157^\circ\text{C}$ ）、錫（ $T_L=232^\circ\text{C}$ ）、鉍（ $T_L=271^\circ\text{C}$ ）為較佳，特別以銻（ $T_L=157^\circ\text{C}$ ）、錫（ $T_L=232^\circ\text{C}$ ）為佳。

[0080] 根據本案發明人等的檢討，遮光膜中的前述金屬元素的含量為0.01原子百分比以上為佳。這樣的遮光膜，於一般的氟系乾式蝕刻條件下，明顯地提高蝕刻速度。

[0081] 又，為了提高以一般的條件進行氟系乾式蝕刻時之遮光膜的蝕刻速度之目的，只要於厚度方向的特定區域，使前述金屬元素的含量為0.01原子百分比以上即可。又，金屬元素的含量，較佳為0.5原子百分比以上，進而更佳者為1原子百分比以上。

[0082] 前述金屬元素的含量沒有特別的上限，但是含量過剩的話要得到所要的特性會變得困難。此值一般為

40 原子百分比以下，而以 20 原子百分比以下為佳。

[0083] 此外，在遮光膜中之前述金屬元素的厚度方向的分布（深度方向輪廓（profile））沒有必要為一定，亦可為在膜的厚度方向（深度方向）具有濃度變化之輪廓。例如，由遮光膜的基板側朝向表面側，使前述金屬元素的濃度為漸漸變低的輪廓的話，可以使進行氬系乾式蝕刻時的剖面形狀為良好。

[0084] 遮光膜的構造可以有種種態樣。例如，亦可把含有與鉻的混合系統成為液相的溫度為 400℃ 以下之金屬元素的鉻系材料所構成之層，與不含該金屬元素的鉻系材料所構成之層層積而成者作為遮光膜使用。

[0085] 例如，採用上層為不含與鉻的混合系統成為液相的溫度為 400℃ 以下之金屬元素的鉻系材料所構成之層，下層為含有與鉻的混合系統成為液相的溫度為 400℃ 以下之金屬元素的鉻系材料所構成之層之層積構造的話，僅有下層（基板側）的蝕刻速度相對於上層（表面側）的蝕刻速度提高，可以使氬系乾式蝕刻時的剖面形狀成為良好。

[0086] 這樣的層積構造也可以有種種變化。例如，亦可為前述金屬元素的含量互異的鉻系材料所構成的複數之層層積而成的構造。採用這樣的層積構造的場合，施加於靶 A 與靶 B 的電力被控制在各靶的放電成為安定的範圍。又，靶 B 的濺鍍有可能會暫時不需要，在該場合，不完全停止往靶 B 之電力供給，而供給放電不會成為不安定



的限度之電力亦可。藉此，可以防止使暫時停止電力供給的情形下再度開始時之異常放電的發生。

[0087] 採用層積構造的遮光膜為層積防反射層與遮光層的構造的場合（遮光性膜），可以是僅針對防反射層使前述金屬元素的含量為 0.01 原子百分比以上，相反的也可以是僅針對遮光層使前述金屬元素的含量為 0.01 原子百分比以上等態樣。

[0088] 又，本發明之鉻系材料所構成的機能性膜作為構成光罩基板的遮光膜使用的場合，與從前的無機膜同樣，應該擔保所要的光學機能或化學機能，應需要而適當地添加氧或氮，甚至是碳或氫等輕元素。

[0089] 在此場合為了形成半間距（half-pitch）為 40nm 的節點的圖案，可以使遮光膜的膜厚為 75nm 以下，使光阻的膜厚為 150nm 以下。

[0090]

[硬遮罩膜]

由含有鉻元素，以及與鉻的混合系統成為液相的溫度為 400℃ 以下之金屬元素之鉻系材料所構成的機能性膜，例如可以作為光罩基板的細微加工用的硬遮罩膜來使用。在此場合，其較佳的態樣，除了與鉻的混合系統成為液相的溫度為 400℃ 以下之金屬元素 1 種以上為主成分的鉻金屬膜以外，可以例示含有與鉻的混合系統成為液相的溫度為 400℃ 以下之金屬元素的鉻與含有由氧、氮及碳所選擇的 1 種以上輕元素的鉻化合物之膜。

[0091] 作為使用於這樣的硬遮罩膜的鉻系材料，可以舉出氧化鉻、氮化鉻、氧氮化鉻、氧化碳化鉻、氮化碳化鉻，或者是氧氮化碳化鉻。

[0092] 把這樣的鉻系材料所構成的機能膜，作為供形成 50nm 以下的光阻圖案之用的光罩製造用之被形成於光罩基板的硬遮罩膜使用的場合，以膜厚 1~30nm 為佳，特別以 1~10nm 更佳。

[0093]

[蝕刻停止膜]

把相關於本發明的鉻系材料構成的機能膜作為光罩基板的蝕刻停止膜來使用的場合，可以選擇與前述硬遮罩膜同樣的材料。

[0094] 此外，使這樣的材料的蝕刻停止膜的厚度為 1~30nm 的話，於蝕刻停止膜的加工不會發生起因於粗密依存性的問題。而且加工設於蝕刻停止膜的下方之膜或透明基板時之蝕刻遮罩效果也為良好。亦即，可以提高設於蝕刻停止膜的下方之膜或透明基板的蝕刻加工精度。又，使蝕刻停止膜的厚度為 2~20nm 的話，可以得到更為良好的蝕刻遮罩效果。

[0095]

[乾式蝕刻]

藉由本發明所得到的鉻系材料所構成的機能性膜，與不含有與鉻的混合系統成為液相的溫度為 400℃ 以下之金屬元素的從前的鉻系材料膜同樣，可以藉由含氧的氬系氣

體來進行乾式蝕刻。此機能性膜之相同條件下的蝕刻速度，與從前的鉻系材料膜相比明顯地較高。

[0096] 這樣的乾式蝕刻，例如可以使用使氯氣體與氧氣體的混合比（ $\text{Cl}_2$  氣體： $\text{O}_2$  氣體），以體積流量比計算為 1：2~20：1，因應需要混合了 He 等惰性氣體的氣體來進行。

[0097] 以下，藉由實施例更具體地說明本發明。

#### [實施例]

[0098] [實施例]在本實施例，在一邊長 152mm 而厚度為 6mm 的矩形的石英基板上，準備直徑 6 吋的鉻（Cr）靶（靶 A），與直徑 5 吋的錫（Sn）靶（靶 B）。亦即，靶 A 與靶 B 的總表面積之比（ $S_B/S_A$ ），為 25/36（約 0.694）。對這些靶施加不同的電力而根據 DC 濺鍍法進行共濺鍍，以厚度 44nm 形成含 Sn 的 CrON 膜。此 CrON 膜的組成為 Cr：Sn：O：N=4：1：5：2（原子比）。亦即，膜中之 Cr 與 Sn 的含有比率（ $[\text{Sn}]/[\text{Cr}]$ ）以原子比計算為 0.25。

[0099] CrON 膜中的錫含量，藉由把鉻靶及錫靶的施加電力分別設定為 1000W 與 400W 來控制。又，濺鍍氣體為  $\text{Ar}:\text{O}_2:\text{N}_2=5:3:6$  之混合氣體。濺鍍時的處理室內的氣體壓為 0.1Pa。

[0100] 實施 10 回前述 CrON 膜的成膜，針對所得到的 10 個樣本，評估了光學濃度之離散度與缺陷數。

[0101] 光學濃度的離散度，針對前述 10 個樣本，測定膜中央部的波長 193nm 之光學濃度，評估樣本之間的離散度。結果，光學濃度的離散度為 $\pm 0.02\%$ 。

[0102] 缺陷數的評估，則是針對前述 10 個樣本，以日立電子工程（股）製造的 GM-1000 來計算 0.2 $\mu\text{m}$  以上的缺陷的數目，求出平均值。結果，缺陷數為 0.8 個/樣本。

[產業上利用可能性]

[0103] 藉由本發明得到的機能性膜其光學濃度等特性的離散度很小而且為低缺陷，而且呈現高的蝕刻速度。因此，可以擔保特定的光學特性同時謀求蝕刻速度的提高。

【符號說明】

[0104]

100：濺鍍成膜系統

101：處理室

102A：靶 A

102B：靶 B

103A、103B：電源

104：透明基板

105：保持具

106：氣體導入管線

201409163

107 : 排氣管線

## 申請專利範圍

1. 一種光罩基板之製造方法，其特徵係在透明基板上至少具備 1 層機能性膜，前述機能性膜由含有鉻元素，以及與鉻的混合系統成爲液相的溫度爲 400°C 以下之金屬元素之鉻系材料所構成，於形成前述機能性膜的步驟，同時濺鍍（共濺鍍：Co-Sputtering）鉻靶（靶材 A），以及以至少 1 種的前述金屬元素爲主成分之靶（靶材 B）。
2. 如申請專利範圍第 1 項之光罩基板之製造方法，其中於形成前述機能性膜的步驟，前述靶 A 及靶 B 之至少一方使用複數個。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之光罩基板之製造方法，其中前述靶 A 的總表面積爲  $S_A$ ，前述靶 B 的總表面積爲  $S_B$  時，爲  $S_B < S_A$ 。
4. 如申請專利範圍第 3 項之光罩基板之製造方法，其中前述總表面積  $S_A$  與  $S_B$  之比（ $S_B/S_A$ ）爲 0.7 以下。
5. 如申請專利範圍第 4 項之光罩基板之製造方法，其中前述總表面積  $S_A$  與  $S_B$  之比（ $S_B/S_A$ ）爲 0.01 以上。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之光罩基板之製造方法，其中前述機能性膜，包含遮光膜、防反射膜、蝕刻遮罩膜、及蝕刻停止膜之中的至少 1 種。
7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之光罩基板之製造方

法，其中前述機能性膜，包含遮光膜或防反射膜之任一。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之光罩基板之製造方法，其中前述機能性膜，係遮光膜。

9. 一種光罩基板係藉由申請專利範圍第 1 或 2 項之方法所製造的，其特徵為：

前述機能性膜中之鉻元素 (Cr)，以及與鉻的混合系統成為液相的溫度為 400°C 以下之金屬元素 (Me) 之含有比率 ( $[Me]/[Cr]$ )，以原子比計算為 0.7 以下。

10. 一種光罩，其特徵係於申請專利範圍第 9 項之光罩基板形成圖案而得。

11. 一種圖案轉印方法，其特徵係使用申請專利範圍第 10 項之光罩進行曝光，於光阻轉印前述圖案。

12. 一種濺鍍裝置，配置被獨立供給電力的複數靶，其特徵為配置鉻靶，以及與鉻的混合系統成為液相的溫度為 400°C 以下之金屬元素為主成分之靶，被設計為前述與鉻的混合系統成為液相的溫度為 400°C 以下之金屬元素為主成分之靶 B 的表面積  $S_B$ ，比前述靶 A 的表面積  $S_A$  更小。

13. 如申請專利範圍第 12 項之濺鍍裝置，其中於前述濺鍍裝置，至少一方之靶配置複數個。

14. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之濺鍍裝置，其中前述濺鍍裝置之靶 B 的總表面積  $S_B$  與靶 A 的總表面積  $S_A$  之比 ( $S_B/S_A$ ) 為 0.7 以下、0.01 以上。

15. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之濺鍍裝置，其中

前述濺鍍裝置之機能性膜的成膜用基板，在被構成爲可旋轉的保持具上以成膜面對向於靶的表面的狀態被保持。



圖式

圖 1

