



(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 I676859 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：106102574

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 24 日

(51)Int. Cl. : **G03F1/26 (2012.01)****G03F1/80 (2012.01)****H01L21/027 (2006.01)**

(30)優先權：2016/02/15 日本

特願 2016-025622

(71)申請人：日商HOYA股份有限公司(日本)HOYA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：大久保亮 OHKUBO, RYO (JP)；野澤順 NOZAWA, OSAMU (JP)；宍戶博明
SHISHIDO, HIROAKI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 2004-53662A

JP 2014-232191A

審查人員：吳彥華

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：18 共 59 頁

(54)名稱

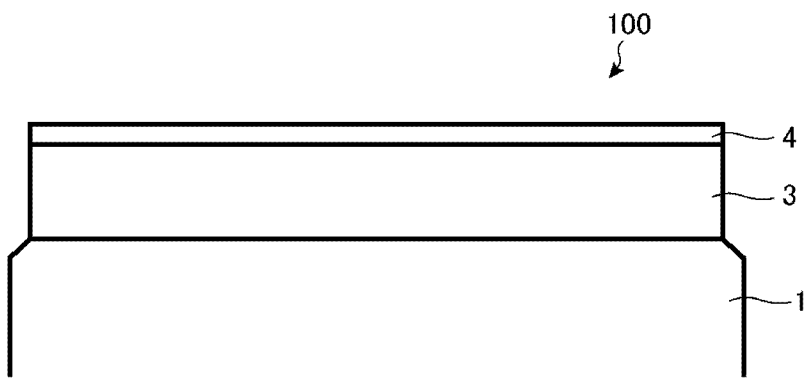
光罩基底、相偏移光罩之製造方法及半導體裝置之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種能夠於遮光膜上形成高精度且微細之圖案之相偏移光罩製造用之光罩基底。本發明之光罩基底之特徵在於：於透光性基板上依序設置有包含含有鉻、氧及碳之材料之遮光膜、及包含含有選自矽及鉭之 1 種以上之元素之材料之硬質遮罩膜，遮光膜為於硬質遮罩膜側之表面及其附近區域具有氧含量增加之組成傾斜部之單層膜，遮光膜之利用 X 射線光電子光譜法進行分析而得之 N1s 之窄譜之最大峰值為檢測下限值以下，遮光膜之除組成傾斜部以外之部分之鉻含量為 50 原子%以上，且利用 X 射線光電子光譜法進行分析而得之 Cr2p 之窄譜於 574 eV 以下之鍵結能下具有最大峰值。

指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- 1 . . . 透光性基板
 - 3 . . . 遮光膜
 - 4 . . . 硬質遮罩膜
 - 100 . . . 光罩基底



【圖1】

【中文發明名稱】

光罩基底、相偏移光罩之製造方法及半導體裝置之製造方法

【中文】

本發明提供一種能夠於遮光膜上形成高精度且微細之圖案之相偏移光罩製造用之光罩基底。

本發明之光罩基底之特徵在於：於透光性基板上依序設置有包含含有鉻、氧及碳之材料之遮光膜、及包含含有選自矽及鉭之1種以上之元素之材料之硬質遮罩膜，遮光膜為於硬質遮罩膜側之表面及其附近區域具有氧含量增加之組成傾斜部之單層膜，遮光膜之利用X射線光電子光譜法進行分析而得之N1s之窄譜之最大峰值為檢測下限值以下，遮光膜之除組成傾斜部以外之部分之鉻含量為50原子%以上，且利用X射線光電子光譜法進行分析而得之Cr2p之窄譜於574 eV以下之鍵結能下具有最大峰值。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- | | |
|-----|-------|
| 1 | 透光性基板 |
| 3 | 遮光膜 |
| 4 | 硬質遮罩膜 |
| 100 | 光罩基底 |

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種光罩基底，其特徵在於：具備於透光性基板上依序積層有遮光膜及硬質遮罩膜之構造，

上述硬質遮罩膜包含含有選自矽及鈹之1種以上之元素之材料，

上述遮光膜對於ArF準分子雷射之曝光之光之光學密度大於2.0，

上述遮光膜為於上述硬質遮罩膜側之表面及其附近區域具有氧含量增加之組成傾斜部之單層膜，

上述遮光膜包含含有鉻、氧及碳之材料，

上述遮光膜之除組成傾斜部以外之部分之鉻含量為50原子%以上，

上述遮光膜之利用X射線光電子光譜法進行分析而得之N1s之窄譜之最大峰值為檢測下限值以下，

上述遮光膜之除組成傾斜部以外之部分之利用X射線光電子光譜法進行分析而得之Cr2p之窄譜於574 eV以下之鍵結能下具有最大峰值。

【第2項】

如請求項1之光罩基底，其中上述遮光膜之除組成傾斜部以外之部分中之碳之含量[原子%]除以鉻、碳及氧之合計含量[原子%]所得之比率為0.1以上。

【第3項】

如請求項1或2之光罩基底，其中上述遮光膜之組成傾斜部之利用X射線光電子光譜法進行分析而得之Cr2p之窄譜於576 eV以上之鍵結能下具有最大峰值。

【第4項】

如請求項1或2之光罩基底，其中上述遮光膜之利用X射線光電子光譜法進行分析而得之Si2p之窄譜之最大峰值為檢測下限值以下。

【第5項】

如請求項1或2之光罩基底，其中上述遮光膜之除組成傾斜部以外之部分之鉻含量為80原子%以下。

【第6項】

如請求項1或2之光罩基底，其中上述遮光膜之除組成傾斜部以外之部分之碳含量為10原子%以上且20原子%以下。

【第7項】

如請求項1或2之光罩基底，其中上述遮光膜之除組成傾斜部以外之部分之氧含量為10原子%以上且35原子%以下。

【第8項】

如請求項1或2之光罩基底，其中上述遮光膜之除組成傾斜部以外之部分之厚度方向之各構成元素之含量之差均未達10原子%。

【第9項】

如請求項1或2之光罩基底，其中上述遮光膜之厚度為80 nm以下。

【第10項】

一種相偏移光罩之製造方法，其特徵在於：使用如請求項1至9中任一項之光罩基底，且

具有以下步驟：

將形成於上述硬質遮罩膜上之具有遮光圖案之抗蝕劑膜作為遮罩，藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻於上述硬質遮罩膜上形成遮光圖案；

將上述形成有遮光圖案之硬質遮罩膜作為遮罩，藉由使用氯系氣體

與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻於上述遮光膜上形成遮光圖案；及

將形成於上述遮光膜上之具有刻蝕圖案之抗蝕劑膜作為遮罩，藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻於上述透光性基板上形成刻蝕圖案。

【第11項】

一種半導體裝置之製造方法，其特徵在於具備以下步驟：使用如請求項10之相偏移光罩之製造方法所獲得之相偏移光罩，將轉印圖案曝光轉印於半導體基板上之抗蝕劑膜上。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

光罩基底、相偏移光罩之製造方法及半導體裝置之製造方法

【技術領域】

本發明係關於光罩基底、使用該光罩基底之相偏移光罩之製造方法及使用由該光罩基底製造之相偏移光罩之半導體裝置之製造方法。

【先前技術】

作為相偏移光罩用之光罩基底，先前已知於透光性基板上具有包含鉻系材料之遮光膜之光罩基底。於使用此種光罩基底而形成之相偏移光罩中具備藉由使用氟系氣體與氧氣之混合氣體所進行之乾式蝕刻對遮光膜進行圖案化而形成之遮光圖案。

作為使用鉻系材料之光罩基底，提出有使用組合CrOC與CrOCN之多層膜作為遮光膜及抗反射膜(例如參照專利文獻1)。

另一方面，作為藉由使用氟系氣體與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻對遮光膜進行圖案化之光罩基底，提出有於鉻系材料之遮光膜上具有如SiO₂、SiN、SiON般之矽系材料之蝕刻遮罩膜之構成(例如參照專利文獻2)。於該專利文獻2中，作為適於蝕刻遮罩膜之材料，除上述之矽系材料以外，可列舉Ta、TaN、TaON等鉭系材料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2001-305713號公報

[專利文獻2]日本專利特開2014-137388號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

於包含鉻系材料之遮光膜之乾式蝕刻中，使用氯系氣體與氧氣之混合氣體(含氧氯系氣體)作為蝕刻氣體。一般而言，將該含氧氯系氣體用作蝕刻氣體之乾式蝕刻之異向性蝕刻之傾向較小，等向性蝕刻之傾向較大。

一般而言，於藉由乾式蝕刻於薄膜上形成圖案之情形時，不僅進行薄膜之厚度方向之蝕刻，亦進行形成於薄膜上之圖案之側壁方向之蝕刻，即側面蝕刻(side etching)。為了抑制該側面蝕刻之進行，迄今為止以如下方式進行控制：於乾式蝕刻時自基板之形成有薄膜之主表面之相反側施加偏壓電壓，使蝕刻氣體更多地與膜之厚度方向接觸。於使用如氟系氣體般變為離子性電漿之傾向較大之蝕刻氣體進行離子主體之乾式蝕刻之情形時，基於施加偏壓電壓之蝕刻方向之控制性較高，蝕刻之異向性提高，故而可將被蝕刻之薄膜之側面蝕刻量控制為微小。

另一方面，於使用含氧氯系氣體進行乾式蝕刻之情形時，氧氣變為自由基性電漿之傾向較大，故而基於施加偏壓電壓之蝕刻方向之控制效果較小，難以提高蝕刻之異向性。因此，於藉由使用含氧氯系氣體之乾式蝕刻於包含鉻系材料之遮光膜上形成圖案之情形時，側面蝕刻量易於變大。

於將包含有機系材料之抗蝕圖案作為蝕刻遮罩，利用使用含氧氯系氣體之乾式蝕刻對鉻系材料之遮光膜進行圖案化之情形時，抗蝕圖案自上方被蝕刻而不斷減退。此時，抗蝕圖案之側壁方向亦被蝕刻而不斷減退。因此，形成於抗蝕劑膜上之圖案之寬度預先估算由側面蝕刻導致之減退量而設計。進而，形成於抗蝕劑膜上之圖案之寬度亦估算鉻系材料之遮光膜之側面蝕刻量而設計。

近年來開始使用於鉻系材料之遮光膜上設置有硬質遮罩膜之光罩基

底，該硬質遮罩膜包含對於含氧氟系氣體之乾式蝕刻，與鉻系材料之間具有充分之蝕刻選擇性之材料。於該光罩基底中，藉由將抗蝕圖案作為遮罩之乾式蝕刻於硬質遮罩膜上形成圖案。然後，將具有圖案之硬質遮罩膜作為遮罩，對遮光膜進行含氧氟系氣體之乾式蝕刻，而於遮光膜上形成圖案。該硬質遮罩膜一般利用能夠以氟系氣體之乾式蝕刻進行圖案化之材料形成。因氟系氣體之乾式蝕刻為離子主體之蝕刻，故而異向性蝕刻之傾向較大。因此，形成有轉印圖案之硬質遮罩膜中之圖案側壁之側面蝕刻量較小。又，於氟系氣體之乾式蝕刻之情形時，用以於硬質遮罩膜上形成圖案之抗蝕圖案中亦存在側面蝕刻量變小之傾向。因此，關於鉻系材料之遮光膜，對於含氧氟系氣體之乾式蝕刻中之側面蝕刻量較小之要求亦提高。

作為解決該鉻系材料之遮光膜中之側面蝕刻之問題之方法，研究於含氧氟系氣體之乾式蝕刻中大幅度提高含氧氟系氣體中之氟系氣體之混合比率。其原因在於，氟系氣體變為離子性電漿之傾向較大。於使用提高了氟系氣體之比率之含氧氟系氣體之乾式蝕刻中，無法避免鉻系材料之遮光膜之蝕刻速率降低。為了彌補該鉻系材料之遮光膜之蝕刻速率之降低，亦研究大幅度提高乾式蝕刻時所施加之偏壓電壓(以下將使用提高了氟系氣體之比率之含氧氟系氣體，且於施加有較高偏壓電壓之狀態下進行之乾式蝕刻稱為「含氧氟系氣體之高偏壓蝕刻」)。

如上述之專利文獻1中所記載之光罩基底為積層有組成不同之鉻系材料之膜之構成，依存於各膜之組成而蝕刻速度不同，各膜之側面蝕刻量亦不同。於使用該光罩基底並利用基於高偏壓蝕刻之乾式蝕刻對遮光膜進行圖案化之情形時，形成於該遮光膜上之圖案側壁之剖面形狀產生較大階差。若使用此種側壁之剖面形狀產生階差之光罩基底製作相偏移光罩，則

遮光膜之圖案精度降低。

為了解決上述問題，於本發明中提供一種光罩基底，其具備於透光性基板上依序積層有利用含有鉻之材料形成之遮光膜及與該遮光膜相接而形成之硬質遮罩膜之構造，即便於將硬質遮罩膜作為遮罩，將含氧氟系氣體用作蝕刻氣體，且於高偏壓蝕刻條件下對遮光膜進行圖案化之情形時，亦可良好地保持形成有圖案之遮光膜之圖案精度，並且大幅度降低側面蝕刻量。又，本發明提供一種藉由使用該光罩基底能夠於遮光膜上精度良好地形成微細圖案之相偏移光罩之製造方法。進而，提供一種使用該相偏移光罩之半導體裝置之製造方法。

[解決問題之技術手段]

本發明作為解決上述問題之方法，具有以下構成。

(構成1)

一種光罩基底，其特徵在於：具備於透光性基板上依序積層有遮光膜及硬質遮罩膜之構造，

上述硬質遮罩膜包含含有選自矽及鉭之1種以上之元素之材料，

上述遮光膜對於ArF準分子雷射之曝光之光之光學密度大於2.0，

上述遮光膜為於上述硬質遮罩膜側之表面及其附近區域具有氧含量增加之組成傾斜部之單層膜，

上述遮光膜包含含有鉻、氧及碳之材料，

上述遮光膜之除組成傾斜部以外之部分之鉻含量為50原子%以上，

上述遮光膜之利用X射線光電子光譜法進行分析而得之N1s之窄譜之最大峰值為檢測下限值以下，

上述遮光膜之除組成傾斜部以外之部分之利用X射線光電子光譜法進

行分析而得之Cr2p之窄譜於574 eV以下之鍵結能下具有最大峰值。

(構成2)

如構成1記載之光罩基底，其特徵在於：上述遮光膜之除組成傾斜部以外之部分中之碳之含量[原子%]除以鉻、碳及氧之合計含量[原子%]所得之比率為0.1以上。

(構成3)

如構成1或2記載之光罩基底，其特徵在於：上述遮光膜之組成傾斜部之利用X射線光電子光譜法進行分析而得之Cr2p之窄譜於576 eV以上之鍵結能下具有最大峰值。

(構成4)

如構成1至3中任一項記載之光罩基底，其特徵在於：上述遮光膜之利用X射線光電子光譜法進行分析而得之Si2p之窄譜之最大峰值為檢測下限值以下。

(構成5)

如構成1至4中任一項記載之光罩基底，其特徵在於：上述遮光膜之除組成傾斜部以外之部分之鉻含量為80原子%以下。

(構成6)

如構成1至5中任一項記載之光罩基底，其特徵在於：上述遮光膜之除組成傾斜部以外之部分之碳含量為10原子%以上且20原子%以下。

(構成7)

如構成1至6中任一項記載之光罩基底，其特徵在於：上述遮光膜之除組成傾斜部以外之部分之氧含量為10原子%以上且35原子%以下。

(構成8)

如構成1至7中任一項記載之光罩基底，其特徵在於：上述遮光膜之除組成傾斜部以外之部分之厚度方向之各構成元素之含量之差均未達10原子%。

(構成9)

如構成1至8中任一項記載之光罩基底，其特徵在於：上述遮光膜之厚度為80 nm以下。

(構成10)

一種相偏移光罩之製造方法，其特徵在於：使用如構成1至9中任一項記載之光罩基底，且

具有以下步驟：

將形成於上述硬質遮罩膜上之具有遮光圖案之抗蝕劑膜作為遮罩，藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻於上述硬質遮罩膜上形成遮光圖案；

將上述形成有遮光圖案之硬質遮罩膜作為遮罩，藉由使用氯系氣體與氧氣之混合氣體之乾式蝕刻於上述遮光膜上形成遮光圖案；及

將形成於上述遮光膜上之具有刻蝕圖案之抗蝕劑膜作為遮罩，藉由使用氟系氣體之乾式蝕刻於上述透光性基板上形成刻蝕圖案。

(構成11)

一種半導體裝置之製造方法，其特徵在於具備以下步驟：使用如構成10記載之相偏移光罩之製造方法所獲得之相偏移光罩，將轉印圖案曝光轉印於半導體基板上之抗蝕劑膜上。

[發明之效果]

根據具有以上構成之本發明之光罩基底，其具備於透光性基板上依序積層有利用含有鉻之材料形成之遮光膜及硬質遮罩膜之構造，即便於將

含氧氯系氣體用作蝕刻氣體，且藉由基於高偏壓蝕刻條件之乾式蝕刻對該遮光膜進行圖案化之情形時，亦可大幅度降低藉此形成之遮光膜之圖案之側面蝕刻量，可於遮光膜上精度良好地形成微細圖案。因此，可獲得具備高精度且微細之轉印圖案之相偏移光罩。進而，於使用該相偏移光罩之半導體裝置之製造中，能夠於半導體裝置上之抗蝕劑膜等上精度良好地轉印圖案。

【圖式簡單說明】

圖1係光罩基底之實施形態之剖面概略圖。

圖2(a)～(c)係表示相偏移光罩之製造步驟之剖面概略圖。

圖3(d)～(f)係表示相偏移光罩之製造步驟之剖面概略圖。

圖4係表示對實施例1之光罩基底之遮光膜進行XPS分析(深度方向化學鍵結狀態分析)之結果(Cr2p窄譜)之圖。

圖5係表示對實施例1之光罩基底之遮光膜進行XPS分析(深度方向化學鍵結狀態分析)之結果(O1s窄譜)之圖。

圖6係表示對實施例1之光罩基底之遮光膜進行XPS分析(深度方向化學鍵結狀態分析)之結果(N1s窄譜)之圖。

圖7係表示對實施例1之光罩基底之遮光膜進行XPS分析(深度方向化學鍵結狀態分析)之結果(C1s窄譜)之圖。

圖8係表示對實施例1之光罩基底之遮光膜進行XPS分析(深度方向化學鍵結狀態分析)之結果(Si2p窄譜)之圖。

圖9係表示對實施例2之光罩基底之遮光膜進行XPS分析(深度方向化學鍵結狀態分析)之結果(Cr2p窄譜)之圖。

圖10係表示對實施例2之光罩基底之遮光膜進行XPS分析(深度方向

化學鍵結狀態分析)之結果(O1s窄譜)之圖。

圖11係表示對實施例2之光罩基底之遮光膜進行XPS分析(深度方向化學鍵結狀態分析)之結果(N1s窄譜)之圖。

圖12係表示對實施例2之光罩基底之遮光膜進行XPS分析(深度方向化學鍵結狀態分析)之結果(C1s窄譜)之圖。

圖13係表示對實施例2之光罩基底之遮光膜進行XPS分析(深度方向化學鍵結狀態分析)之結果(Si2p窄譜)之圖。

圖14係表示對比較例1之光罩基底之遮光膜進行XPS分析(深度方向化學鍵結狀態分析)之結果(Cr2p窄譜)之圖。

圖15係表示對比較例1之光罩基底之遮光膜進行XPS分析(深度方向化學鍵結狀態分析)之結果(O1s窄譜)之圖。

圖16係表示對比較例1之光罩基底之遮光膜進行XPS分析(深度方向化學鍵結狀態分析)之結果(N1s窄譜)之圖。

圖17係表示對比較例1之光罩基底之遮光膜進行XPS分析(深度方向化學鍵結狀態分析)之結果(C1s窄譜)之圖。

圖18係表示對比較例1之光罩基底之遮光膜進行XPS分析(深度方向化學鍵結狀態分析)之結果(Si2p窄譜)之圖。

【實施方式】

以下對本發明之各實施形態進行說明，首先對達成本發明之原委進行說明。作為先前之構成光罩基底之鉻(Cr)系材料，已知CrON、CrOCN等含有氮(N)之材料。其原因在於：於藉由濺鍍法成膜鉻系材料時除含氧氣體以外亦使用氮氣作為反應性氣體，藉此鉻系材料膜之缺陷品質提高。又，藉由使鉻系材料膜含有氮，對於使用含氧氮系氣體進行之乾式蝕刻之

蝕刻速率變快。與此相對，對鉻系材料膜進行於Cr系材料成膜時進行預濺鍍之成膜方法。藉由進行該預濺鍍可改善鉻系材料膜之缺陷品質，故而能夠實現不使用用以提高缺陷品質之氮氣之成膜。

如上所述，對於鉻系材料膜之高偏壓蝕刻下之乾式蝕刻中，與使用相同蝕刻氣體之條件並利用通常之偏壓電壓進行之乾式蝕刻(以下稱為「通常條件之乾式蝕刻」)相比，可大幅度加快膜厚方向之蝕刻之蝕刻速率。通常於對薄膜進行乾式蝕刻時進行基於化學反應之蝕刻與基於物理作用之蝕刻兩者。基於化學反應之蝕刻以如下製程進行：電漿狀態之蝕刻氣體與薄膜之表面接觸，與薄膜中之金屬元素鍵結生成低沸點化合物並昇華。於基於化學反應之蝕刻中，對於與其他元素處於鍵結狀態之金屬元素切斷該鍵結，生成低沸點化合物。與此相對，基於物理作用之蝕刻以如下製程進行：藉由偏壓電壓而加速之蝕刻氣體中之離子性電漿與薄膜之表面碰撞(亦將該現象稱為「離子衝擊」)，藉此將薄膜表面之包含金屬元素在內之各元素物理性彈出(此時元素間之鍵結被切斷)，與該金屬元素生成低沸點化合物並昇華。

高偏壓蝕刻與通常條件之乾式蝕刻相比，基於物理作用之乾式蝕刻得到提高。基於物理作用之蝕刻非常有助於膜厚方向之蝕刻，而不甚有助於圖案之側壁方向之蝕刻。與此相對，基於化學反應之蝕刻有助於膜厚方向之蝕刻及圖案之側壁方向之蝕刻之任一者。因此，為了比先前減小側面蝕刻量，必須比先前降低鉻系材料之遮光膜之基於化學反應之蝕刻之容易性，並且維持與先前同等程度之基於物理作用之乾式蝕刻之容易性。

減小鉻系材料之遮光膜之基於化學反應之蝕刻之蝕刻量之最簡單之方法為增加遮光膜中之鉻含量。然而，若僅利用鉻金屬形成遮光膜，則基

於物理作用之乾式蝕刻之蝕刻量大幅度變小。即便於基於物理作用之乾式蝕刻之情形時，若自膜中彈出之鉻元素不與氯及氧鍵結成為氯氧化鉻(CrO_2Cl_2 ，鉻之低沸點化合物)，則鉻元素將再次附著於遮光膜上而無法去除。因蝕刻氣體之供給量之增加存在極限，故而若遮光膜中之鉻含量過多，則遮光膜之蝕刻速率大幅度降低。

若遮光膜之蝕刻速率大幅度降低，則對遮光膜進行圖案化時之蝕刻時間大幅度變長。若對遮光膜進行圖案化時之蝕刻時間變長，則遮光膜之側壁暴露於蝕刻氣體中之時間變長，會導致側面蝕刻量增加。諸如增加遮光膜中之鉻含量之會使遮光膜之蝕刻速率極大降低之方法無助於側面蝕刻量之抑制。

因此，對遮光膜中之鉻以外之構成元素進行努力研究。為了抑制側面蝕刻量，有效的是使遮光膜中含有將促進基於化學反應之蝕刻之氧自由基消耗之輕元素。因對於形成遮光膜之材料至少要求一定以上之圖案化特性、遮光性能、洗淨時之藥液耐性等，故而僅限於可於形成遮光膜之鉻系材料中含有一定量以上之輕元素。作為於鉻系材料中含有一定量以上之輕元素之代表，可列舉氧、氮、碳。藉由使形成遮光膜之鉻系材料中含有氧，於高偏壓蝕刻及通常條件之乾式蝕刻之任一情形時蝕刻速率均大幅度變快。同時側面蝕刻之蝕刻亦變得易於進行，但膜厚方向之蝕刻時間大幅度縮短，遮光膜之側壁暴露於蝕刻氣體中之時間變短。若考慮該等，則於高偏壓蝕刻之情形時必須使形成遮光膜之鉻系材料中含有氧。

若使形成遮光膜之鉻系材料中含有氮，則雖不如含有氧之情形顯著，但於高偏壓蝕刻及通常條件之乾式蝕刻之任一情形時蝕刻速率均變快。然而，側面蝕刻亦變得易於進行。藉由使形成遮光膜之鉻系材料中含

有氮，與膜厚方向之蝕刻時間縮短之程度相比，側面蝕刻之進行容易性變大，若考慮以上，則可謂於高偏壓蝕刻之情形時最好不使形成遮光膜之鉻系材料中含有氮。

於通常條件之乾式蝕刻之情形時，若使形成遮光膜之鉻系材料中含有碳，則與僅包含鉻之遮光膜之情形相比蝕刻速率稍微變慢。然而，若使形成遮光膜之鉻系材料中含有碳，則與僅包含鉻之遮光膜之情形相比對於基於物理作用之蝕刻之耐性變低。因此，於高偏壓蝕刻之情形時，若使形成遮光膜之鉻系材料中含有碳，則與僅包含鉻之遮光膜之情形相比蝕刻速率變快。又，於使形成遮光膜之鉻系材料中含有碳之情形時，因消耗促進側面蝕刻之氧自由基，故而與含有氧或氮之情形相比側面蝕刻難以進行。若考慮該等，則於高偏壓蝕刻之情形時必須使形成遮光膜之鉻系材料中含有碳。

使形成遮光膜之材料中含有氮之情形與含有碳之情形之間產生此種較大差異係起因於Cr-N鍵與Cr-C鍵之間之差異。Cr-N鍵存在鍵結能(束縛能(bound energy))較低，鍵結易於解離之傾向。因此，若電漿狀態之氮與氧接觸，則易於解離Cr-N鍵形成低沸點之氮氧化鉻。與此相對，Cr-C鍵存在鍵結能較高，鍵結不易解離之傾向。因此，即便電漿狀態之氮與氧接觸，亦難以解離Cr-C鍵形成低沸點之氮氧化鉻。

高偏壓蝕刻之基於物理作用之乾式蝕刻之傾向較大。於基於物理作用之乾式蝕刻中，藉由離子衝擊使薄膜中之各元素彈出，此時易於變為各元素間之鍵結被切斷之狀態。因此，因元素間之鍵結能之高低之差異所產生之氮氧化鉻之生成容易性之差與基於化學反應之蝕刻之情形相比較小。因偏壓電壓所產生之基於物理作用之蝕刻非常有助於膜厚方向之蝕刻，但

另一方面，不甚有助於圖案之側壁方向之蝕刻。因此，於遮光膜之膜厚方向之高偏壓蝕刻中，Cr-N鍵與Cr-C鍵之間之蝕刻容易性之差較小。

與此相對，於遮光膜之側壁方向進行之側面蝕刻中，基於化學反應之蝕刻之傾向較大。因此，若形成遮光膜之材料中之Cr-N鍵之存在比率較高，則側面蝕刻易於進行。另一方面，若形成遮光膜之材料中之Cr-C鍵之存在比率較高，則側面蝕刻難以進行。

綜合考慮該等，結果得出以下結論：利用將形成有圖案之硬質遮罩膜作為蝕刻遮罩之高偏壓蝕刻進行乾式蝕刻之遮光膜為於硬質遮罩膜側之表面及其附近區域具有氧含量增加之組成傾斜部之單層膜，該遮光膜包含含有鉻、氧及碳之材料，遮光膜之除組成傾斜部以外之部分之鉻含量為50原子%以上，該遮光膜之利用X射線光電子光譜法(XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析而得之N1s之窄譜之最大峰值為檢測下限值以下，遮光膜之除組成傾斜部以外之部分為利用X射線光電子光譜法進行分析而得之Cr2p之窄譜於574 eV以下之鍵結能下具有最大峰值者即可。

以下，基於圖式說明上述本發明之詳細構成。再者，於各圖中，對相同構成要素附註相同符號進行說明。

<光罩基底>

圖1表示光罩基底之實施形態之概略構成。圖1所示之光罩基底100為於透光性基板1之一個主表面上依序積層有遮光膜3及硬質遮罩膜4之構成。又，光罩基底100亦可為於硬質遮罩膜4上視需要積層有抗蝕劑膜之構成。以下說明光罩基底100之主要構成部之詳細內容。

[透光性基板]

透光性基板1包含對於曝光步驟中所使用之曝光之光而透過性良好之材料。作為此種材料，可使用合成石英玻璃、鋁矽酸鹽玻璃、鈉鈣玻璃、低熱膨脹玻璃($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 玻璃等)、其他各種玻璃基板。尤其是使用合成石英玻璃之基板對於ArF準分子雷射光(波長：約193 nm)之透過性較高，故而可較佳地用作光罩基底100之透光性基板1。

再者，此處所述之曝光步驟係指以下步驟：將使用該光罩基底100所製作之轉印用光罩(相偏移光罩)設置於曝光裝置之光罩台上，照射曝光之光對轉印對象物進行轉印圖案(相偏移圖案)之曝光轉印。又，曝光之光係指該曝光步驟中所使用之曝光之光。作為該曝光之光，能夠應用ArF準分子雷射光(波長：193 nm)、KrF準分子雷射光(波長：248 nm)、i射線光(波長：365 nm)中之任一者，就曝光步驟中之轉印圖案之微細化之觀點而言，較理想為將ArF準分子雷射光用作曝光之光。因此，以下說明將ArF準分子雷射光用作曝光之光之情形之實施形態。

[遮光膜]

遮光膜3為由該光罩基底100製作轉印用光罩時形成遮光圖案之膜，且為對於曝光之光具有遮光性之膜。遮光膜3例如要求對於波長193 nm之ArF準分子雷射光之光學密度(OD)大於2.0，較佳為2.8以上，更佳為3.0以上。又，於曝光步驟中，為了防止因曝光之光之反射所致之曝光轉印之不良情形，將遮光膜3之正側(距離透光性基板1最遠側之表面)及背側(透光性基板1側之表面)之各表面之對於曝光之光之表面反射率抑制為較低。尤其是源自曝光裝置之縮小光學系統之曝光之光之反射光照射到之遮光膜3之正側之表面之反射率例如較理想為40%以下(較佳為30%以下)。其原因在於，抑制因遮光膜3之正側之表面與縮小光學系統之透鏡之間之多重反

射(multiple reflection)所產生之雜散光。

又，遮光膜3必須於用以於透光性基板1上形成刻蝕圖案之利用氟系氣體進行之乾式蝕刻時作為蝕刻遮罩而發揮功能。因此，遮光膜3必須應用如下材料：於利用氟系氣體進行之乾式蝕刻中，對於透光性基板1具有充分之蝕刻選擇性。對於遮光膜3，要求可精度良好地形成微細之遮光圖案。遮光膜3之膜厚較佳為80 nm以下，更佳為75 nm以下。若遮光膜3之膜厚過厚，則無法高精度地形成應形成之微細圖案。另一方面，遮光膜3要求滿足上述所要求之光學密度。因此，遮光膜3之膜厚要求大於30 nm，較佳為35 nm以上，更佳為40 nm以上。

遮光膜3包含含有鉻(Cr)、氧(O)及碳(C)之材料。又，遮光膜3包含於硬質遮罩膜4側之表面及其附近區域具有氧含量增加之組成傾斜部之單層膜。其係因於製造步驟中所形成之遮光膜3之表面暴露於包含氧之環境中，故而形成僅於遮光膜3之表面氧含量比其他部分增加之區域。該氧含量係於暴露於包含氧之環境中之表面最高，離表面越遠氧之含量緩慢降低。而且，自某種程度遠離表面之位置起遮光膜3之組成變得大致固定。將此種自遮光膜3之表面氧含量變化(緩慢地降低)之區域設為組成傾斜部。又，組成傾斜部以外之區域之遮光膜3較佳為所構成之各元素之含量於膜厚方向之差均未達10原子%，更佳為8原子%以下，進而較佳為5原子%以下。再者，遮光膜3之組成傾斜部較佳為自其表面至未達5 nm深度之區域，更佳為至4 nm以下深度之區域，進而較佳為至3 nm以下深度之區域。

遮光膜3之除組成傾斜部以外之部分之鉻含量為50原子%以上。其原因在於，可抑制利用高偏壓蝕刻對遮光膜3進行圖案化時所產生之側面蝕

刻。另一方面，遮光膜3之除組成傾斜部以外之部分之鉻含量較佳為80原子%以下。其原因在於，可於利用高偏壓蝕刻對遮光膜3進行圖案化時確保充分之蝕刻速率。

遮光膜3之利用X射線光電子光譜法進行分析而得之N1s之窄譜之最大峰值為檢測下限值以下。若N1s之窄譜之峰值存在，則形成遮光膜3之材料中存在特定比率以上之Cr-N鍵。若形成遮光膜3之材料中存在特定比率以上之Cr-N鍵，則難以於利用高偏壓蝕刻對遮光膜3進行圖案化時抑制側面蝕刻之進行。遮光膜3中之氮(N)之含量較佳為於利用X射線光電子光譜法進行之組成分析中為檢測極限值以下。

遮光膜3之除組成傾斜部以外之部分之利用X射線光電子光譜法進行分析而得之Cr2p之窄譜於574 eV以下之鍵結能下具有最大峰值。於含有Cr之材料為Cr2p之窄譜於高於574 eV之鍵結能下具有最大峰值之狀態、即為化學偏移狀態之情形時，顯示其為與其他原子(尤其是氮)鍵結之鉻原子之存在比率較高之狀態。此種鉻系材料存在對於化學反應為主體之蝕刻之耐性較低之傾向，難以抑制側面蝕刻。藉由利用Cr2p之窄譜於574 eV以下之鍵結能下具有最大峰值之鉻系材料形成遮光膜3之除組成傾斜部以外之部分，可抑制利用高偏壓蝕刻進行圖案化時之側面蝕刻之進行。再者，遮光膜3之除組成傾斜部以外之部分之Cr2p之窄譜較佳為於570 eV以下之鍵結能下具有最大峰值。

遮光膜3之除組成傾斜部以外之部分中之碳之含量[原子%]除以鉻、碳及氧之合計含量[原子%]所得之比率較佳為0.1以上，更佳為0.14以上。如上所述，遮光膜3中鉻、氧及碳占大半。遮光膜3中之鉻大多為以Cr-O鍵之形態、Cr-C鍵之形態、未與氧及碳鍵結之形態中之任一形態存在

者。碳之含量[原子%]除以鉻、碳及氧之合計含量[原子%]所得之比率較高之Cr系材料係材料中之Cr-C鍵之存在比率較高者，藉由將此種Cr系材料用於遮光膜3，可抑制利用高偏壓蝕刻進行圖案化時之側面蝕刻之進行。再者，遮光膜3之除組成傾斜部以外之部分中之碳之含量[原子%]除以鉻及碳之合計含量[原子%]所得之比率較佳為0.14以上，更佳為0.16以上。

又，遮光膜3之鉻、氧及碳之合計含量較佳為95原子%以上，更佳為98原子%以上。遮光膜3尤佳為除不可避免混入之雜質以外由鉻、氧及碳構成。再者，此處之不可避免混入之雜質係指氬(Ar)、氦(He)、氖(Ne)、氪(Kr)、氙(Xe)、氫(H)等利用濺鍍法成膜遮光膜3時難以避免混入之元素。遮光膜3之除組成傾斜部以外之部分之氧之含量較佳為10原子%以上且35原子%以下。又，遮光膜3之除組成傾斜部以外之部分之碳之含量較佳為10原子%以上且20原子%以下。

遮光膜3之組成傾斜部較佳為利用X射線光電子光譜法進行分析而得之Cr2p之窄譜於576 eV以上之鍵結能下具有最大峰值。再者，遮光膜3之組成傾斜部之Cr2p之窄譜較佳為於580 eV以下之鍵結能下具有最大峰值。又，遮光膜3較佳為利用X射線光電子光譜法進行分析而得之Si2p之窄譜之最大峰值為檢測下限值以下。若Si2p之窄譜之峰值存在，則形成遮光膜3之材料中存在特定比率以上之未鍵結之矽或與其他原子鍵結之矽。由於此種材料存在對於使用含氧氟系氣體進行之乾式蝕刻之蝕刻速率降低之傾向，故而不佳。遮光膜3之矽之含量較佳為1原子%以下，較佳為利用X射線光電子光譜法進行之組成分析中為檢測極限值以下。

對遮光膜3進行X射線光電子光譜分析而獲取Cr2p窄譜、O1s窄譜、

C1s窄譜、N1s窄譜、及Si2p窄譜之方法一般而言按照以下之順序進行。即，首先以廣範圍之鍵結能之帶寬進行獲取光電子強度(源自照射X射線後之測定對象物之每單位時間之光電子釋出數)之寬幅掃描(wide scan)，而獲取寬譜，特定出源自該遮光膜3之構成元素之全部峰值。其後，以要著眼之峰值(Cr2p、O1s、C1s、N1s、Si2p等)之周圍之帶寬進行比寬幅掃描解析力高但可獲取之鍵結能之帶寬較窄之窄幅掃描(narrow scan)，而獲取各窄譜。另一方面，於預先瞭解遮光膜3之構成元素之情形時，亦可省略寬譜之獲取步驟，獲取Cr2p窄譜、O1s窄譜、C1s窄譜、N1s窄譜、及Si2p窄譜。

遮光膜3之Cr2p窄譜例如於566 eV～600 eV之鍵結能之範圍內獲取。遮光膜3之Cr2p窄譜更佳為包含570 eV～580 eV之鍵結能之範圍。遮光膜3之O1s窄譜例如於524 eV～540 eV之鍵結能之範圍內獲取。遮光膜3之O1s窄譜更佳為包含528 eV～534 eV之鍵結能之範圍。遮光膜3之N1s窄譜例如於390 eV～404 eV之鍵結能之範圍內獲取。遮光膜3之N1s窄譜更佳為包含395 eV～400 eV之鍵結能之範圍。遮光膜3之C1s窄譜例如於278 eV～296 eV之鍵結能之範圍內獲取。遮光膜3之C1s窄譜更佳為包含280 eV～285 eV之鍵結能之範圍。遮光膜3之Si2p窄譜例如於95 eV～110 eV之鍵結能之範圍內獲取。

遮光膜3可藉由如下方式形成：藉由使用含有鉻之靶之反應性濺鍍法於透光性基板1上成膜。作為濺鍍法，可為使用直流(DC)電源者(DC濺鍍)，亦可為使用高頻(RF)電源者(RF濺鍍)。又，可為磁控濺鍍方式，亦可為傳統方式。DC濺鍍於機構簡單之方面而言較佳。又，使用磁控濺鍍方式於成膜速率變快，生產性提高之方面而言較佳。再者，成膜裝置可為

直列(in line)型亦可為單片型。

作為成膜遮光膜3時所使用之濺鍍氣體，較佳為包含不含氧而含碳之氣體(CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 等)、不含碳而含氧之氣體(O_2 、 O_3 等)及稀有氣體(Ar 、 Kr 、 Xe 、 He 、 Ne 等)之混合氣體、包含含碳及氧之氣體(CO_2 、 CO 等)與稀有氣體之混合氣體、或於稀有氣體與含碳及氧之氣體中包含不含氧而含碳之氣體(CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 等)及不含碳而含氧之氣體之至少一者之混合氣體中之任一者。尤其是使用 CO_2 與稀有氣體之混合氣體作為濺鍍氣體較為安全，因 CO_2 氣體與氧氣相比反應性較低，故而氣體可均勻地轉入於腔室內之大範圍內，就所成膜之遮光膜3之膜質均勻之方面而言較佳。作為導入方法，可分別導入腔室內，亦可集中幾種氣體導入腔室內或混合全部氣體導入腔室內。

靶之材料不僅為鉻單質，只要鉻為主成分即可，可使用包含氧、碳之任一者之鉻、或將組合有氧、碳者添加至鉻中之靶。

[硬質遮罩膜]

硬質遮罩膜4係與遮光膜3之表面相接設置。硬質遮罩膜4為利用對於對遮光膜3進行蝕刻時所使用之蝕刻氣體具有蝕刻耐性之材料而形成之膜。該硬質遮罩膜4只要具有於用以於遮光膜3上形成圖案之乾式蝕刻結束之前之期間可作為蝕刻遮罩而發揮功能之膜厚則足夠，基本上不受光學特性之限制。因此，硬質遮罩膜4之厚度與遮光膜3之厚度相比可大幅度減小。

硬質遮罩膜4之厚度要求為20 nm以下，較佳為15 nm以下，更佳為10 nm以下。其原因在於，若硬質遮罩膜4之厚度過厚，則於硬質遮罩膜4上形成遮光圖案之乾式蝕刻中需要成為蝕刻遮罩之抗蝕劑膜之厚度。硬質

遮罩膜4之厚度要求為3 nm以上，較佳為5 nm以上。其原因在於，若硬質遮罩膜4之厚度過薄，則根據利用含氧氟系氣體進行之高偏壓蝕刻之條件，會有於遮光膜3上形成遮光圖案之乾式蝕刻結束前硬質遮罩膜4之圖案消失之虞。

而且，於該硬質遮罩膜4上形成圖案之利用氟系氣體進行之乾式蝕刻中用作蝕刻遮罩之有機系材料之抗蝕劑膜只要具有於硬質遮罩膜4之乾式蝕刻結束之前之期間作為蝕刻遮罩而發揮功能之膜厚則足夠。因此，與未設置硬質遮罩膜4之先前之構成相比，藉由設置硬質遮罩膜4可大幅度減小抗蝕劑膜之厚度。

硬質遮罩膜4較佳為利用含有選自矽及鉭之1種以上之元素之材料形成。於利用含有矽之材料形成硬質遮罩膜4之情形時，較佳為應用SiO₂、SiN、SiON等。又，因該情形之硬質遮罩膜4存在與有機系材料之抗蝕劑膜之密接性較低之傾向，故而較佳為對硬質遮罩膜4之表面實施HMDS(Hexamethyldisilazane，六甲基二矽氮烷)處理，提高表面之密接性。

又，於利用含有鉭之材料形成硬質遮罩膜4之情形時，較佳為除鉭金屬以外，亦應用使鉭含有選自氮、氧、硼及碳中之一種以上之元素之材料等，例如可列舉：Ta、TaN、TaO、TaON、TaBN、TaBO、TaBON、TaCN、TaCO、TaCON、TaBCN、TaBOCN等。硬質遮罩膜4較佳為利用包含鉭(Ta)與氧(O)，且O之含量為50原子%以上之材料(以下稱為TaO系材料)形成。

對於硬質遮罩膜4，要求對於對遮光膜3進行圖案化時之高偏壓蝕刻之蝕刻耐性足夠高。若蝕刻耐性不充分，則硬質遮罩膜4之圖案之邊緣部

分被蝕刻，遮罩圖案縮小，故而遮光圖案之精度惡化。含有Ta之材料藉由使材料中之氧含量至少為50原子%以上可大幅度提高對於使用含氧氟系氣體進行之乾式蝕刻之耐性。

TaO系材料之硬質遮罩膜4較理想為結晶結構為微晶，較佳為非晶質。若TaO系材料之硬質遮罩膜4內之結晶結構為微晶或非晶質，則難以變為單一結構，易於變為複數個結晶結構混合存在之狀態。因此，硬質遮罩膜4中之TaO系材料易於變為TaO鍵、Ta₂O₃鍵、TaO₂鍵及Ta₂O₅鍵混合存在之狀態(混晶狀態)。硬質遮罩膜4中之TaO系材料存在隨著Ta₂O₅鍵之存在比率變高，對於使用含氧氟系氣體進行之乾式蝕刻之耐性提高之傾向。又，硬質遮罩膜4中之TaO系材料存在隨著Ta₂O₅鍵之存在比率變高，阻止氬侵入之特性、耐化學品性、耐溫水性及ArF耐光性均變高之傾向。

若TaO系材料之硬質遮罩膜4之氧含量為50原子%以上且未達66.7原子%，則可認為膜中之鉭與氧之鍵結狀態係Ta₂O₃鍵成為主體之傾向變大，可認為最不穩定之鍵之TaO鍵與膜中之氧含量未達50原子%之情形相比變得非常少。若TaO系材料之硬質遮罩膜4之膜中之氧含量為66.7原子%以上，則可認為鉭與氧之鍵結狀態係TaO₂鍵成為主體之傾向變大，可認為最不穩定之鍵之TaO鍵及其次不穩定之鍵之Ta₂O₃鍵均變得非常少。

又，若TaO系材料之硬質遮罩膜4之膜中之氧含量為67原子%以上，則可認為不僅TaO₂鍵成為主體，Ta₂O₅之鍵結狀態之比率亦變高。若為此種氧含量，則Ta₂O₃及TaO₂之鍵結狀態成為很少存在之程度，TaO之鍵結狀態變得無法存在。若TaO系材料之硬質遮罩膜4之膜中之氧含量為71.4原子%左右，則可認為實質上僅以Ta₂O₅之鍵結狀態形成(其原因在於，處於最氧化之鍵結狀態之Ta₂O₅之氧含量為71.4原子%)。

若TaO系材料之硬質遮罩膜4之氧含量為50原子%以上，則不僅包含最穩定之鍵結狀態之Ta₂O₅，亦包含Ta₂O₃及TaO₂之鍵結狀態。另一方面，可認為於TaO系材料之硬質遮罩膜4中，於不影響乾式蝕刻耐性之程度下最不穩定之鍵之TaO鍵成為較少量之氧含量之下限值至少為50原子%。

Ta₂O₅鍵為具有非常高之穩定性之鍵結狀態，藉由提高Ta₂O₅鍵之存在比率，對於高偏壓蝕刻之耐性大幅度提高。又，阻止氫侵入之特性、耐化學品性、耐溫水性等遮罩洗淨耐性及ArF耐光性亦大幅度提高。尤其是構成硬質遮罩膜4之TaO最佳為僅以Ta₂O₅之鍵結狀態形成。再者，TaO系材料之硬質遮罩膜4較佳為氮及其他元素處於不影響該等作用效果之範圍內，較佳為實質上不含有。

又，藉由將TaO系材料之硬質遮罩膜4設為利用X射線光電子光譜法進行分析而得之Ta4f之窄譜之最大峰值大於23 eV之材料，可大幅度提高對於高偏壓蝕刻之耐性。具有較高鍵結能之材料存在對於使用含氧氟系氣體進行之乾式蝕刻之耐性提高之傾向。又，存在阻止氫侵入之特性、耐化學品性、耐溫水性及ArF耐光性亦變高之傾向。鉭化合物中具有最高鍵結能之鍵結狀態為Ta₂O₅鍵。

Ta4f之窄譜之最大峰值為23 eV以下之含有鉭之材料變得難以存在Ta₂O₅鍵。因此，TaO系材料之硬質遮罩膜4之利用X射線光電子光譜法進行分析而得之Ta4f之窄譜之最大峰值較佳為24 eV以上，更佳為25 eV以上，尤佳為25.4 eV以上。若利用X射線光電子光譜法進行分析而得之Ta4f之窄譜之最大峰值為25 eV以上，則硬質遮罩膜4中之鉭與氧之鍵結狀態係Ta₂O₅鍵成為主體，對於高偏壓蝕刻之耐性大幅度提高。

構成硬質遮罩膜4之氧含量為50原子%之TaO系材料具有拉伸應力之傾向。與此相對，構成遮光膜3之以鉻、氧及碳為主成分之材料(CrOC系材料)具有壓縮應力之傾向。一般而言，作為降低薄膜之應力之處理存在退火處理。然而，鉻系材料之薄膜難以利用300度以上之高溫加熱，難以將CrOC系材料之壓縮應力設為零。如本實施形態之光罩基底100般，藉由設為於CrOC系材料之遮光膜3上積層有TaO系材料之硬質遮罩膜4之構造，遮光膜3之壓縮應力與硬質遮罩膜4之拉伸應力之間發生相抵，可減小積層構造之整體之應力。

[抗蝕劑膜]

較佳為於光罩基底100中，以100 nm以下之膜厚與硬質遮罩膜4之表面相接而形成有機系材料之抗蝕劑膜。於對應DRAM hp32 nm代之微細圖案之情形時，存在應形成於遮光膜3上之遮光圖案上設置線寬為40 nm之SRAF(Sub-Resolution Assist Feature，亞解析力輔助圖形)之情形。然而，即便於該情形時亦可如上述般藉由設置硬質遮罩膜4抑制抗蝕劑膜之膜厚，藉此可將包含該抗蝕劑膜之抗蝕圖案之剖面縱橫比降低為1：2.5。因此，可於抗蝕劑膜之顯影時、沖洗時等抑制抗蝕圖案倒塌或脫離。再者，抗蝕劑膜更佳為膜厚為80 nm以下。抗蝕劑膜較佳為電子束繪圖曝光用之抗蝕劑，進而更佳為該抗蝕劑為化學增幅型。

[光罩基底之製造順序]

以上構成之光罩基底100按照以下順序製造。首先，準備透光性基板1。該透光性基板1為將端面及主表面研磨為特定之表面粗糙度(例如，於一邊為1 μm 之四角形之內側區域內均方根粗糙度Rq為0.2 nm以下)，其後，實施特定之洗淨處理及乾燥處理而得者。

其次，於該透光性基板1上藉由濺鍍法成膜上述之遮光膜3。然後，於遮光膜3上藉由濺鍍法成膜上述之硬質遮罩膜4。於利用濺鍍法進行之各層之成膜中，使用以特定之組成比含有構成各層之材料之濺鍍靶及濺鍍氣體，進而視需要使用上述之稀有氣體與反應性氣體之混合氣體作為濺鍍氣體進行成膜。其後，於該光罩基底100為具有抗蝕劑膜者之情形時，視需要對硬質遮罩膜4之表面實施HMDS(Hexamethyldisilazane，六甲基二矽氮烷)處理。然後，於實施了HMDS處理之硬質遮罩膜4之表面上藉由旋轉塗佈法等塗佈法形成抗蝕劑膜，而完成光罩基底100。

<相偏移光罩之製造方法>

其次，以使用圖1所示之構成之光罩基底100之刻蝕雷文生(Levenson)型相偏移光罩之製造方法為例說明本實施形態之相偏移光罩之製造方法。

首先，於光罩基底100之硬質遮罩膜4上藉由旋轉塗佈法形成抗蝕劑膜。其次，利用電子束對該抗蝕劑膜曝光繪製成為應形成於遮光膜3上之遮光圖案之第1圖案。此時，將透光性基板1之中央部分作為轉印圖案形成區域11A，於此處曝光繪製構成轉印圖案之一個遮光圖案。又，於轉印圖案形成區域11A之外周區域11B例如曝光繪製對準圖案或條碼圖案。其後，對抗蝕劑膜進行PEB(Post Exposure Bake，曝光後烘烤)處理、顯影處理、後烘烤處理等特定之處理，而於抗蝕劑膜上形成作為遮光圖案之第1圖案(抗蝕圖案5a)(參照圖2(a))。

再者，於此處所說明之刻蝕雷文生型之相偏移光罩中，轉印圖案包含遮光圖案與刻蝕圖案(相偏移圖案)。又，抗蝕劑膜之曝光繪製中大多使用電子束。

其次，將抗蝕圖案5a作為遮罩，使用氟系氣體進行硬質遮罩膜4之乾式蝕刻，而於硬質遮罩膜4上形成第1圖案(硬質遮罩圖案4a)(參照圖2(b))。其後，去除抗蝕圖案5a。再者，此處亦可於不去除抗蝕圖案5a使其殘存之狀態下進行遮光膜3之乾式蝕刻。於該情形時，進行遮光膜3之乾式蝕刻時抗蝕圖案5a消失。

其次，將硬質遮罩圖案4a作為遮罩，進行使用含氧氟系氣體之高偏壓蝕刻，而於遮光膜3上形成第1圖案(遮光圖案3a)(參照圖2(c))。對於遮光膜3之使用含氧氟系氣體進行之乾式蝕刻係使用氟系氣體之混合比率比先前高之蝕刻氣體。遮光膜3之乾式蝕刻中之氟系氣體與氧氣之混合氣體之混合比率以蝕刻裝置內之氣體流量比計較佳為氟系氣體：氧氣＝10以上：1，更佳為15以上：1，更佳為20以上：1。藉由使用氟系氣體之混合比率較高之蝕刻氣體可提高乾式蝕刻之異向性。又，於遮光膜3之乾式蝕刻中，氟系氣體與氧氣之混合氣體之混合比率以蝕刻腔室內之氣體流量比計較佳為氟系氣體：氧氣＝40以下：1。

又，於對於該遮光膜3之含氧氟系氣體之乾式蝕刻中，自透光性基板1之背面側施加之偏壓電壓亦比先前高。根據蝕刻裝置，提高偏壓電壓之效果存在差異，例如，施加該偏壓電壓時之電力較佳為15[W]以上，更佳為20[W]以上，更佳為30[W]以上。藉由提高偏壓電壓，可提高含氧氟系氣體之乾式蝕刻之異向性。

其次，如圖3(d)所示，於形成有遮光圖案之硬質遮罩膜4(硬質遮罩圖案4a)上形成具有刻蝕圖案之抗蝕劑膜(第2抗蝕劑膜)6。此時，首先於透光性基板1上藉由旋轉塗佈法形成抗蝕劑膜6。其次，於對所塗佈之抗蝕劑膜6進行曝光繪製後進行顯影處理等特定之處理。藉此，於轉印圖案形成

區域11A之抗蝕劑膜6上形成露出透光性基板1之刻蝕圖案。再者，此處以去除曝光步驟中所產生之對準偏差之範圍之開口寬度於抗蝕劑膜6上形成刻蝕圖案，以形成於抗蝕劑膜6上之刻蝕圖案之開口完全露出遮光圖案之開口之方式形成刻蝕圖案。

其次，如圖3(e)所示，將具有刻蝕圖案之抗蝕劑膜6與形成有遮光圖案3a之遮光膜3作為遮罩，使用氟系氣體進行透光性基板1之乾式蝕刻。藉此，於透光性基板1之轉印圖案形成區域11A中，於主表面11S上形成刻蝕圖案2。該刻蝕圖案2形成為如透過該刻蝕圖案2之曝光之光相對於透過表面未被刻蝕之透光性基板1之曝光之光產生特定之相位差(例如150度~190度)般之深度。例如，若為將ArF準分子雷射光用作曝光之光之情形，則刻蝕圖案以173 nm左右(相位差為180度之情形)之深度形成。

又，於該利用氟系氣體進行之乾式蝕刻之過程中，抗蝕劑膜6減膜，硬質遮罩膜4上之抗蝕劑膜6全部消失。進而，硬質遮罩膜4亦於利用氟系氣體進行之乾式蝕刻中消失。藉此，於轉印圖案形成區域11A中形成包含遮光圖案3a與形成於透光性基板1上之刻蝕圖案2之轉印圖案16。其後，去除殘存之抗蝕劑膜6。

藉由以上之步驟獲得圖3(f)所示之相偏移光罩200。藉由以上之步驟製作之相偏移光罩200具有以下構造：於透光性基板1之一個主表面11S側具備刻蝕圖案2，於該透光性基板1之主表面11S上具備形成有遮光圖案3a之遮光膜3。刻蝕圖案2於透光性基板1之轉印圖案形成區域11A中以自刻蝕圖案2之開口底部連續之狀態形成於透光性基板1之主表面11S側。轉印圖案形成區域11A成為配置有包含該刻蝕圖案2與遮光圖案3a之轉印圖案16之狀態。又，外周區域11B成為設置有貫通遮光膜3之孔形狀之對準圖

案15之狀態。

再者，作為上述製造步驟中之乾式蝕刻所使用之氯系氣體，只要包含Cl則無特別限制。例如，作為氯系氣體可列舉： Cl_2 、 SiCl_2 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 CCl_4 、 BCl_3 等。又，作為上述製造步驟中之乾式蝕刻所使用之氟系氣體，只要包含F則無特別限制。例如，作為氟系氣體可列舉： CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_4F_8 、 SF_6 等。尤其是不含C之氟系氣體對於玻璃基板之蝕刻速率相對較低，故而可進一步減小對於玻璃基板之損傷。

於以上說明之相偏移光罩之製造方法中，使用利用圖1所說明之光罩基底100製造相偏移光罩200。於此種相偏移光罩之製造中，於遮光膜3上形成遮光圖案3a(微細圖案)之乾式蝕刻之步驟即圖2(c)之步驟中，應用具有等向性蝕刻之傾向之使用含氧氯系氣體進行之乾式蝕刻。進而，該圖2(c)之步驟中之使用含氧氯系氣體進行之乾式蝕刻於以下蝕刻條件下進行：含氧氯系氣體之氯系氣體之比率較高，且施加較高之偏壓電壓。藉此，於遮光膜3之乾式蝕刻步驟中能夠抑制蝕刻速率之降低，且提高蝕刻之異向性之傾向。藉此，於遮光膜3上形成遮光圖案3a時之側面蝕刻降低。

而且，側面蝕刻降低，將高精度地形成之遮光圖案3a及具有刻蝕圖案之抗蝕劑膜6作為蝕刻遮罩，利用氟系氣體對透光性基板1進行乾式蝕刻，藉此可高精度地形成包含刻蝕圖案2與遮光圖案3a之轉印圖案16。藉由以上之作用可製作圖案精度良好之相偏移光罩200。

<半導體裝置之製造方法>

其次，對使用藉由上述製造方法製作之相偏移光罩200之半導體裝置之製造方法進行說明。半導體裝置之製造方法之特徵在於：使用藉由上述

製造方法製造之刻蝕雷文生型之相偏移光罩200，對基板上之抗蝕劑膜曝光轉印相偏移光罩200之轉印圖案。此種半導體裝置之製造方法以如下之方式進行。

首先，準備形成半導體裝置之基板。該基板例如可為半導體基板，亦可為具有半導體薄膜之基板，亦可進而於該等之上部成膜微細加工膜。然後，於所準備之基板上成膜抗蝕劑膜，使用藉由上述製造方法製造之刻蝕雷文生型之相偏移光罩200對該抗蝕劑膜進行圖案曝光。藉此，將形成於相偏移光罩200上之轉印圖案曝光轉印於抗蝕劑膜上。此時，作為曝光之光，例如此處使用ArF準分子雷射光。

進而，對曝光轉印有轉印圖案之抗蝕劑膜進行顯影處理而形成抗蝕圖案，或將該抗蝕圖案作為遮罩對基板之表層實施蝕刻加工，或進行導入雜質之處理等。處理結束後去除抗蝕圖案。一面更換轉印用光罩一面於基板上反覆進行以上之處理，進而進行必要之加工處理，藉此完成半導體裝置。

於以上之半導體裝置之製造中，使用藉由上述製造方法製造之刻蝕雷文生型之相偏移光罩，藉此可於基板上形成充分滿足初期之設計規格之精度之抗蝕圖案。因此，於將該抗蝕劑膜之圖案作為遮罩，對抗蝕劑膜下之下層膜進行乾式蝕刻而形成電路圖案之情形時，可形成無因精度不足所致之配線短路或斷線之高精度電路圖案。

[實施例]

以下，藉由實施例進而具體地說明本發明之實施形態。

<實施例1>

[光罩基底之製造]

參照圖1，準備包含主表面之尺寸為約152 mm×約152 mm、厚度為約6.35 mm之合成石英玻璃之透光性基板1。將該透光性基板1之端面及主表面研磨為特定之表面粗糙度(均方根粗糙度Rq為0.2 nm以下)，其後，實施特定之洗淨處理及乾燥處理。

其次，於單片式DC濺鍍裝置內設置透光性基板1，使用鉻(Cr)靶進行氬(Ar)、二氧化碳(CO₂)及氦(He)之混合氣體環境下之反應性濺鍍(DC濺鍍)。藉此，以59 nm之膜厚與透光性基板1相接而形成包含鉻、氧及碳之遮光膜(CrOC膜)3。

其次，對形成有上述遮光膜(CrOC膜)3之透光性基板1實施加熱處理。具體而言，使用加熱板，於大氣中將加熱溫度設為280℃並將加熱時間設為5分鐘，而進行加熱處理。加熱處理後，使用分光光度計(安捷倫科技公司製造 Cary4000)對形成有遮光膜3之透光性基板1測定ArF準分子雷射光之波長(約193 nm)下之遮光膜3之光學密度，結果可確認為3.0以上。

其次，於單片式RF濺鍍裝置內設置形成有遮光膜3之透光性基板1，使用二氧化矽(SiO₂)靶，將氬(Ar)氣作為濺鍍氣體，藉由RF濺鍍於遮光膜3上以12 nm之厚度形成包含矽及氧之硬質遮罩膜4。進而實施特定之洗淨處理，而製造實施例1之光罩基底100。

準備於另一透光性基板1之主表面上以相同條件僅形成遮光膜3並進行加熱處理而成者。利用X射線光電子光譜法(XPS，存在RBS(Rutherford Backscattering Spectrometry，盧瑟福背散射譜)修正)對該遮光膜3進行分析。結果可確認，遮光膜3之與透光性基板1側相反側之表面附近區域(自表面至2 nm左右深度之區域)具有氧含量比其以外之區域多之組成傾斜部(氧含量為40原子%以上)。又，可知遮光膜3之除組成傾

斜部以外之區域之各構成元素之含量以平均值計為Cr：71原子%，O：15原子%，C：14原子%。進而，可確認遮光膜3之除組成傾斜部以外之區域之厚度方向之各構成元素之差均為3原子%以下，實質上無厚度方向之組成傾斜。

又，將作為針對該實施例1之遮光膜3之X射線光電子光譜法分析結果所獲得之Cr2p窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果、O1s窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果、N1s窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果、C1s窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果、及Si2p窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果分別示於圖4、圖5、圖6、圖7及圖8。

於對於遮光膜3之利用X射線光電子光譜法進行之分析中，向遮光膜3之表面照射X射線，測定自遮光膜3釋出之光電子之能量分佈，利用氬氣濺鍍對遮光膜3進行特定時間之刻蝕，對刻蝕區域之遮光膜3之表面照射X射線，測定自遮光膜3釋出之光電子之能量分佈，藉由反覆進行以上步驟而進行遮光膜3之膜厚方向之分析。再者，於該利用X射線光電子光譜法進行之分析中，以下述條件進行：X射線源中使用單色化Al(1486.6 eV)，光電子之檢測區域為100 μm ϕ ，檢測深度為約4~5 nm(掠出角45 deg)(下述其他實施例及比較例均相同)。

於圖4~圖8之各深度方向化學鍵結狀態分析中，將進行氬氣濺鍍前(濺鍍時間：0 min)之遮光膜3之最表面之分析結果示於「0.00 min之曲線」，將自遮光膜3之最表面利用氬氣濺鍍刻蝕0.80 min後之遮光膜3之膜厚方向之位置之分析結果示於「0.80 min之曲線」，將自遮光膜3之最表面利用氬氣濺鍍刻蝕1.60 min後之遮光膜3之膜厚方向之位置之分析結果示於「1.60 min之曲線」，將自遮光膜3之最表面利用氬氣濺鍍刻蝕5.60

min後之遮光膜3之膜厚方向之位置之分析結果示於「5.60 min之曲線」，將自遮光膜3之最表面利用氫氣濺鍍刻蝕12.00 min後之遮光膜3之膜厚方向之位置之分析結果示於「12.00 min之曲線」。

再者，自遮光膜3之最表面利用氫氣濺鍍刻蝕0.80 min後之遮光膜3之膜厚方向之位置為比組成傾斜部深之位置。即，「0.80 min之曲線」以後之深度位置之曲線全部為遮光膜3之除組成傾斜部以外之部分之測定結果。

根據圖4之Cr2p窄譜之結果可知，該實施例1之遮光膜3除最表面(0.00 min之曲線)以外，均於鍵結能574 eV下具有最大峰值。該結果意指存在一定比率以上之未與氮、氧等原子鍵結之鉻原子。

根據圖5之O1s窄譜之結果可知，該實施例1之遮光膜3除最表面(0.00 min之曲線)以外，均於鍵結能約530 eV下具有最大峰值。該結果意指存在一定比率以上之Cr-O鍵。

根據圖6之N1s窄譜之結果可知，該實施例1之遮光膜3於所有深度區域最大峰值均為檢測下限值以下。該結果意指於遮光膜3中未檢測出包括Cr-N鍵在內之與氮鍵結之原子之存在比率。

根據圖7之C1s窄譜之結果可知，該實施例1之遮光膜3除最表面(0.00 min之曲線)以外，均於鍵結能282~283 eV下具有最大峰值。該結果意指存在一定比率以上之Cr-C鍵。

根據圖8之Si2p窄譜之結果可知，該實施例1之遮光膜3於所有深度區域最大峰值均為檢測下限值以下。該結果意指於遮光膜3中未檢測出包括Cr-Si鍵在內之與矽鍵結之原子之存在比率。

再者，圖4~圖8之各窄譜之曲線圖之縱軸之標度(scale)不同。圖6之

N1s窄譜及圖8之Si2p窄譜與圖4、圖5及圖7之各窄譜相比極大地擴大了縱軸之標度。圖6之N1s窄譜與圖8之Si2p窄譜之曲線圖中之振盪波並非表示峰值之存在，而僅表示雜訊。

[相偏移光罩之製造]

其次，使用該實施例1之光罩基底100，按照以下之順序製造實施例1之刻蝕雷文生型之相偏移光罩200。首先，對硬質遮罩膜4之表面實施HMDS處理。繼而，藉由旋轉塗佈法，以膜厚80 nm與硬質遮罩膜4之表面相接而形成包含電子束繪圖用化學增幅型抗蝕劑之抗蝕劑膜。其次，對該抗蝕劑膜以電子束繪製作為應形成於硬質遮罩膜4上之遮光圖案之第1圖案，並進行特定之顯影處理及洗淨處理，而形成具有第1圖案之抗蝕圖案5a(參照圖2(a))。該第1圖案包含線寬100 nm之線與間隙圖案。

其次，將抗蝕圖案5a作為遮罩，進行使用CF₄氣體之乾式蝕刻，而於硬質遮罩膜4上形成第1圖案(硬質遮罩圖案4a)(參照圖2(b))。對於該形成之硬質遮罩圖案4a，於形成有上述線與間隙圖案之區域利用長度測量SEM(CD-SEM：Critical Dimension-Scanning Electron Microscope，關鍵尺寸掃描式電子顯微鏡)進行間隙寬度之測量。

其次，去除抗蝕圖案5a。繼而，將硬質遮罩圖案4a作為遮罩，進行使用氯氣(Cl₂)與氧氣(O₂)之混合氣體(氣體流量比Cl₂：O₂=13：1)之乾式蝕刻(施加偏壓電壓時之電力為50[W]之高偏壓蝕刻)，而於遮光膜3上形成第1圖案(遮光圖案3a)(參照圖2(c))。再者，遮光膜3之蝕刻時間(總蝕刻時間)設為自遮光膜3之蝕刻開始至透光性基板1之表面最初露出之時間(適量蝕刻時間(just etching time))之1.5倍之時間。即，追加適量蝕刻時間之50%之時間(過量蝕刻時間(over etching time))進行過量蝕刻。藉由進行該

過量蝕刻，能夠提高遮光膜3之圖案側壁之垂直性。

其次，如圖3(d)所示，於形成有遮光圖案之硬質遮罩膜4(硬質遮罩圖案4a)上形成已形成有刻蝕圖案之抗蝕劑膜(第2抗蝕劑膜)6。具體而言，藉由旋轉塗佈法，以膜厚50 nm與硬質遮罩膜4之表面相接而形成包含電子束繪圖用化學增幅型抗蝕劑(Fuji Film Electronics Materials公司製造PRL009)之抗蝕劑膜6。再者，該抗蝕劑膜6之膜厚為硬質遮罩膜4上之膜厚。然後，對抗蝕劑膜6以電子束繪製刻蝕圖案，並進行特定之顯影處理、抗蝕劑膜6之洗淨處理，而形成具有刻蝕圖案之抗蝕劑膜6。此時，以形成於抗蝕劑膜6上之刻蝕圖案之開口完全露出遮光圖案3a之開口之方式，並以去除曝光步驟中所產生之對準偏差之範圍之開口寬度於抗蝕劑膜6上形成刻蝕圖案。

其後，如圖3(e)所示，將具有刻蝕圖案之抗蝕劑膜6作為遮罩，進行使用氟系氣體(CF₄)之透光性基板1之乾式蝕刻。藉此，於透光性基板1之一個主表面11S側之轉印圖案形成區域11A以173 nm之深度形成刻蝕圖案2。又，於該利用氟系氣體進行之乾式蝕刻時，抗蝕劑膜6不斷減膜，乾式蝕刻結束時硬質遮罩膜4上之抗蝕劑膜6全部消失。進而，硬質遮罩膜4亦於利用氟系氣體進行之乾式蝕刻中被去除。然後，如圖3(f)所示去除殘存之抗蝕劑膜6，並進行洗淨等處理，而獲得相偏移光罩200。

對於該形成之遮光圖案3a，於形成有上述線與間隙圖案之區域利用長度測量SEM(CD-SEM：Critical Dimension-Scanning Electron Microscope)進行間隙寬度之測量。然後，於該形成有線與間隙圖案之區域內之複數個位置分別算出作為先測定之硬質遮罩圖案4a之間隙寬度與遮光圖案3a之間隙寬度之間之變化量之蝕刻偏壓，進而算出蝕刻偏壓之平均值。其結果

為，蝕刻偏壓之平均值為6 nm左右，為遠小於先前之值。其表示即便利用將具有應形成於遮光膜3上之微細之轉印圖案之硬質遮罩圖案4a作為蝕刻遮罩之高偏壓蝕刻對遮光膜3進行圖案化，亦可高精度地將該微細之遮光圖案形成於遮光膜3上。

[圖案轉印性能之評價]

使用AIMS193(Carl Zeiss公司製造)，對按照以上之順序製作之相偏移光罩200進行利用波長193 nm之曝光之光對半導體裝置上之抗蝕劑膜進行曝光轉印時之轉印圖像之模擬。驗證該模擬之曝光轉印圖像，結果充分滿足設計規格。根據該結果，可謂為即便將該實施例1之相偏移光罩200設置於曝光裝置之光罩台上，對半導體裝置上之抗蝕劑膜進行曝光轉印，最終形成於半導體裝置上之電路圖案亦可高精度地形成。

<實施例2>

[光罩基底之製造]

實施例2之光罩基底100係除遮光膜3以外按照與實施例1相同之順序製造。該實施例2之遮光膜3與實施例1之遮光膜3相比成膜條件發生變更。具體而言，於單片式DC濺鍍裝置內設置透光性基板1，使用鉻(Cr)靶進行氬(Ar)、二氧化碳(CO₂)及氦(He)之混合氣體環境下之反應性濺鍍(DC濺鍍)。藉此，以72 nm之膜厚與透光性基板1相接而形成包含鉻、氧及碳之遮光膜(CrOC膜)3。

其次，以與實施例1之情形相同之條件對形成有上述遮光膜(CrOC膜)3之透光性基板1實施加熱處理。加熱處理後，使用分光光度計(安捷倫科技公司製造 Cary4000)對形成有遮光膜3之透光性基板1測定ArF準分子雷射光之波長(約193 nm)下之遮光膜3之光學密度，結果可確認為3.0以

上。

準備於另一透光性基板1之主表面上以相同條件僅形成遮光膜3並進行加熱處理而成者。利用X射線光電子光譜法(XPS，存在RBS修正)對該遮光膜3進行分析。結果可確認，遮光膜3之與透光性基板1側相反側之表面附近區域(自表面至2 nm左右深度之區域)具有氧含量比其以外之區域多之組成傾斜部(氧含量為40原子%以上)。又，可知遮光膜3之除組成傾斜部以外之區域之各構成元素之含量以平均值計為Cr：55原子%，O：30原子%，C：15原子%。進而，可確認遮光膜3之除組成傾斜部以外之區域之厚度方向之各構成元素之差均為3原子%以下，實質上無厚度方向之組成傾斜。

又，以與該實施例1之情形相同之方式，亦針對實施例2之遮光膜3分別獲取Cr2p窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果(參照圖9)、O1s窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果(參照圖10)、N1s窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果(參照圖11)、C1s窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果(參照圖12)及Si2p窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果(參照圖13)。

於圖9～圖13之各深度方向化學鍵結狀態分析中，將進行氬氣濺鍍前(濺鍍時間：0 min)之遮光膜3之最表面之分析結果示於「0.00 min之曲線」，將自遮光膜3之最表面利用氬氣濺鍍刻蝕0.40 min後之遮光膜3之膜厚方向之位置之分析結果示於「0.40 min之曲線」，將自遮光膜3之最表面利用氬氣濺鍍刻蝕0.80 min後之遮光膜3之膜厚方向之位置之分析結果示於「0.80 min之曲線」，將自遮光膜3之最表面利用氬氣濺鍍刻蝕1.60 min後之遮光膜3之膜厚方向之位置之分析結果示於「1.60 min之曲線」，

將自遮光膜3之最表面利用氬氣濺鍍刻蝕2.80 min後之遮光膜3之膜厚方向之位置之分析結果示於「2.80 min之曲線」，將自遮光膜3之最表面利用氬氣濺鍍刻蝕3.20 min後之遮光膜3之膜厚方向之位置之分析結果示於「3.20 min之曲線」。

再者，自遮光膜3之最表面利用氬氣濺鍍刻蝕0.80 min後之遮光膜3之膜厚方向之位置為比組成傾斜部深之位置。即，「0.80 min之曲線」以後之深度位置之曲線全部為遮光膜3之除組成傾斜部以外之部分之測定結果。

根據圖9之Cr2p窄譜之結果可知，該實施例2之遮光膜3於「0.80 min之曲線」以後之深度區域於鍵結能574 eV下具有最大峰值。該結果意指存在一定比率以上之未與氮、氧等原子鍵結之鉻原子。

根據圖10之O1s窄譜之結果可知，該實施例2之遮光膜3於「0.80 min之曲線」以後之深度區域於鍵結能約530 eV下具有最大峰值。該結果意指存在一定比率以上之Cr-O鍵。

根據圖11之N1s窄譜之結果可知，該實施例2之遮光膜3於所有深度區域最大峰值均為檢測下限值以下。該結果意指於遮光膜3中未檢測出包括Cr-N鍵在內之與氮鍵結之原子之存在比率。

根據圖12之C1s窄譜之結果可知，該實施例2之遮光膜3於「0.80 min之曲線」以後之深度區域於鍵結能282~283 eV下具有最大峰值。該結果意指存在一定比率以上之Cr-C鍵。

根據圖13之Si2p窄譜之結果可知，該實施例2之遮光膜3於所有深度區域最大峰值均為檢測下限值以下。該結果意指於遮光膜3中未檢測出包括Cr-Si鍵在內之與矽鍵結之原子之存在比率。

再者，圖9～圖13之各窄譜之曲線圖之縱軸之標度不同。圖11之N1s窄譜及圖13之Si2p窄譜與圖9、圖10及圖12之各窄譜相比極大地擴大了縱軸之標度。圖11之N1s窄譜與圖13之Si2p窄譜之曲線圖中之振盪波並非表示峰值之存在，而僅表示雜訊。

[相偏移光罩之製造]

其次，使用該實施例2之光罩基底100，按照與實施例1相同之順序製造實施例2之相偏移光罩200。以與實施例1之情形相同之方式，分別於形成硬質遮罩圖案4a後(參照圖2(b))及形成遮光圖案3a後(參照圖3(f))，於形成有線與間隙圖案之區域利用長度測量SEM(CD-SEM：Critical Dimension-Scanning Electron Microscope)進行間隙寬度之測量。然後，於該形成有線與間隙圖案之區域內之複數個位置分別算出作為硬質遮罩圖案4a之間隙寬度與遮光圖案3a之間隙寬度之間之變化量之蝕刻偏壓，進而算出蝕刻偏壓之平均值。其結果為，蝕刻偏壓之平均值為10 nm左右，為充分小於先前之值。其表示實施例2之光罩基底100即便利用將具有應形成於遮光膜3上之微細之轉印圖案之硬質遮罩圖案4a作為蝕刻遮罩之高偏壓蝕刻對遮光膜3進行圖案化，亦可高精度地將該微細之轉印圖案形成於遮光膜3上。

[圖案轉印性能之評價]

以與實施例1相同之方式，使用AIMS193(Carl Zeiss公司製造)對實施例2之相偏移光罩200進行利用波長193 nm之曝光之光對半導體裝置上之抗蝕劑膜進行曝光轉印時之轉印圖像之模擬。驗證該模擬之曝光轉印圖像，結果充分滿足設計規格。根據該結果，可謂為即便將該實施例2之相偏移光罩200設置於曝光裝置之光罩台上，對半導體裝置上之抗蝕劑膜進行曝光轉印，最終形成於半導體裝置上之電路圖案亦可高精度地形成。

<比較例1>

[光罩基底之製造]

比較例1之光罩基底係除遮光膜以外按照與實施例1相同之順序製造。該比較例1之遮光膜與實施例1之遮光膜3相比成膜條件發生變更。具體而言，於單片式DC濺鍍裝置內設置透光性基板，使用鉻(Cr)靶進行氬(Ar)、二氧化碳(CO₂)、氮(N₂)及氦(He)之混合氣體環境下之反應性濺鍍(DC濺鍍)。藉此，以72 nm之膜厚與透光性基板相接而形成包含鉻、氧、碳及氮之遮光膜(CrOCN膜)。

其次，以與實施例1之情形相同之條件對形成有上述遮光膜(CrOCN膜)之透光性基板實施加熱處理。加熱處理後，使用分光光度計(安捷倫科技公司製造 Cary4000)對形成有遮光膜之透光性基板測定構造之於ArF準分子雷射光之波長(約193 nm)下之遮光膜之光學密度，結果可確認為3.0以上。

準備於另一透光性基板之主表面上以相同條件僅形成遮光膜並進行加熱處理而成者。利用X射線光電子光譜法(XPS，存在RBS修正)對該遮光膜進行分析。結果可確認，遮光膜之與透光性基板側相反側之表面附近區域(自表面至2 nm左右深度之區域)具有氧含量比其以外之區域多之組成傾斜部(氧含量為40原子%以上)。又，可知遮光膜之除組成傾斜部以外之區域之各構成元素之含量以平均值計為Cr：55原子%，O：22原子%，C：12原子%，N：11原子%。進而，可確認遮光膜之除組成傾斜部以外之區域之厚度方向之各構成元素之差均為3原子%以下，實質上無厚度方向之組成傾斜。

準備於另一透光性基板之主表面上以相同條件僅形成遮光膜並進行

加熱處理，進而與該加熱處理後之遮光膜之表面相接形成硬質遮罩膜而成者。對於該比較例1之硬質遮罩膜與遮光膜，以與實施例1之情形相同之測定條件分別獲取Cr2p窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果(參照圖14)、O1s窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果(參照圖15)、N1s窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果(參照圖16)、C1s窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果(參照圖17)及Si2p窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果(參照圖18)。

於圖14～圖18之各深度方向化學鍵結狀態分析中，將進行氬氣濺鍍前(濺鍍時間：0 min)之硬質遮罩膜之分析結果示於「0.00 min之曲線」，將自硬質遮罩膜之最表面利用氬氣濺鍍刻蝕0.40 min後之位置之分析結果示於「0.40 min之曲線」，將自硬質遮罩膜之最表面利用氬氣濺鍍刻蝕1.60 min後之位置之分析結果示於「1.60 min之曲線」，將自硬質遮罩膜之最表面利用氬氣濺鍍刻蝕3.00 min後之位置之分析結果示於「3.00 min之曲線」，將自硬質遮罩膜之最表面利用氬氣濺鍍刻蝕5.00 min後之位置之分析結果示於「5.00 min之曲線」，將自硬質遮罩膜之最表面利用氬氣濺鍍刻蝕8.40 min後之位置之分析結果示於「8.40 min之曲線」。

再者，自硬質遮罩膜之最表面利用氬氣濺鍍刻蝕1.60 min後之位置為遮光膜之內部，且為比組成傾斜部深之位置。即，「1.60 min之曲線」以後之深度位置之曲線全部為比較例1之遮光膜之除組成傾斜部以外之部分之測定結果。

根據圖14之Cr2p窄譜之結果可知，該比較例1之遮光膜於「1.60 min之曲線」以後之深度區域於大於574 eV之鍵結能下具有最大峰值。該結果意指可謂為發生所謂化學偏移，與氮、氧等原子鍵結之鉻原子之存在比率

極少。

根據圖15之O1s窄譜之結果可知，該比較例1之遮光膜於「1.60 min 之曲線」以後之深度區域於鍵結能約530 eV下具有最大峰值。該結果意指存在一定比率以上之Cr-O鍵。

根據圖16之N1s窄譜之結果可知，該比較例1之遮光膜於「1.60 min 之曲線」以後之深度區域於鍵結能約397 eV下具有最大峰值。該結果意指存在一定比率以上之Cr-N鍵。

根據圖17之C1s窄譜之結果可知，該比較例1之遮光膜於「1.60 min 之曲線」以後之深度區域於鍵結能283 eV下具有最大峰值。該結果意指存在一定比率以上之Cr-C鍵。

根據圖18之Si2p窄譜之結果可知，該比較例1之遮光膜於「1.60 min 之曲線」以後之深度區域最大峰值為檢測下限值以下。該結果意指於比較例1之遮光膜中未檢測出包括Cr-Si鍵在內之與矽鍵結之原子之存在比率。

[相偏移光罩之製造]

其次，使用該比較例1之光罩基底，按照與實施例1相同之順序製造比較例1之相偏移光罩。

以與實施例1之情形相同之方式，分別於形成硬質遮罩圖案後(參照圖2(b))及形成轉印圖案後(參照圖3(f))，於形成有線與間隙圖案之區域利用長度測量SEM(CD-SEM：Critical Dimension-Scanning Electron Microscope)進行間隙寬度之測量。然後，於該形成有線與間隙圖案之區域內之複數個位置分別算出作為硬質遮罩圖案之間隙寬度與所製造之相偏移光罩所具有之遮光圖案之間隙寬度之間之變化量之蝕刻偏壓，進而算出蝕刻偏壓之平均值。其結果為，蝕刻偏壓之平均值為20 nm，為相對較大

之值。其意指比較例1之光罩基底於利用將具有應形成於遮光膜上之微細之轉印圖案之硬質遮罩圖案作為蝕刻遮罩之高偏壓蝕刻對遮光膜進行圖案化之情形時，難以高精度地將該微細之轉印圖案形成於遮光膜上。

[圖案轉印性能之評價]

以與實施例1相同之方式，使用AIMS193(Carl Zeiss公司製造)對比較例1之相偏移光罩進行利用波長193 nm之曝光之光對半導體裝置上之抗蝕劑膜進行曝光轉印時之轉印圖像之模擬。驗證該模擬之曝光轉印圖像，結果確認轉印不良。推斷產生轉印不良之要因在於：因遮光圖案之圖案側壁之側面蝕刻量較大導致形狀之垂直性較差，進而面內之CD均一性亦較低。根據該結果，可謂為於將該比較例1之相偏移光罩設置於曝光裝置之光罩台上，對半導體裝置上之抗蝕劑膜進行曝光轉印之情形時，最終形成於半導體裝置上之電路圖案上產生不良部位。

<比較例2>

[光罩基底之製造]

比較例2之光罩基底係除遮光膜以外按照與實施例1相同之順序製造。該比較例2之遮光膜與實施例1之遮光膜3相比成膜條件發生變更。具體而言，於單片式DC濺鍍裝置內設置透光性基板，使用鉻(Cr)靶進行氬(Ar)、一氧化氮(NO)及氦(He)之混合氣體環境下之反應性濺鍍(DC濺鍍)。藉此，以72 nm之膜厚與透光性基板相接而形成包含鉻、氧及氦之遮光膜(CrON膜)。

其次，以與實施例1之情形相同之條件對形成有上述遮光膜(CrON膜)之透光性基板實施加熱處理。加熱處理後，使用分光光度計(安捷倫科技公司製造 Cary4000)對形成有遮光膜之透光性基板測定積層構造之ArF準

分子雷射光之波長(約193 nm)下之遮光膜之光學密度，結果可確認為3.0以上。

準備於另一透光性基板之主表面上以相同條件僅形成遮光膜並進行加熱處理而成者。利用X射線光電子光譜法(XPS，存在RBS修正)對該遮光膜進行分析。結果可確認，遮光膜之與透光性基板1側相反側之表面附近區域(自表面至2 nm左右深度之區域)具有氧含量比其以外之區域多之組成傾斜部(氧含量為40原子%以上)。又，可知遮光膜之除組成傾斜部以外之區域之各構成元素之含量以平均值計為Cr：58原子%，O：17原子%，N：25原子%。進而，可確認遮光膜之除組成傾斜部以外之區域之厚度方向之各構成元素之差均為3原子%以下，實質上無厚度方向之組成傾斜。

以與實施例1之情形相同之方式，亦針對該比較例2之遮光膜分別獲取Cr2p窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果、O1s窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果、N1s窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果、C1s窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析及Si2p窄譜之深度方向化學鍵結狀態分析之結果。

根據Cr2p窄譜之結果可知，該比較例2之遮光膜於包含最表面在內之所有深度區域於大於574 eV之鍵結能下具有最大峰值。該結果意指可謂為發生所謂化學偏移，與氮、氧等原子鍵結之鉻原子之存在比率極少。根據O1s窄譜之結果可知，該比較例2之遮光膜於包含最表面在內之所有深度區域於鍵結能約530 eV下具有最大峰值。該結果意指存在一定比率以上之Cr-O鍵。

根據N1s窄譜之結果可知，除最表面以外，於鍵結能約397 eV下具有最大峰值。該結果意指存在一定比率以上之Cr-N鍵。

根據C1s窄譜之結果可知，該比較例2之遮光膜除最表面以外，最大峰值均為檢測下限值以下。又，因最表面受到有機物等污染物之影響較大，故而關於最表面，與碳相關之測定結果難以成為參考。該結果意指於比較例2之遮光膜中未檢測出包括Cr-C鍵在內之與碳鍵結之原子之存在比率。

根據Si2p窄譜之結果可知，該比較例2之遮光膜於所有深度區域最大峰值均為檢測下限值以下。該結果意指於該比較例2之遮光膜中未檢測出包括Cr-Si鍵在內之與矽鍵結之原子之存在比率。

[相偏移光罩之製造]

其次，使用該比較例2之光罩基底，按照與實施例1相同之順序製造比較例2之相偏移光罩。以與實施例2之情形相同之方式，分別於形成硬質遮罩圖案後(參照圖2(b))及形成轉印圖案後(參照圖3(f))，於形成有線與間隙圖案之區域利用長度測量SEM(CD-SEM：Critical Dimension-Scanning Electron Microscope)進行間隙寬度之測量。然後，於該形成有線與間隙圖案之區域內之複數個位置分別算出作為硬質遮罩圖案之間隙寬度與所製造之相偏移光罩所具有之遮光圖案之間隙寬度之間之變化量之蝕刻偏壓，進而算出蝕刻偏壓之平均值。其結果為，蝕刻偏壓之平均值為30 nm，為相當大之值。其意指比較例2之光罩基底於利用將具有應形成於遮光膜上之微細之轉印圖案之硬質遮罩圖案作為蝕刻遮罩之高偏壓蝕刻對遮光膜進行圖案化之情形時，難以高精度地將該微細之轉印圖案形成於遮光膜上。

[圖案轉印性能之評價]

以與實施例1相同之方式，使用AIMS193(Carl Zeiss公司製造)對比較例2之相偏移光罩進行利用波長193 nm之曝光之光對半導體裝置上之抗

蝕劑膜進行曝光轉印時之轉印圖像之模擬。驗證該模擬之曝光轉印圖像，結果確認轉印不良。推斷產生轉印不良之要因在於：因遮光圖案之圖案側壁之側面蝕刻量較大導致形狀之垂直性較差，進而面內之CD均一性亦較低。根據該結果，可謂為於將該比較例2之相偏移光罩設置於曝光裝置之光罩台上，對半導體裝置上之抗蝕劑膜進行曝光轉印之情形時，最終形成於半導體裝置上之電路圖案上產生不良部位。

再者，本發明並不限定於上述實施形態中所說明之構成，除此以外，可於不脫離本發明構成之範圍內進行各種變化、變更。例如，於本發明之實施形態中對使用光罩基底製造刻蝕雷文生型相偏移光罩之情形進行了說明，但不限定於此，亦可用於製造二元光罩。

【符號說明】

- 1 透光性基板
- 2 刻蝕部
- 3 遮光膜
- 3a 遮光圖案
- 4 硬質遮罩膜
- 4a 硬質遮罩圖案
- 5a 抗蝕圖案
- 6 抗蝕圖案
- 11A 轉印圖案形成區域
- 11B 外周區域
- 11S 主表面
- 15 對準圖案

16	轉印圖案
100	光罩基底
200	相偏移光罩