



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월25일

(11) 등록번호 10-1588150

(24) 등록일자 2016년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 1/32 (2012.01)

(21) 출원번호 10-2014-7012501(분할)

(22) 출원일자(국제) 2013년02월08일

심사청구일자 2015년11월04일

(85) 번역문제출일자 2014년05월09일

(65) 공개번호 10-2014-0127203

(43) 공개일자 2014년11월03일

(62) 원출원 특허 10-2014-7012378

원출원일자(국제) 2013년02월08일

심사청구일자 2014년05월08일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/053053

(87) 국제공개번호 WO 2013/140887

국제공개일자 2013년09월26일

(30) 우선권주장

JP-P-2012-066742 2012년03월23일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현

KR1020070077028 A

KR1020070096922 A

JP2010009038 A

(73) 특허권자

호야 가부시키가이샤

일본국 도쿄도 신쥬꾸구 나카오찌아이 2쵸메 7-5

(72) 발명자

스즈끼, 도시유키

일본 1618525 도쿄도 신쥬꾸구 나카오찌아이 2쵸메 7-5 호야 가부시키가이샤 내

이시하라, 시게노리

일본 1618525 도쿄도 신쥬꾸구 나카오찌아이 2쵸메 7-5 호야 가부시키가이샤 내

(74) 대리인

양영준, 박충범

전체 청구항 수 : 총 15 항

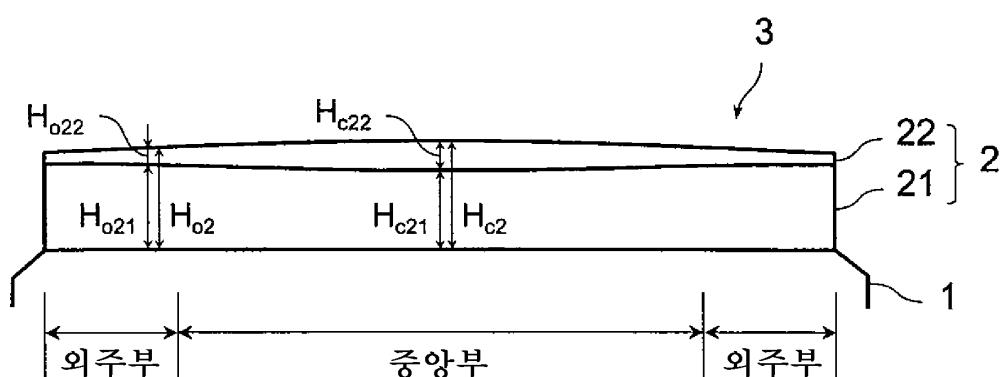
심사관 : 조승현

(54) 발명의 명칭 마스크 블랭크, 전사용 마스크 및 이들의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 마스크 블랭크는, 투광성 기판의 주표면 상에, 전사 패턴 형성용의 박막을 구비한 마스크 블랭크로서, 상기 박막은, 전이 금속과 규소를 함유하고, 산소 또는 질소 중 적어도 어느 하나를 더 함유하는 재료로 이루어지고, 상기 박막은, 그 표층에 상기 표층을 제외한 영역의 박막보다도 산소 함유량이 많은 산화층을 갖고, 상기 박막은, 주표면측에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두껍게 형성되어 있고, 상기 산화층은, 주표면측에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두껍게 형성되어 있는 것을 특징으로 하고 있다.

대표 도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

투광성 기판의 주표면 상에, 전사 패턴 형성용의 박막을 구비한 마스크 블랭크로서,
상기 박막은, 규소와 질소로 이루어지는 재료, 또는 규소와 질소로 이루어지는 재료에 반금속 원소, 비금속 원소 및 희가스로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료로 이루어지고,
상기 박막은, 그 표층에 상기 표층을 제외한 영역의 박막보다도 산소 함유량이 많은 산화층을 갖고,
상기 박막은, 주표면측에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두껍게 형성되어 있고,
상기 산화층은, 주표면측에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두껍게 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 박막은, 노광광에 대해 1% 이상의 투과율을 갖는 반투과막인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 박막은, 노광광에 대해 1% 이상의 투과율을 갖고, 또한, 상기 박막을 투과한 노광광과 상기 박막의 막 두께와 동일한 거리만큼 공기 중을 통과한 노광광 사이에 소정의 위상차를 발생시키는 하프톤 위상 시프트막인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 4

제2항에 있어서,
상기 박막은, 상기 투과율의 면 내 분포가 0.6%의 범위 내인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 5

제3항에 있어서,
상기 박막은, 상기 위상차의 면 내 분포가 4도의 범위 내인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 6

투광성 기판의 주표면 상에, 전사 패턴 형성용의 박막을 구비한 마스크 블랭크의 제조 방법으로서,
상기 투광성 기판의 주표면 상에, 규소 타깃 또는 규소에 반금속 원소 및 비금속 원소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료로 이루어지는 타깃을 사용하고, 질소계 가스와 희가스를 포함하는 스퍼터링 가스 중에서 스퍼터링법에 의해 상기 박막을 형성하는 박막 형성 공정과,
상기 박막 형성 공정에서 형성한 상기 박막에 대해, 산소를 함유하는 기체 중에서 가열 처리 및 강제 냉각 처리를 행하는 가열 냉각 처리 공정을 갖고,
상기 박막 형성 공정은, 상기 박막을 주표면측에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두꺼워지도록 형성하는 공정이며,
상기 가열 냉각 처리 공정은, 상기 박막의 표층에 그 표층을 제외한 영역의 박막보다도 산소 함유량이 많은 산화층을 형성하는 공정이며, 또한 상기 산화층을 주표면측에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두꺼워지도록 형성하는 공정인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 가열 냉각 처리 공정은, 가열 냉각실 내에, 상기 박막이 형성된 복수매의 상기 투광성 기판을, 주표면을 상하 방향으로 하고, 또한 기판끼리 간격을 두고 세로 쌓기로 배치하고, 가열 냉각실 외이며, 또한 투광성 기판의 단부면측에 배치된 가열기와 냉각기에 의해, 가열 처리와 강제 냉각 처리를 행하는 공정인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 가열 냉각 처리 공정은, 가열기에 의한 가열 처리를 행한 후이며, 또한 가열 냉각실 내의 온도가 300°C 이 상일 때에, 냉각기에 의한 강제 냉각 처리를 행하는 공정인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 박막 형성 공정은, 상기 기판을 주표면의 중심을 지나는 회전축으로 회전시키고, 스퍼터링 타깃의 스퍼터면을, 상기 기판의 주표면과 대향하고, 또한 상기 주표면에 대해 소정의 각도를 갖는 위치이며, 상기 기판의 회전축과, 상기 스퍼터면의 중심을 지나고 상기 기판의 회전축에 대해 평행한 직선이 어긋난 위치에 배치하고, 스퍼터링법에 의해 상기 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 박막은, 노광광에 대해 1% 이상의 투과율을 갖는 반투과막인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 박막은, 노광광에 대해 1% 이상의 투과율을 갖고, 또한, 상기 박막을 투과한 노광광과 상기 박막의 막 두께와 동일한 거리만큼 공기 중을 통과한 노광광 사이에 소정의 위상차를 발생시키는 하프톤 위상 시프트막인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 박막은, 상기 투과율의 면 내 분포가 0.6%의 범위 내인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 박막은, 상기 위상차의 면 내 분포가 4도의 범위 내인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크 제조 방법.

청구항 14

제1항에 기재된 마스크 블랭크의 상기 박막에 전사 패턴이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전사용 마스크.

청구항 15

제6항에 기재된 마스크 블랭크의 제조 방법으로 제조된 마스크 블랭크의 상기 박막에 전사 패턴을 형성하는 패턴 형성 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 전사용 마스크의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 마스크 블랭크, 전사용 마스크 및 이들의 제조 방법 등에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, MoSiN이나 MoSiON 등으로 이루어지는 하프톤 위상 시프트막(이하, 위상 시프트막이라고 함)을 구비한 마스크 블랭크는 널리 알려져 있다. 이 마스크 블랭크의 제조에 있어서는, 매엽식 스퍼터 장치에 의해, 투광성 기판의 주표면에 위상 시프트막을 성막하는 것이 일반적이다. 통상의 매엽식 스퍼터 장치는, 성막실 내의 하방에 투광성 기판을 적재하는 회전 스테이지가 설치되어 있고, 회전 스테이지의 바로 위에 타깃이 배치되어 있다. 그러나, 하프톤 위상 시프트막의 성막에 통상의 매엽식 스퍼터 장치를 사용한 경우, 투광성 기판의 주표면 형상이 직사각형인 것에 기인하고, 주표면의 외주측의 막 두께가 중심측의 막 두께보다도 상대적으로 얇아지기 쉽다고 하는 문제가 있었다. 위상 시프트막은, 노광광을 소정의 투과율로 투과하는 기능과, 투과하는 노광광에 대해, 그 위상 시프트막의 막 두께와 동일한 거리만큼 공기 중을 통과하는 노광광 사이에서 소정의 위상차를 발생시키는 기능이 동시에 요구된다. 성막된 위상 시프트막의 면 내에서의 막 두께 분포에 치우침이 있으면, 면 내에서의 투과율 분포의 변동이 생기거나, 면 내에서의 위상차 분포에 변동이 생기거나 할 우려가 있다. 또한, MoSiN이나 MoSiON과 같이, 타깃재에 규소를 함유하는 재료가 사용되고, 투광성 기판 상에 산소나 질소를 함유하는 재료의 위상 시프트막을 DC 스퍼터법에 의해 성막하는 경우, 규소의 질화물이나 규소의 산화물은 도전성이 낮은 점으로부터, 타깃 표면에서 차지 업에 의한 파티클이 발생하기 쉽다. 이 파티클은 타깃 표면의 바로 아래에 있는 투광성 기판 상에 낙하하여, 위상 시프트막에 들어감으로써 결함으로 되어 버릴 우려가 있다. 즉, 결함 발생률이 상승해 버린다는 문제도 있다.

[0003] 이와 같은 직사각 형상의 마스크 블랭크를 스퍼터법에 의해 성막하는 경우에 발생하는 특유의 문제를 해결하기 위해, 일본 특허 공개 제2002-090978호 공보(특허문헌 1)에 개시되어 있는 바와 같은, 매엽식 스퍼터 장치가 사용되고 있다. 이 스퍼터 장치는 투광성 기판을 적재하는 회전 스테이지에 대해, 타깃을 비스듬히 상방에 배치하고, 투광성 기판과 타깃 사이에서 수평 거리와 수직 거리의 양쪽을 취하고 있다(도 2 참조). 이와 같은 구성의 스퍼터 장치(소위 경사입사 스퍼터 방식의 스퍼터 장치)를 사용해서 투광성 기판 상에 위상 시프트막을 성막함으로써, 기판의 중심측의 막 두께가 상대적으로 두꺼워지는 것을 억제할 수 있고, 또한 타깃 표면에서의 차지 업에 기인하는 결함을 저감할 수 있었다.

[0004] 한편, MoSiN이나 MoSiON과 같은 금속과 규소를 함유하는 재료로 이루어지는 박막은, 이 박막을 갖는 마스크 블랭크로부터 전사용 마스크를 제작했을 때에, 그 전사용 마스크는 마스크에 조사되는 노광광에 대한 내광성이 그다지 높지 않다고 하는 문제가 있었다. 또한, 마스크 블랭크로부터 전사용 마스크를 제작하는 프로세스에서 사용되는 약액이나, 완성된 전사용 마스크에 대해 행해지는 세정 시에 사용할 수 있는 세정액에 대한 내성도 그다지 높지 않다. 또한, 이 재료의 박막은, 비교적 큰 압축 응력을 갖는 경향도 있다. 이 문제를 해결하기 위해, 예를 들어 일본 특허 공개 제2002-162726호 공보(특허문헌 2)에 개시되어 있는 바와 같이, 금속과 규소와 질소를 함유하는 광반투과막을 성막한 유리 기판에 대해, 가열 처리를 행하고 있다.

[0005] 한편, 금속과 규소와 질소를 함유하는 광반투과막을 구비하는 마스크 블랭크에 대해, 공기 중 또는 산소를 함유하는 기체 중에서 가열 처리를 행함으로써, 내광성을 향상시킬 수 있다. 이 마스크 블랭크에 대해 가열 처리를 행하는 경우, 가열 처리 후의 마스크 블랭크를 자연 냉각하면, 광반투과막의 광학 특성의 면 내 변동이 커진다는 문제가 있었다. 이 문제를 해결하기 위해, 예를 들어 일본 특허 공개 제2006-323236호 공보(특허문헌 3)에 개시되어 있는 바와 같이, 가열 처리를 행한 직후의 마스크 블랭크에 대해, 냉각 수단을 사용해서 강제적으로 냉각하는 처리를 행하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2002-090978호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2002-162726호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2006-323236호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007]

전이 금속과 규소와 질소를 함유하는 재료로 이루어지는 박막(광반투과막 등)은, 공기 중 또는 산소를 함유하는 기체 중에서 가열 처리를 행하면, 박막의 표면으로부터 산소를 도입하고, 막 중의 다른 영역보다도 산소 농도가 높은 층(산화층)이 형성된다. 이 박막에 대해, 가열 처리를 행하는 경우, 그리고 또한 강제 냉각 처리도 행하는 경우, 1매의 마스크 블랭크에 대해 각각 처리를 행하는, 소위 매엽식 처리의 쪽이, 박막의 산화층의 면 내에서의 막 두께 분포의 균일성을 높게 할 수 있고, 그 결과, 처리 후의 박막에 있어서의 광학 특성의 면 내 변동을 보다 작게 할 수 있다. 그러나, 스루풋을 고려하면, 복수매의 마스크 블랭크를 한번에 처리하는, 소위 배치식 처리의 쪽이 바람직하다. 복수매의 마스크 블랭크에 대해, 배치식으로 가열 처리를 행하는 경우, 가열 장치로서는, 예를 들어 특허문헌 2의 도 5에 개시되어 있는 바와 같은 종형로가 사용된다.

[0008]

이 종형로는, 석영 투브의 내부에, 석영 보드가 설치되어 있다. 이 석영 보드에 복수의 마스크 블랭크를 적재함으로써, 석영 투브의 내부에 있어서, 복수의 마스크 블랭크는 서로 소정의 간격을 두고 세로 쌓기로 배치된다. 이와 같은 마스크 블랭크의 배치 상태에서, 석영 투브의 외주에 배치된 히터에 의해, 가열 처리가 행해진다. 이때, 마스크 블랭크에 대해, 히터는 단부면측(외주측)의 위치에 있으므로, 히터로부터의 열은 마스크 블랭크의 외주측으로부터 가해진다. 또한, 가열 처리 종료 후, 자연 냉각으로 마스크 블랭크를 냉각하는 경우, 석영 투브로부터의 여열이 마스크 블랭크의 외주측에 많이 부여되므로, 식기 어려워진다. 또한, 자연 냉각의 경우, 박막의 표면 온도가 천천히 저하되면서 박막의 표면으로부터 산소가 도입되어 간다. 이로 인해, 박막의 표면에 있어서의 산소의 도입량이 면 내에서 크게 변동되고, 박막의 산화층의 면 내에서의 막 두께 분포의 변동이 생기기 쉬워진다. 이러한 점으로부터, 복수의 마스크 블랭크에 대해, 종형로를 사용해서 가열 처리하고, 그 후, 자연 냉각하는 방법을 적용한 경우, 박막의 광학 특성의 변동을 억제하는 것이 곤란했다.

[0009]

이로 인해, 본 발명자들은, 마스크 블랭크의 가열 처리에 종형로를 사용하는 경우에 있어서, 가열 처리에 계속해서 강제 냉각 처리를 행할 수 있는 종형로를 예의 검토했다. 그 결과, 도 3에 도시하는 바와 같은 종형로(100)의 구성을 발견했다. 도 3의 종형로(100)는, 특허문헌 2에 개시되어 있는 종형로와는, 2층 구조의 석영 투브(10)에 있어서의 외부관(10A)의 내벽과 내부관(10B)의 외벽에 끼워지는 공간에 냉매를 도입함으로써, 내부관(10B)을 강제적으로 냉각할 수 있는 기능(냉각기)을 갖는 점이 크게 다르다. 이 기능에 의해, 내부관(10B)의 내부 공간인 가열 냉각실(17) 내(노 내)의 기체나 마스크 블랭크(5)를 강제적으로 냉각할 수 있다. 외부관(10A)의 상부와 하부에는, 냉매를 공간 내에 유입 및 유출시키기 위한 냉매 유입관(11), 냉매 유출관(12)을 구비하고 있다. 또한, 종형로(100)는 마스크 블랭크(5)에 대해 가열 처리할 때에 노출하는 기체(공기, 산소를 함유하는 기체 등)를 가열 냉각실(17) 내에 유입 및 유출시키기 위한, 기체 유입관(13) 및 기체 유출관(14)을 구비하고 있다. 외부관(10A)의 외주에는, 마스크 블랭크(5)를 가열 처리할 때에 사용하는 히터(가열기)(15)가 설치되어 있다. 그리고, 노 내에는, 복수의 마스크 블랭크(5)를 적재하기 위한 석영 보드(16)가 설치되어 있다.

[0010]

이와 같은 종형로(100)를 사용함으로써, 복수의 마스크 블랭크(5)를 배치식으로, 가열 처리 및 강제 냉각 처리를 행하는 것을 실현할 수 있다. 그러나, 이와 같은 배치식의 가열 처리 및 강제 냉각 처리를 행한 경유라도, 처리 후의 마스크 블랭크(5)에 있어서의 박막의 광학 특성의 면 내 변동을 억제하는 것이 어려운 것이 판명되었다. 이 종형로(100)는 강제 냉각 처리를 행할 때, 냉매에 의해, 석영 투브(10)의 내부관(10B)이 차게 되고, 또한 내부관(10B)의 내벽을 통하여 가열 냉각실(17)의 기체가 냉각되도록 되어 있다. 복수의 마스크 블랭크(5)는 수평 방향으로 배치되어 있으므로, 최초에 마스크 블랭크(박막)(5)의 단부면측(외주측)이 강제 냉각된다. 그리고, 박막(4)은 단부면측으로부터 중앙측을 향해 순서대로 강제 냉각되어 간다. 박막(4)은 표면 온도가 소정 이상의 상태에서는 산소를 많이 도입하지만, 박막(4)의 표면 온도가 급속하게 저하되면 산소를 도입하는 양이 대폭으로 저하된다.

[0011]

도 4에, 종형로(100)를 사용해서, 가열 처리 및 강제 냉각 처리를 행한 후의 마스크 블랭크(5)의 단면을 도시한다. 이 마스크 블랭크(5)는 투광성 기판(1) 상에, 전이 금속과 규소와 질소를 함유하는 재료로 이루어지는 박막(4)을 형성하는 공정에서, 도 2에 도시하는 바와 같은 경사입사 스퍼터 방식의 스퍼터 장치를 사용하고, 주표면 내에서의 막 두께 균일성이 높은 박막이 되는 조건에 의해 박막(4)을 형성한 것이다. 즉, 박막(4)의 중앙부(중앙측의 영역)의 막 두께 H_{c4} 와 외주부(외주측의 영역)의 막 두께 H_{o4} 는 거의 동일하게 되어 있다. 이 마스크 블랭크(5)는, 상기한 바와 같이, 박막(4)의 성막 후, 종형로(100)에서 가열 처리 및 강제 냉각 처리를 행하고 있다. 그들 처리 후의 마스크 블랭크(5)는, 박막(4)의 외주부에서는 산화층(42)의 두께가 상대적으로 얇게 되

고, 박막의 중앙부에서는, 산화층(42)의 두께가 상대적으로 두껍게 되어 있다[산화층(42)을 제외한 박막(4)의 영역(41)은, 외주부에서 두께가 상대적으로 두껍고, 중앙부에서 두께가 상대적으로 얕게 되어 있다]. 즉, 중앙부의 산화층(42)의 막 두께 H_{c42} 가 외주부의 산화층(42)의 막 두께 H_{o42} 보다도 두껍다[산화층(42)을 제외한 박막(4)의 영역(41)은, 중앙부의 막 두께 H_{c41} 이 외주부의 막 두께 H_{o41} 보다도 얕다]. 여기서, 도 4에서는, 투광성 기판(1)의 중심을 기준으로 한 1변이 소정 길이의 사각형을 규정하고, 그 사각형의 내측의 영역을 중앙부로 하고, 그 사각형의 외측의 영역을 외주부로 하고 있다. 예를 들어, 종래 널리 사용되고 있는 마스크 블랭크의 크기인, 투광성 기판의 1변이 약 152mm의 사각 형상인 경우, 상기한 사각형의 1변의 길이는, 예를 들어 132mm로 하면 된다. 또한, 이 사각형의 1변의 길이는 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 중앙부와 외주부의 경계선의 형상은, 사각형으로 한정되는 것은 아니다.

[0012] 종래, 마스크 블랭크(5)에 있어서의 투광성 기판(1) 상에 설치되는 박막(4)은, 주표면 상에서 막 두께가 가능한 한 균일하게 되는 것이 바람직하다고 되어 왔다. 또한, 박막(4)의 막 조성에 대해서도, 주표면 내에서 가능한 한 균일하게 되는 것이 바람직하다고 되어 왔다. 그리고, 균일한 막 두께의 분포 및 균일한 막 조성의 분포에 의해 균일하도록, 박막(4)을 성막하는 성막 장치의 조건을 설정하고, 박막 형성 공정을 실행하고 있었다. 이로 인해, 가열 처리 및 강제 냉각 처리 전의 박막(4)은, 주표면 내에서의 투과율 분포의 균일성이 높게 되어 있다. 가열 처리와 강제 냉각 처리를 행한 후에 박막(4)의 표층에 형성되는 산화층(42)은, 그 산화층(42)을 제외한 영역(41)의 박막 재료에 비해, 투과율이 대폭으로 높은 재료이다. 상기한 마스크 블랭크(5)는 산화층(42)의 막 두께 분포의 균일성이 낮으므로, 박막(4) 전체에서의 투과율의 면 내 분포의 균일성도 낮게 되어 있다(면 내 변동이 크게 되어 있다). 박막(4)이, 소정의 투과율을 갖는 것뿐만 아니라, 투과하는 노광광에 대해 소정량의 위상 시프트를 발생시키는 기능도 갖는 위상 시프트막인 경우, 주표면 내에서의 위상 시프트량의 분포에 대해서도, 특히 높은 균일성이 요구된다. 이로 인해, 박막(4)이 위상 시프트막인 경우는, 특히 문제가 된다. 또한, 이 박막(4)을 갖는 마스크 블랭크(5)로부터 제작되는 전사용 마스크는 마스크에 조사되는 노광광이 괴장이 깊은 ArF 엑시머 레이저인 경우에는, 현저하게 영향이 나타나기 때문에 문제가 된다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기한 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명자들은 예의 연구를 행했다. 우선, 복수매의 마스크 블랭크 박막에 대해, 종형로(100)를 사용해서 배치식으로 가열 처리 및 강제 냉각 처리를 행하는 경우, 박막의 표층에 형성되는 산화층의 막 두께 분포를 균일하게 하는 것은 곤란한 것이 판명되었다. 따라서 본 발명자들은, 산화층의 막 두께 분포가 주표면의 중앙부에서 두껍고, 외주부에서 얕은 것을 전제 조건으로 하고, 산화층이 형성된 후의 박막 투과율 분포가 균일하게 되도록 박막 형성 공정의 단계에서 조정하는 것을 시도했다. 우선, 박막의 막 조성을 중앙부에서 투과율이 낮고, 외주부에서 투과율이 높아지는 성막 조건을 본 발명자들은 예의 연구했다. 그러나, 박막을 형성하는 공정에서 이미 그와 같은 투과율 분포가 되도록 제어하는 것이, 곤란한 것이 판명되었다. 다음에, 박막을 형성할 때의 막 두께 분포로, 산화층이 형성된 후에 있어서의 박막의 투과율 분포의 균일성을 높게 하는 것을 본 발명자들은 예의 연구했다. 그 결과, 박막을 형성하는 공정에서, 중앙부를 두껍게, 외주부를 얕게 형성해 두면, 후속 공정에서 배치식으로 가열 처리 및 강제 냉각 처리를 행해도, 최종적으로 산화층이 형성된 후의 박막에 있어서의 투과율 분포의 면내 균일성을 높게 하는 것이 가능한 것이 판명되었다.

[0014] 본 발명은, 이상의 본 발명자들의 예의 연구 결과로서 이루어진 것이며, 이하의 구성을 갖는다.

[0015] (구성 1)

[0016] 투광성 기판의 주표면 상에, 전사 패턴 형성용의 박막을 구비한 마스크 블랭크로서,

[0017] 상기 박막은, 전이 금속과 규소를 함유하고, 산소 또는 질소 중 적어도 어느 하나를 더 함유하는 재료로 이루어지고,

[0018] 상기 박막은, 그 표층에 상기 표층을 제외한 영역의 박막보다도 산소 함유량이 많은 산화층을 갖고,

[0019] 상기 박막은, 주표면측에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두껍게 형성되어 있고,

[0020] 상기 산화층은, 주표면측에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두껍게 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

[0021] (구성 2)

- [0022] 상기 박막은, 노광광에 대해 1% 이상의 투과율을 갖는 반투과막인 것을 특징으로 하는 구성 1에 기재된 마스크 블랭크.
- [0023] (구성 3)
- [0024] 상기 박막은, 노광광에 대해 1% 이상의 투과율을 갖고, 또한, 상기 박막을 투과한 노광광과 상기 박막의 막 두께와 동일한 거리만큼 공기 중을 통과한 노광광 사이에 위상차를 발생시키는 하프톤 위상 시프트막인 것을 특징으로 하는 구성 1에 기재된 마스크 블랭크.
- [0025] (구성 4)
- [0026] 상기 박막은, 상기 투과율의 면 내 분포가 0.6%의 범위 내인 것을 특징으로 하는 구성 2 또는 3에 기재된 마스크 블랭크.
- [0027] (구성 5)
- [0028] 상기 박막은, 상기 위상차의 면 내 분포가 4도의 범위 내인 것을 특징으로 하는 구성 3에 기재된 마스크 블랭크.
- [0029] (구성 6)
- [0030] 투광성 기판의 주표면 상에, 전사 패턴 형성용의 박막을 구비한 마스크 블랭크의 제조 방법으로서,
- [0031] 상기 투광성 기판의 주표면 상에, 전이 금속과 규소를 함유하는 타깃을 사용하고, 산소 또는 질소 중 적어도 어느 하나를 함유하는 스퍼터링 가스 중에서 스퍼터링법에 의해 상기 박막을 형성하는 박막 형성 공정과,
- [0032] 상기 박막 형성 공정에서 형성한 상기 박막에 대해, 산소를 함유하는 기체 중에서 가열 처리 및 강제 냉각 처리를 행하는 가열 냉각 처리 공정을 갖고,
- [0033] 상기 박막 형성 공정은, 상기 박막을 주표면측에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두꺼워지도록 형성하는 공정이며,
- [0034] 상기 가열 냉각 처리 공정은, 상기 박막의 표층에 그 표층을 제외한 영역의 박막보다도 산소 함유량이 많은 산화층을 형성하는 공정이며, 또한 상기 산화층을 주표면측에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두꺼워지도록 형성하는 공정인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0035] (구성 7)
- [0036] 상기 가열 냉각 처리 공정은, 가열 냉각실 내에, 상기 박막이 형성된 복수매의 상기 투광성 기판을, 주표면을 상하 방향으로 하고, 또한 기판끼리 간격을 두고 세로 쌓기로 배치하고, 가열 냉각실 외이며, 또한 투광성 기판의 단부면측에 배치된 가열기와 냉각기에 의해, 가열 처리와 강제 냉각 처리를 행하는 공정인 것을 특징으로 하는 구성 6에 기재된 마스크 블랭크 제조 방법.
- [0037] (구성 8)
- [0038] 상기 가열 냉각 처리 공정은, 가열기에 의한 가열 처리를 행한 후이며, 또한 가열 냉각실 내의 온도가 300°C 이상일 때에, 냉각기에 의한 강제 냉각 처리를 행하는 공정인 것을 특징으로 하는 구성 7에 기재된 마스크 블랭크 제조 방법.
- [0039] (구성 9)
- [0040] 상기 박막 형성 공정은, 상기 투광성 기판을 주표면의 중심을 지나는 회전축으로 회전시키고, 스퍼터링 타깃의 스퍼터면을, 상기 투광성 기판의 주표면과 대향하고, 또한 상기 주표면에 대해 각도를 갖는 위치이며, 상기 투광성 기판의 회전축과, 상기 스퍼터면의 중심을 지나고 상기 투광성 기판의 회전축에 대해 평행한 직선이 어긋난 위치에 배치하고, 스퍼터링법에 의해 상기 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 구성 6 내지 8 중 어느 한 항에 기재된 마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0041] (구성 10)
- [0042] 상기 박막은, 노광광에 대해 1% 이상의 투과율을 갖는 반투과막인 것을 특징으로 하는 구성 6 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0043] (구성 11)

[0044] 상기 박막은, 노광광에 대해 1% 이상의 투과율을 갖고, 또한, 상기 박막을 투과한 노광광과 상기 박막의 막 두께와 동일한 거리만큼 공기 중을 통과한 노광광 사이에 위상차를 발생시키는 하프톤 위상 시프트막인 것을 특징으로 하는 구성 6 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 마스크 블랭크의 제조 방법.

[0045] (구성 12)

[0046] 상기 박막은, 상기 투과율의 면 내 분포가 0.6%의 범위 내인 것을 특징으로 하는 구성 10 또는 11에 기재된 마스크 블랭크의 제조 방법.

[0047] (구성 13)

[0048] 상기 박막은, 상기 위상차의 면 내 분포가 4도의 범위 내인 것을 특징으로 하는 구성 11에 기재된 마스크 블랭크 제조 방법.

[0049] (구성 14)

[0050] 구성 1 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 마스크 블랭크의 상기 박막에 전사 패턴이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전사용 마스크.

[0051] (구성 15)

[0052] 구성 6 내지 13 중 어느 한 항에 기재된 마스크 블랭크의 제조 방법으로 제조된 마스크 블랭크의 상기 박막에 전사 패턴을 형성하는 패턴 형성 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 전사용 마스크의 제조 방법.

발명의 효과

[0053] 본 발명에 따르면, 표층에 산화층을 갖는 박막을 구비하는 마스크 블랭크에 있어서, 상기 산화층의 막 두께가 외주부보다도 중앙부가 두껍게 형성되는 경우라도, 박막 전체에 있어서의 투과율 등의 광학 특성의 주표면측에서의 균일성을 소정의 허용 범위 내로 할 수 있다. 또한, 박막을 구비하는 마스크 블랭크에 대해 가열 처리 및 강제 냉각 처리를 행한 결과, 박막의 표층에 산화층이 형성되어도, 그 표층을 포함하는 박막 전체에 있어서의 투과율 등의 광학 특성의 주표면 내에서의 균일성을 소정의 허용 범위 내로 하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

[0054] 도 1은 본 발명의 실시 형태에 있어서의 마스크 블랭크의 모식적 단면도이다.

도 2는 박막 형성 공정에서 사용되는 스퍼터링 장치의 모식도이다.

도 3은 가열 처리 및 강제 냉각 처리에 사용되는 종형로의 모식도이다.

도 4는 종래의 막 두께 분포의 박막에 대해 가열 처리 및 강제 냉각 처리를 행한 후의 마스크 블랭크 모식적 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 설명한다.

[0056] 본 발명의 마스크 블랭크는, 구성 1에 있는 바와 같이, 투광성 기판의 주표면 상에, 전사 패턴 형성용의 박막을 구비한 마스크 블랭크로서,

[0057] 상기 박막은, 전이 금속과 규소를 함유하고, 산소 또는 질소 중 적어도 어느 하나를 더 함유하는 재료로 이루어지고,

[0058] 상기 박막은, 그 표층에 상기 표층을 제외한 영역의 박막보다도 산소 함유량이 많은 산화층을 갖고,

[0059] 상기 박막은, 주표면측에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두껍게 형성되어 있고,

[0060] 상기 산화층은, 주표면측에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두껍게 형성되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0061] 또한, 본 발명의 마스크 블랭크 제조 방법은, 구성 6에 있는 바와 같이, 투광성 기판의 주표면 상에, 전사 패턴 형성용의 박막을 구비한 마스크 블랭크의 제조 방법으로서,

- [0062] 상기 투광성 기판의 주표면 상에, 전이 금속과 규소를 함유하는 타깃을 사용하고, 산소 또는 질소 중 적어도 어느 하나를 함유하는 스퍼터링 가스 중에서 스퍼터링법에 의해 상기 박막을 형성하는 박막 형성 공정과,
- [0063] 박막 형성 공정에서 형성한 상기 박막에 대해, 산소를 함유하는 기체 중에서 가열 처리 및 강제 냉각 처리를 행하는 가열 냉각 처리 공정을 갖고,
- [0064] 상기 박막 형성 공정은, 상기 박막을 주표면측에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두꺼워지도록 형성하는 공정이며,
- [0065] 상기 가열 냉각 처리 공정은, 상기 박막의 표층에 그 표층을 제외한 영역의 박막보다도 산소 함유량이 많은 산화층을 형성하는 공정이며, 또한 상기 산화층을 주표면측에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두꺼워지도록 형성하는 공정인 것을 특징으로 한다.
- [0066] 본 발명에 있어서, 상기 박막은, 그 표층에 상기 표층을 제외한 영역의 박막보다도 산소 함유량이 많은 산화층을 갖는다. 도 1에 도시하는 바와 같이, 이 마스크 블랭크(3)는, 투광성 기판(1)의 주표면 상에 전사 패턴 형성용의 박막(2)을 구비한 구조이며, 박막(2)은, 그 표층에 상기 표층을 제외한 영역(21)의 박막보다도 산소 함유량이 많은 산화층(22)을 갖는다. 또한, 상기 박막(2)은, 주표면측에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두껍게 형성되어 있다. 도 1에 도시하는 바와 같이, 박막(2)은, 주표면측에 있어서의 외주부의 두께 H_{o2} 보다도 중앙부의 두께 H_{c2} 가 두껍게 형성되어 있다. 상세하게는, 박막(2)은, 박막(2)의 외주부로부터 중앙부를 향해 막 두께가 증가하고 있다.
- [0067] 여기서, 도 1에 있어서도, 투광성 기판(1)의 중심을 기준으로 한 1번이 소정 길이의 사각형을 규정하고, 그 사각형의 내측의 영역을 중앙부로 하고, 그 사각형의 외측의 영역을 외주부로 하고 있다. 예를 들어, 종래 널리 사용되고 있는 마스크 블랭크의 크기인, 투광성 기판의 1번이 약 152mm의 사각 형상인 경우, 상기한 사각형의 1번의 길이는, 예를 들어 132mm나 142mm로 하면 된다. 또한, 이 사각형의 1번의 길이는 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 중앙부와 외주부의 경계선의 형상은, 사각형으로 한정되는 것은 아니다. 특히, 박막(2)의 중앙부의 두께 H_{c2} 는, 박막(2)의 중앙부의 중심에서 측정된 막 두께이면 바람직하다. 또한, 박막(2)의 외주부의 두께 H_{o2} 는, 박막(2)의 외주부에서의 내주부와의 경계선 근방에서 측정된 막 두께이면 바람직하다. 나아가서는, 경계선이 1번이 132mm의 사각 형상인 경우, 박막(2)의 외주부의 두께 H_{o2} 는, 그 사각형의 코너부 근방에서의 박막(2)의 외주부에서 측정된 막 두께이면 보다 바람직하다.
- [0068] 상기 산화층(22)은, 주표면측에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두껍게 형성되어 있다. 도 1에 도시하는 바와 같이, 산화층(22)은, 주표면측에 있어서의 외주부의 두께 H_{o22} 보다도 중앙부의 두께 H_{c22} 가 두껍게 형성되어 있다. 상세하게는, 산화층(22)은, 박막(2)의 외주부로부터 중앙부를 향해 막 두께가 증가하고 있다. 산화층(22)의 중앙부의 두께 H_{c22} 는, 박막(2)의 주표면측의 중심에서 측정된 막 두께이면 바람직하다. 또한, 산화층(22)의 외주부의 두께 H_{o22} 는, 산화층(22)의 외주부에서의 내주부와의 경계선 근방에서 측정된 막 두께이면 바람직하다. 나아가서는, 경계선이 1번이 132mm의 사각 형상인 경우, 산화층(22)의 외주부의 두께 H_{o22} 는, 그 사각형의 코너부 근방에서의 박막(2)의 외주부에서 측정된 막 두께이면 보다 바람직하다.
- [0069] 상기 박막(2)의 주표면측에 있어서의 외주부 및 중앙부의 각 막 두께와, 상기 산화층(22)의 주표면측에 있어서의 외주부 및 중앙부의 각 막 두께는, 마스크 블랭크(3)로부터 전사용 마스크를 제작한 후에 있어서의, 전사 패턴이 형성된 박막(박막 패턴)에 요구되는 광학 특성(노광광에 대한 투과율, 노광광에 부여해야 할 위상 시프트량 등)에 의해 결정된다. 상기 박막(2)이, 요구되는 광학 특성을 만족하는 것을 전제 조건으로 하여, 그 박막(2)에 형성되는 산화층(22)의 막 두께의 면 내 분포[상기 산화층(22)의 주표면측에 있어서의 외주부의 막 두께 H_{o22} 와 중앙부의 막 두께 H_{c22} 의 차]와, 그 박막(2)에 산화층(22)이 형성됨으로써 변하는 광학 특성의 변화량으로부터, 투광성 기판(1)에 박막(2)을 형성할 때의 막 두께 분포(상기 박막의 주표면측에 있어서의 외주부의 막 두께 H_{o2} 와 중앙부의 막 두께 H_{c2})를 결정한다.
- [0070] 본 발명에 있어서의 전사 패턴 형성용의 박막(2)은, 전이 금속(M)과 규소(Si)를 함유하고, 또한 산소(O) 또는 질소(N) 중 적어도 어느 하나를 함유하는 재료로 형성되어 있다. 일반적으로, 이를 재료로 이루어지는 박막(2)의 표층에 형성되는 산화층(22)은, 규소와 산소의 함유량이 많은 층이 되는 경향이 크다. 이와 같은 산화층(22)은, 산화층(22) 이외의 박막의 부분(21)에 비해, 투과율이 높고[재료의 소쇠 계수(k)가 작고], 투과하는 노

광광에 대해 발생시키는 위상 시프트량이 작아진다[재료의 쿨질률(n)이 작아진다]. 그러나, 산화층(22)은, 투과하는 노광광을 다소 감쇄시키고, 투과하는 노광광의 위상을 다소 시프트시킨다. 박막(2) 전체에서의 주표면 층에 있어서의 투과율 분포와 위상 시프트량의 분포의 균일성을 높게 하기 위해서는, 산화층(22)에 의한 영향을 무시해서는 안 된다. 이로 인해, 투광성 기판(1) 상에, 최초에 형성하는 박막(2)의 막 두께 분포는, 후속 공정에서 그 박막(2)의 표층에 형성되는 산화층(22)의 막 두께 분포와 그 산화층(22)이 투과율이나 위상 시프트량에 미치는 영향을 고려하여, 결정할 필요가 있다. 따라서, 단순히, 산화층이 형성된 후, 산화층을 제외한 박막의 영역에서의 외주부의 막 두께(H_{o21})와 중앙부의 막 두께(H_{c21})가 동일하게 되도록, 박막의 막 두께 분포를 선정하면 된다고 하는 것은 아니다. 또한, 산화층(22)을 제외한 박막(2)의 영역(21)에 있어서의 중앙부의 막 두께 H_{c21} 이, 그 영역(21)에 있어서의 외주부의 막 두께 H_{o21} 보다도 얇아지는 구성이면 바람직하다.

[0071] 상기 산화층(22)은, 자연 산화나 전사용 마스크의 형태에 의한 사용(노광광의 장시간 조사)으로 형성된 것은 포함되지 않는다. 박막(2)의 자연 산화나 전사용 마스크의 형태로 사용해 가는 중에 박막 패턴으로 형성되어 버리는 산화층(이하, 자연 산화 등에 의한 산화층이라고 함)은, 표층의 산화가 균등하게 진행되는 경향이 강하다. 이로 인해, 형성되는 표층의 막 두께 균일성이 비교적 높고, 구성 1이나 구성 6에 관한 발명과 같은 막 두께 분포의 산화층(22)은 되기 어렵다. 따라서, 자연 산화 등에 의한 산화층만을 문제로 하는 경우에 있어서는, 박막을 형성하는 공정에서, 주표면 내에서 막 두께 분포를 바꿀 필요성은 낮다. 자연 산화 등에 의한 산화층만을 문제로 하는 경우에 있어서, 본 발명과 같은 박막의 구성으로 하면, 반대로 광학 특성의 면 내 변동이 커질 우려가 있다.

[0072] 박막(2)에 있어서, 중앙부의 두께 H_{c2} 와 외주부의 두께 H_{o2} 의 비율은, 상기 박막(2)의 조성이나, 상기 박막(2)의 투과율, 상기 박막(2)의 막 두께 등과의 관계에 의해 일률적으로 말할 수 없지만, 예를 들어 $H_{o2}/H_{c2}=0.94$ 내지 0.99의 범위가 바람직하고, 0.95 내지 0.98의 범위이면 보다 바람직하다. 이 경우에 있어서, 산화층(22)의 중앙부의 두께 H_{c22} 와 외주부의 두께 H_{o22} 의 비율은, 예를 들어 $H_{o22}/H_{c22}=0.17$ 내지 0.88의 범위가 바람직하고, 0.25 내지 0.75의 범위이면 보다 바람직하다. 또한, 산화층(22)의 막 두께는, 가장 두꺼운 부분(중앙부)에서도 4nm 이하인 것이 바람직하고, 3nm 이하이면 보다 바람직하다.

[0073] 상기 전사 패턴 형성용의 박막(2)은 전이 금속(M)과 규소(Si)를 함유하고, 또한 산소(O) 또는 질소(N) 중 적어도 어느 하나를 함유하는 재료로 이루어진다. 전이 금속(M)으로서는, 몰리브덴(Mo), 탄탈뮴(Ta), 텅스텐(W), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 하프늄(Hf), 니켈(Ni), 바나듐(V), 지르코늄(Zr), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 니오븀(Nb), 팔라듐(Pb) 등 중 어느 하나 또는 합금 등을 들 수 있다. 상기 전사 패턴 형성용의 박막(2)은, 상기의 성분 외에, 탄소, 수소, 불활성 가스(헬륨, 아르곤, 크세논 등) 등을 함유하는 재료로 이루어지는 경우가 포함된다.

[0074] 상기 전사 패턴 형성용의 박막(2)으로서는, 더욱 구체적으로는, 전이 금속 실리사이드, 전이 금속 실리사이드 질화물, 전이 금속 실리사이드 질화산화물, 전이 금속 실리사이드 산화물 등을 들 수 있다. 또한, 상기 박막(2)은, 단층 구조, 다층 구조를 포함한다. 상기 박막(2)은, 반사 방지층을 포함하는 형태이어도 좋다. 상기 박막(2)은, 조성 경사막을 포함한다.

[0075] 상기 박막(2)은, 반투과막을 포함한다. 반투과막은, 단층 구조, 저투과율층과 고투과율층으로 이루어지는 2층 구조, 다층 구조를 포함한다.

[0076] 또한, 반투과막은, 고투과율 타입을 포함한다. 고투과율 타입은, 예를 들어 통상의 투과율 1 내지 10% 미만에 대해, 상대적으로 높은 투과율 10 내지 30%를 갖는 것을 말한다.

[0077] 상기 박막(2)은, 위상 시프트 마스크나 인핸서 마스크에 있어서의 반투과막 또는, 바이너리 마스크에 있어서의 차광막으로 할 수 있다. 바이너리 마스크의 차광막에 있어서도, EMF 바이어스의 관점에서 위상차의 저감이 요구되어 있고, 예를 들어 위상차의 면 내 분포가 엄밀히 요구되는 경우에 있어서는, 본원 발명의 적용 효과가 있다.

[0078] 본 발명에 있어서, 상기 전이 금속은 몰리브덴인 것이 바람직하다. 전술한 바와 같이, MoSiN이나 MoSiON 등의 재료로 이루어지는 박막(2)은, 비교적 큰 압축 응력을 갖는 경향이 있고, 압축 응력을 저감시키기 위해서는 가열 처리가 유효하고, 본원 과제가 특히 혼저해지기 때문이다. 상기 전사 패턴 형성용의 박막(2)으로서는, 예를 들어 몰리브덴 실리사이드(MoSi), 몰리브덴 실리사이드 질화물(MoSiN), 몰리브덴 실리사이드 질화산화물(MoSiNO), 몰리브덴 실리사이드 산화물(MoSiO), 몰리브덴 실리사이드 질화탄화물(MoSiCN), 몰리브덴 실리사이드 산화탄화물(MoSiOC), 몰리브덴 실리사이드 산화질화탄화물(MoSiOCN) 등을 들 수 있다.

[0079] 상기 산화층(22)은, 구성 6에도 기재되어 있는 바와 같이, 박막(2)에 대해, 산소를 함유하는 기체 중에서 가열 처리와 강제 냉각 처리를 행하는 가열 냉각 처리 공정의 과정으로 형성되는 것이 바람직하다. 가열 처리로 가열한 박막(2)을 강제 냉각으로써, 박막 표층에 있어서의 산소 도입량의 면 내 변동 정도를 제어하기 쉽게 되기 때문이다.

[0080] 본 발명에 있어서, 상기 산화층(22)은, 구성 6에 도시하는 바와 같은 가열 냉각 처리 공정에 의해 형성되는 것이 바람직하다. 이 가열 냉각 처리는 박막(2)을 갖는 마스크 블랭크(3)에 대해, 산소를 함유하는 기체 중에서 가열 처리를 행하고, 또한 자연 냉각되기 전에 강제적으로 냉각하는 강제 냉각 처리를 행하는 것이다. 가열 냉각 처리 공정에 의해 형성되는 산화층(22)은, 가열 처리 시의 가열 온도가 보다 높은 쪽이 높은 산화도의 피막이 되고, 마스크 블랭크 제조 시의 세정 처리로 사용되는 세정액에 대한 내성, 이 마스크 블랭크로부터 전사용 마스크를 제작하는 프로세스에서 사용되는 세정액에 대한 내성, 전사용 마스크를 세정할 때의 세정액에 대한 내성이 각각 높아진다. 전이 금속과 규소를 함유하는 재료로 이루어지는 박막(2)의 표층에 각종 세정 내성이 높은 산화층(22)을 형성하기 위해서는, 적어도 300°C 이상의 가열 온도로 가열 처리하는 것이 필요해진다. 또한, 박막(2)에의 가열 처리는 400°C 이상의 가열 온도가 바람직하고, 보다 바람직하게는 450°C 이상이다. 한편, 박막(2)에의 가열 처리의 가열 온도는 투광성 기판(1)에의 영향을 고려하면, 900°C 이하인 것이 바람직하다.

[0081] 이와 같은 가열 냉각 처리 공정을 복수매의 마스크 블랭크(3)에 대해 동시에 행하는 것을 실현하기 위해서는, 상기한 구성 7에 도시하는 바와 같이, 가열 냉각실 내에, 박막(2)이 형성된 복수매의 투광성 기판(1)을, 주표면을 상하 방향으로 하고, 또한 기판끼리 간격을 두고 세로 쌓기로 배치하고, 가열 냉각실 외이며, 투광성 기판(1)의 단부면측(외주측)에 가열기와 냉각기를 배치하고, 가열 처리와 강제 냉각 처리를 행하는 공정으로 하는 것이 바람직하다. 이 공정을 실현하는 가열 냉각 장치로서는, 예를 들어 도 3에 도시하는 종형로(100)를 들 수 있다. 이 종형로(100)는 석영 튜브(10)의 내부판(10B)보다 내측의 공간을 가열 냉각실(17)로 하고 있다. 그 가열 냉각실(17) 내에는, 석영 보드(16)(석영으로 된 선반)가 배치되어 있다. 이 석영 보드(16)는 박막(2)이 형성된 투광성 기판(1)[마스크 블랭크(3)]을, 대향하는 주표면끼리 서로 간격을 두고 배치할 수 있도록, 기판지지부(16A)가 설치되어 있다. 또한, 가열 냉각실(17)에는 기체 유입관(13)과 기체 유출관(14)이 접속되어 있다. 가열 냉각 처리 공정 중, 산소를 함유하는 기체(공기 등)를 기체 유입관(13)으로부터 유입시키고, 또한 기체 유출관(14)으로부터 유출시켜, 가열 처리실(17) 내의 기체가 항상 교체되도록 되어 있다.

[0082] 석영 튜브(10)는 외부판(10A)과 내부판(10B)의 2겹 판 구조로 되어 있다. 외부판(10A)에는, 냉매 유입관(11), 냉매 유출관(12)이 접속되어 있다. 이 냉매 유입관(11), 냉매 유출관(12)에서, 외부판(10A)의 내벽과 내부판(10B)의 외벽에 끼워져 공간에 냉매를 유입·유출시킴으로써, 내부판(10B)의 내부 공간인 가열 냉각실(17)을 강제 냉각시킬 수 있다. 즉, 석영 튜브(10)와 냉매 유입관(11), 냉매 유출관(12)과 도시하지 않은 냉매 공급원에 의해, 냉각기가 구성되어 있다. 석영 보드(16)에 배치된 마스크 블랭크(3)와 냉매의 위치 관계에 의해, 강제 냉각 처리는 마스크 블랭크(3)의 외주측으로부터 행해지게 된다. 외부판(10A)의 외주에 가열기로서, 히터(15)가 설치되어 있다. 석영 보드(16)에 배치된 마스크 블랭크(3)와 히터(15)의 위치 관계에 의해, 가열 처리도 마스크 블랭크(3)의 외주측으로부터 행해지게 된다.

[0083] 가열 냉각 처리에 있어서의 강제 냉각 처리는, 가열 처리하고 있는 마스크 블랭크(3)의 박막(2)이 자연 냉각으로 산화층(22)의 형성에 큰 변동이 발생하는 온도로 강하하기 전에는 적어도 행해지는 것이 요망된다. 상기한 구성 8에 도시하는 바와 같이, 가열 냉각 처리 공정을, 가열기에 의한 가열 처리를 행한 후이며, 또한 가열 냉각실(17) 내의 온도가 300°C 이상일 때에, 냉각기에 의한 강제 냉각 처리를 행하는 공정으로 하는 것이 바람직하다. 여기서 말하는 가열 처리를 행한 후라고 함은, 가열 처리의 열원인 가열기를 정지한 직후로 한정되지 않고, 가열기를 정지하기 직전에, 냉각기에 의한 강제 냉각을 개시하는 공정도 포함된다. 상기 박막(2)에 대한 가열 처리 및 강제 냉각 처리는, 박막(2)의 외주부로부터 중앙부를 향해 가열 및 냉각이 진행되는 가열기 및 냉각기의 배치가 바람직하다. 이와 같은 가열기 및 냉각기의 배치로 함으로써, 가열 처리에 있어서, 자연 산화에 비해 산소를 막 중에 도입하는 속도가 대폭으로 상승하는 온도(약 300°C)에 도달하고 나서, 강제 냉각 처리에 있어서, 산소를 막 중에 도입하는 속도가 대폭으로 저하되는 온도에 박막(2)의 표면 온도가 저하될 때까지의 시간이, 박막(2)의 외주부에 비해 중앙부의 쪽을 길게 할 수 있다. 이에 의해, 박막(2)의 표층에 형성되는 산화층(22)의 막 두께가, 주표면측에 있어서, 중앙부가 외주부에 비해 두껍게 할 수 있다.

[0084] 가열 처리 중과, 적어도 산소를 막 중에 도입하는 속도가 대폭으로 저하되는 온도에 박막(2)의 표면 온도가 저하될 때까지의 사이의 강제 냉각 처리 중은, 마스크 블랭크(3)의 박막(2)의 주위에는 산소를 함유하는 기체가 존재하고 있을 필요가 있다. 산소를 함유하는 기체로서는, 공기이어도 좋지만, 케미컬 필터를 통과시킨 드라이

에어가 바람직하다.

[0085] 상기 박막 형성 공정은, 구성 6에 도시하는 바와 같은 투광성 기판(1)의 주표면 상에, 전이 금속과 규소를 함유하는 타깃을 사용하고, 산소 또는 질소 중 적어도 어느 하나를 함유하는 스퍼터링 가스 중에서 스퍼터링법에 의해 박막(2)을 형성하는 공정인 것이 바람직하다. 가열 냉각 처리 공정 전의 박막(2)의 주표면측에 있어서의 막 조성의 균일성이 높은 것이 요망되므로, 매엽식 스퍼터 장치로 박막(2)을 형성하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서의 박막(2)은, 주표면측에 있어서의 막 두께 분포를 제어하는 것은 필요하지만, 막 두께 분포가 균일하게 하지 않고, 반대로 외주부의 막 두께를 상대적으로 얇게 한다. 이로 인해, 투광성 기판(1)의 박막(2)을 형성하는 측의 주표면 바로 위에 대향하여 타깃면을 배치한 구성의 매엽식 스퍼터 장치를 사용하는 것도 가능하다.

[0086] 한편, 형성된 박막(2)의 결합 품질(파티클에 기인하는 결합의 저감)을 보다 높이는 것을 고려하면, 상기 박막 형성 공정은, 구성 9와 같은, 상기 투광성 기판(1)을 주표면의 중심을 지나는 회전축으로 회전시키고, 스퍼터링 타깃의 스퍼터면을, 상기 투광성 기판(1)의 주표면과 대향하고, 또한 상기 주표면에 대해 각도를 갖는 위치이며, 상기 투광성 기판(1)의 회전축과, 상기 스퍼터면의 중심을 지나고 상기 투광성 기판(1)의 회전축에 대해 평행한 직선이 어긋난 위치에 배치하고, 스퍼터링법에 의해 상기 박막(2)을 형성하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 상기한 일본 특허 공개 제2002-090978호 공보에 개시되어 있고, 또한 도 2에도 도시하고 있는 경사입사 스퍼터법식의 스퍼터 장치를 적용하는 것이 바람직하다. 또한, 이 경우, 형성된 박막(2)이 본 발명의 막 두께 분포가 되도록, 타깃-기판간 수직 거리(T/S)나 오프셋 거리를 조정하는 것이 필요하다. 상기 박막 형성 공정은, 투광성 기판(1)을 회전시키면서 행하는 것이 바람직하다. 투광성 기판(1)을 회전시키지 않는 경우에 비해, 박막(2)의 막 두께 등을 균일하게 성막하기 때문이다. 박막(2)을 형성하는 방법으로서는, DC 스퍼터법, RF 스퍼터법, 이온 빔 스퍼터법이 적용 가능하다. 특히, 상기 박막 형성 공정은, DC 스퍼터법이 바람직하다. 성막 속도가 크고, 양산성이 우수하기 때문이다.

[0087] 본 발명에 있어서, 상기 박막(2)으로서는, 구성 2나 구성 10과 같은, 노광광에 대해 1% 이상의 투과율을 갖는 반투과막을 들 수 있다. 이와 같은 반투과막으로서는, 예를 들어 인핸서 마스크 제작용의 위상차 제로의 반투과막이나, 반투과막만으로는 위상 시프트 효과를 발생시키는 것만의 위상차는 얻어지지 않지만, 투광부의 기판 표면으로부터 소정 깊이만큼 과 들어감으로써 위상 시프트 효과를 발생시키는 위상차가 얻어지는 위상 시프트 마스크를 제작하기 위한 반투과막을 들 수 있다. 또한, 박막(2)이 이 반투과막의 경우에 있어서, 박막(2)의 노광광에 대한 투과율은 30% 이하이면 바람직하다.

[0088] 본 발명에 있어서, 상기 박막(2)으로서는, 구성 3 및 구성 11과 같은, 노광광에 대해 1% 이상의 투과율을 갖고, 또한, 상기 박막(2)을 투과한 노광광과 상기 박막(2)의 막 두께와 동일한 거리만큼 공기 중을 통과한 노광광 사이에 위상 시프트 효과를 발생시키는 소정의 위상차가 얻어지는 하프톤 위상 시프트막을 들 수 있다. 또한, 박막(2)이 하프톤 위상 시프트막의 경우에 있어서, 박막(2)의 노광광에 대한 투과율은 30% 이하이면 바람직하다. 또한, 박막(2)이 하프톤 위상 시프트막의 경우에 있어서, 노광광이 그 박막(2)을 투과함으로써 생기는 위상차는, 160도 내지 200도의 범위이면 바람직하고, 170도 내지 190도의 범위이면 보다 바람직하다.

[0089] 본 발명에 있어서, 상기 박막(2)이 바이너리 마스크의 차광막인 경우, 그 막 두께는, 65nm 이하인 것이 바람직하고, 55nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 박막(2)이 하프톤 위상 시프트 마스크의 하프톤 위상 시프트막인 경우, 그 막 두께는, 75nm 이하인 것이 바람직하고, 70nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 박막(2)이 인핸서 마스크의 반투과막인 경우, 그 막 두께는, 40nm 이하인 것이 바람직하고, 30nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0090] 본 발명에 있어서, 상기 박막(2)은, 구성 4 및 구성 12에 도시하는 바와 같은, 상기 투과율의 면 내 분포가 0.6 %의 범위 내인 것이 바람직하다. 예를 들어, 투과율의 목표값에 대해 면 내 각 부분의 투과율이, +0.6%의 범위 내인 경우, -0.6%의 범위 내인 경우, 투과율의 목표값에 대해 면 내 각 부분의 투과율 최대값 및 최소값이 $\pm 0.3\%$ 의 범위 내에 있는 경우이면, 상기 투과율의 면 내 분포는 0.6%의 범위 내가 된다. 상기 박막(2)은, 투과율의 목표값에 대해 면 내 각 부분의 투과율(투과율의 최대값 및 최소값)이 $\pm 0.3\%$ 의 범위 내에 있는 것이 더욱 바람직하다.

[0091] 본 발명에 있어서, 상기 박막(2)은, 구성 5 및 구성 13에 도시하는 바와 같은, 상기 위상차의 면 내 분포가 4도의 범위 내인 것이 바람직하다. 예를 들어, 위상차의 목표값에 대해 면 내 각 부분의 위상차가, +4도의 범위 내인 경우, -4도의 범위 내인 경우, 위상차의 목표값에 대해 면 내 각 부분의 위상차 최대값 및 최소값이 ± 2 도의 범위 내에 있는 경우이면, 상기 위상차의 면 내 분포는 4도의 범위 내가 된다. 상기 박막(2)은, 위상차의

목표값에 대해 면 내 각 부분의 위상차(위상차의 최대값 및 최소값)가 ±2도의 범위 내에 있는 것이 더욱 바람직하다.

[0092] 본 발명의 전사용 마스크는, 구성 14에 도시하는 바와 같이, 구성 1 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 마스크 블랭크(3)의 상기 박막(2)에 전사 패턴이 형성되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0093] 본 발명의 전사용 마스크의 제조 방법은, 구성 15에 도시하는 바와 같이, 구성 6 내지 13 중 어느 한 항에 기재된 마스크 블랭크 제조 방법으로 제조된 마스크 블랭크(3)의 상기 박막(2)에 전사 패턴을 형성하는 패턴 형성 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0094] 본 발명에 있어서, 마스크 블랭크(3)로부터 전사용 마스크를 제작할 때에, 마스크 블랭크(3)의 박막(2) 상에 형성되는 레지스트는, 화학 증폭형 레지스트인 것이 바람직하다. 고정밀도의 가공에 적합하기 때문이다. 또한, 레지스트는 전자선 묘화용의 레지스트인 것이 바람직하다. 고정밀도의 가공에 적합하기 때문이다.

[0095] 본 발명은, 전자선 묘화에 의해 레지스트 패턴을 형성하는 전자선 묘화용의 마스크 블랭크에 적용한다.

[0096] 본 발명에 있어서, 투광성 기판(1)은, 사용하는 노광 파장에 대해 투명성을 갖는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 본 발명에서는, 투광성 기판(1)으로서, 석영 기판, 그 밖의 각종 유리 기판(예를 들어, CaF_2 기판, 소다 석회 유리, 무알칼리 유리 기판, 알루미노실리케이트 유리 등)을 사용할 수 있지만, 이 중에서도 석영 기판은 ArF 액시미 레이저의 파장 영역에서 투명성이 높으므로, 본 발명에는 특히 적합하다.

[0097] 본 발명에 있어서, 전사용 마스크에는, 위상 시프트 마스크, 위상 시프트 효과를 사용하지 않는 바이너리 마스크가 포함된다. 전사용 마스크에는, 레티클이 포함된다. 위상 시프트 마스크에는, 하프톤형(트라이톤형) 등의 위상 시프트 마스크, 인핸서 마스크가 포함된다.

[0098] 본 발명에 있어서는, 상기 반투파막 및 그 패턴 외에, 다른 박막 및 그 패턴을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 반투파막 위 또는 아래에 차광막을 갖는 형태의 경우에는, 상기 반투파막의 재료가 전이 금속 실리사이드를 포함하므로, 차광막의 재료는, 상기 반투파막에 대해 에칭 선택성을 갖는(에칭 내성을 갖는) 크롬이나, 크롬에 산소, 질소, 탄소 등의 원소를 첨가한 크롬 화합물로 구성할 수 있다. 이에 의해, 광반투파막 패턴 위 또는 아래에 차광막 패턴을 형성할 수 있다. 이 크롬을 함유하는 재료로서는, 크롬 단체(Cr) 외에, 크롬(Cr)에 질소(N), 산소(O), 탄소(C), 수소(H), 헬륨(He) 등의 원소를 1 이상 함유하는 재료가 포함된다. 예를 들어, Cr, CrN , CrO , CrNO , CrNC , CrCON 등이나, 이들에 추가하여 수소(H), 헬륨(He)을 각각 함유하는 재료가 포함된다.

[0099] 본 발명에 있어서, 전이 금속과 규소를 포함하는 박막(2)의 드라이 에칭에는, 예를 들어 SF_6 , CF_4 , C_2F_6 , CHF_3 등의 불소계 가스, 이들과 He , H_2 , N_2 , Ar , C_2H_4 , O_2 등의 혼합 가스를 사용할 수 있다. 또한, 크롬계 박막의 드라이 에칭에는, 염소계 가스와 산소 가스를 포함하는 혼합 가스로 이루어지는 드라이 에칭 가스를 사용할 수 있다. 드라이 에칭에 사용하는 염소계 가스로서는, 예를 들어 Cl_2 , SiCl_4 , HCl , CCl_4 , CHCl_3 등을 들 수 있다.

[0100] 한편, 본 발명의 마스크 블랭크(3)에서는, 투광성 기판(1) 상에 설치되는 전사 패턴 형성용의 박막(2)은, 전이 금속과 규소를 함유하고, 산소 또는 질소 중 적어도 어느 하나를 더 함유하는 재료로 형성된다. 그러나, 규소와 질소로 이루어지는 재료 또는 규소와 질소로 이루어지는 재료에 반금속 원소, 비금속 원소 및 희가스로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료를, 본 발명의 패턴 형성용의 박막(2)을 형성하는 재료에 사용한 경우에 있어서도, 본 발명의 패턴 형성용의 박막(2)의 구성을 적용할 수 있어, 마찬가지의 효과를 얻을 수 있다.

[0101] 구체적인 구성으로서는, 투광성 기판(1)의 주표면 상에, 전사 패턴 형성용의 박막(2)을 구비한 마스크 블랭크(3)이며, 상기 박막(2)은 규소와 질소로 이루어지는 재료 또는 규소와 질소로 이루어지는 재료에 반금속 원소, 비금속 원소 및 희가스로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료로 이루어지고, 상기 박막(2)은, 그 표층에 상기 표층을 제외한 영역(21)의 박막보다도 산소 함유량이 많은 산화층(22)을 갖고, 상기 박막(2)은, 주표면 층에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두껍게 형성되어 있고, 상기 산화층(22)은, 주표면층에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두껍게 형성되어 있는 마스크 블랭크(3)이다.

[0102] 규소와 질소로 이루어지는 재료 등을 적용한 전사 패턴 형성용의 박막의 경우라도, 굴절률과 소쇠 계수가 높은 원소인 전이 금속을 함유하고 있는 본 발명의 전사 패턴 형성용의 박막(2) 정도는 아니지만, 가열 냉각 처리에 의해 박막의 표층에 형성되는 산화층의 막 두께 분포가 균일하지 않음으로써, 박막 전체에서의 투과율 분포나 위상 시프트량의 분포의 균일성이 저하되는 것이 생긴다. 따라서, 규소와 질소로 이루어지는 재료 등을 적용한 전사 패턴 형성용의 박막의 경우라도, 박막(2)과 산화층(22)의 각 두께를 본 발명에 규정하는 구성으로 함으로

써, 박막 전체에서의 투과율 분포나 위상 시프트량의 분포의 균일성을 높일 수 있다.

[0103] 마찬가지로, 본 발명의 마스크 블랭크 제조 방법에 있어서도, 박막 형성 공정을, 규소 타깃 또는 규소에 반금속 원소 및 비금속 원소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료로 이루어지는 타깃을 사용하고, 질소계 가스와 희가스를 포함하는 스퍼터링 가스 중에서의 스퍼터링법에 의해, 박막(2)을 형성하는 공정에 대신한 경우에서도, 본 발명의 마스크 블랭크 제조 방법으로 얻어지는 효과와 마찬가지의 효과를 얻을 수 있다.

[0104] 구체적인 구성으로서는, 투광성 기판(1)의 주표면 상에, 전사 패턴 형성용의 박막(2)을 구비한 마스크 블랭크(3)의 제조 방법이며, 상기 투광성 기판(1)의 주표면 상에, 규소 타깃 또는 규소에 반금속 원소 및 비금속 원소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료로 이루어지는 타깃을 사용하고, 질소계 가스와 희가스를 포함하는 스퍼터링 가스 중에서 스퍼터링법에 의해 상기 박막(2)을 형성하는 박막 형성 공정과, 상기 박막 형성 공정에서 형성한 상기 박막(2)에 대해, 산소를 함유하는 기체 중에서 가열 처리 및 강제 냉각 처리를 행하는 가열 냉각 처리 공정을 갖고, 상기 박막 형성 공정은, 상기 박막(2)을 주표면측에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두꺼워지도록 형성하는 공정이며, 상기 가열 냉각 처리 공정은, 상기 박막(2)의 표층에 그 표층을 제외한 영역(21)의 박막(2)보다도 산소 함유량이 많은 산화층(22)을 형성하는 공정이며, 또한 상기 산화층(22)을 주표면측에 있어서의 외주부의 두께보다도 중앙부의 두께가 두꺼워지도록 형성하는 공정인 마스크 블랭크의 제조 방법이다.

[0105] 상기 박막(2)에 함유하는 반금속 원소는, 특별히 한정되지 않는다. 반금속 원소 중에서도, 봉소, 게르마늄, 안티몬 및 텔루륨으로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유시키도록 하면, 스퍼터링 타깃으로서 사용하는 규소에 이 반금속 원소를 함유시킬 수 있어, 타깃의 도전성을 높이는 것을 기대할 수 있으므로, 바람직하다. 이 마스크 블랭크의 제조 방법에 있어서의 박막 형성 공정에서는, 어떠한 스퍼터링법도 적용할 수 있다. 타깃의 도전성이, 전이 금속을 함유시킨 박막의 경우에 비해 낮은 점에서, RF 스퍼터법이나 이온 범 스퍼터법을 적용하면 보다 바람직하다.

[0106] 상기 박막(2)에는, 어떠한 비금속 원소를 함유시켜도 좋다. 비금속 원소 중에서도, 탄소, 불소 및 수소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유시키면 바람직하다. 상기 박막 형성 공정에서 사용하는 질소계 가스는, 질소를 함유하는 가스이면 어떠한 가스도 적용 가능하다. 산화층(22)이 형성되기 전의 상기 박막(2)은 산소 함유량을 낮게 억제하는 것이 바람직하므로, 산소를 함유하지 않은 질소계 가스를 적용하는 것이 바람직하고, 질소 가스를 적용하면 보다 바람직하다. 상기 박막 형성 공정에서 사용하는 희가스는, 어떠한 희가스도 적용 가능하지만, 성막 레이트를 고려하면, 아르곤, 크립톤, 크세논을 적용하는 것이 바람직하다. 또한, 형성되는 박막(2)의 응력을 완화하는 것을 고려하면, 원자량이 작은 헬륨, 네온을 적용하고, 박막(2)에 적극적으로 도입시키는 것이 바람직하다.

[0107] 또한, 전이 금속을 함유하지 않은 재료로 형성되어 있는 박막을 갖는 상기한 마스크 블랭크나 그 마스크 블랭크의 제조 방법에 관한 그 밖의 구성에 대해서는, 본 발명의 마스크 블랭크(3)나 본 발명의 마스크 블랭크(3)의 제조 방법의 경우와 마찬가지이다. 또한, 전이 금속을 함유하지 않은 재료로 형성되어 있는 박막을 갖는 상기한 마스크 블랭크를 사용해서 제작되는 전사용 마스크나 그 전사용 마스크의 제조 방법에 대해서도, 본 발명의 전사용 마스크나 본 발명의 전사용 마스크의 제조 방법과 마찬가지이다.

[0108] <실시예>

[0109] 이하, 실시예에 기초하여, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.

[0110] (제1 실시예)

[0111] 투광성 기판(1)으로서, 주표면이 약 152mm×약 152mm의 사각형이며, 두께가 약 6.25mm의 합성 석영 유리 기판을 사용하고, 그 투광성 기판(1) 상에, 몰리브덴, 실리콘 및 질소로 이루어지는 반투파막(박막)(2)을 성막했다. 반투파막(2)의 성막에는, 도 2에 도시하는, 소위 경사입사 스퍼터 방식 또한 매엽 처리 방식의 DC 스퍼터링 장치를 사용했다. 구체적으로는, 몰리브덴(Mo)과 실리콘(Si)의 혼합 타깃(Mo:Si=12at%:88at%)을 사용하고, 아르곤(Ar)과 질소(N₂)와 헬륨(He)의 혼합 가스 분위기(가스 유량비 Ar:N₂:He=8:72:100)에서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 투광성 기판(1) 상에, 몰리브덴, 실리콘 및 질소로 이루어지는 MoSiN막(위상 시프트막)(2)을 형성했다. 이때, 형성되는 반투파막(2)의 평균 막 두께가 69nm이며, 또한 중앙부의 막 두께가 외주부의 막 두께에 비해 18Å 정도 두꺼워지도록, DC 스퍼터링 장치의 성막 조건(T/S 거리, 오프셋 거리, 스퍼터 전압의 여러 조건)을 설정했다. 여기서, 형성되는 박막(2)의 중앙부와 외주부의 경계는, 합성 석영 유리 기판(1)의 중심을 기준으로 한 1번이 132mm의 사각형으로 했다. 또한, 그 경계로부터 내측의 영역을 중앙부로 하고, 그 경계로부터

터 외측의 영역을 외주부로 했다. 또한, 여기서는, 산화층(22) 형성 후에 있어서의 위상 시프트막[마스크 블랭크(3)가 완성되었을 때의 위상 시프트막](2)이, ArF 엑시머 레이저의 파장 193nm의 노광광에 대한 투과율이 6%이며, 또한 위상 시프트량이 177도가 되도록 성막 조건을 설정했다.

[0112] 형성된 MoSiN막(위상 시프트막)(2)에 대해, 박막(2)의 중앙부(투광성 기판의 주표면의 중심)에 대해, 위상 시프트량 측정 장치(레이저택사제 MPM193)에서 ArF 엑시머 레이저의 파장인 파장 193nm의 광에 대한 투과율과 위상 시프트량을 각각 측정한 결과, 투과율이 4.52%, 위상 시프트량이 182.5도이었다. 또한, 위상 시프트막(2)의 중앙부의 막 두께로서, 투광성 기판(1)의 주표면의 중심 막 두께를 X선 반사율법(XRR)에 의해 측정한 결과, 702 Å이었다. 위상 시프트막(2)의 외주부의 평균 막 두께로서, 경계의 사각형에 있어서의 4개의 코너부 균방의 각 외주부의 막 두께를 X선 반사율법(XRR)에 의해 측정하고, 평균값을 산출한 결과, 684 Å이었다. 또한, X선 반사율법의 측정에서는, 리가크사제 GXR300RD를 사용했다.

[0113] 다음에, 마찬가지의 수순으로 5매 작성한 MoSiN막(위상 시프트막)(2)을 성막한 투광성 기판(1)을, 도 3의 종형로(100)의 석영 보드(16)의 각 단의 기판 지지부(16A)에 간격을 두고 세로 쌓기로 적재했다. 여기서, 석영 보드(16)의 최상단과 최하단의 기판 지지부(16A)에는, 위상 시프트막(2)이 성막되어 있지 않은 투광성 기판(더미 기판)을 적재했다. 이것은, 최상단과 최하단은 외란 등의 영향을 받기 쉽고, 산화층(22)의 막 두께를 제어하는 것이 어렵기 때문이다. 박막(2)에의 가열 처리는 히터(가열기)(15)로 가열하기 시작하고 나서부터 가열 냉각실(17) 내의 온도가 450°C에 도달했을 때로부터 1시간 행해졌다. 그리고, 히터(15)로부터의 가열을 정지한 직후로부터, 냉매 유입관(11)으로부터 냉매를 주입하기 시작하고, 가열 냉각실(17) 내를 상온이 될 때까지 강제적으로 냉각함으로써, 박막(2)에의 강제 냉각 처리를 행했다. 이 가열 처리 및 강제 냉각 처리에 의해, MoSiN막(위상 시프트막)의 표층에 산화층(22)을 형성했다.

[0114] 강제 냉각 처리 후의 위상 시프트막(2)을 구비하는 투광성 기판 5매에 대해, 마찬가지로 파장 193nm의 광에 대한 투과율과 위상 시프트량을 측정했다. 박막(2)의 중앙부(투광성 기판의 주표면의 중심)의 측정 결과는, 투과율이 평균 6.16%, 위상 시프트량이 평균 178.1도이었다. 또한, 위상 시프트막의 외주부인 산화층(22)의 형성 전에 막 두께를 측정한 4개소의 외주부에서, 마찬가지로 투과율과 위상 시프트량을 각각 측정하고, 투과율의 평균값과 위상 시프트량의 평균값을 산출했다. 그 결과, 위상 시프트막(2)의 외주부에서의 평균 투과율이 6.07%, 평균 위상 시프트량이 177.3이었다. 또한, 5매의 강제 냉각 처리 후의 위상 시프트막(2)을 구비하는 투광성 기판(1)은, 박막의 중앙부, 외주부 모두, 투과율의 측정값이, 설계 투과율에 6%로부터 ±0.3%의 범위 내에 수용되고 있었다. 동시에, 5매의 마스크 블랭크(3)는 위상 시프트막(2)의 중앙부, 외주부 모두, 위상 시프트량의 측정값이, 설계 위상 시프트량의 177도로부터 ±2도의 범위 내에 수용되고 있었다.

[0115] 또한, 이 강제 냉각 처리 후의 위상 시프트막(2)을 구비하는 투광성 기판(1)에 대해, X선 반사율법(XRR)을 사용해서, 산화층(22)의 막 두께를 측정했다. 그 결과, 위상 시프트막(2)의 중앙부가 외주부보다도 산화층(22)의 막 두께가 두꺼웠다. 또한, 산화층(22)의 외주부와 중앙부의 막 두께의 차는, 평균적으로 15 Å이었다.

[0116] (제1 비교예)

[0117] 제1 실시예와 마찬가지로, 투광성 기판(1) 상에, 몰리브덴, 실리콘 및 질소로 이루어지는 반투파막(박막)(4)을 성막했다. 단, 이 비교예에서는, DC 스퍼터링 장치에서 반투파막을 성막할 때, 막 두께가 주표면측에서 가능한 한 균일하게 되는 성막 조건을 적용했다. 이로 인해, 투광성 기판(1) 상에 형성된 MoSiN막(위상 시프트막)(4)은, 외주부와 중앙부의 막 두께차가 5 Å 정도와, 제1 실시예에 비교하면 대폭 작았다. 마찬가지의 수순으로 제1 비교예의 MoSiN막(위상 시프트막)(4)을 성막한 투광성 기판(1)을 5매 작성했다. 또한 제1 비교예의 위상 시프트막(4)을 갖는 투광성 기판 5매에 대해, 제1 실시예와 동일 조건으로 가열 처리 및 강제 냉각 처리를 행했다. 이 가열 처리 및 강제 냉각 처리를 행한 것에 의해, MoSiN막(위상 시프트막)(4)의 표층에 산화층(42)이 형성되어 있었다.

[0118] 강제 냉각 처리 후의 위상 시프트막(4)을 구비하는 투광성 기판 5매에 대해, 마찬가지로 파장 193nm의 광에 대한 투과율과 위상 시프트량을 측정했다. 박막(4)의 중앙부[투광성 기판(1)의 주표면의 중심]의 측정 결과는, 투과율이 6.44%, 위상 시프트량이 174.3도이었다. 또한, 위상 시프트막(4)의 외주부인 산화층(42)의 형성 전에 막 두께를 측정한 4개소의 외주부에서, 마찬가지로 투과율과 위상 시프트량을 각각 측정하고, 투과율의 평균값과 위상 시프트량의 평균값을 산출했다. 그 결과, 위상 시프트막(4)의 외주부에서의 평균 투과율이 5.72%, 평균 위상 시프트량이 180.1이었다. 또한, 5매의 강제 냉각 처리 후의 위상 시프트막(4)을 구비하는 투광성 기판(1)은, 박막(4)의 중앙부, 외주부 모두, 투과율의 측정값이, 설계 투과율에 6%로부터 ±0.3%의 범위 외로 되어 버렸다. 동시에, 5매의 마스크 블랭크(5)는 위상 시프트막(4)의 중앙부, 외주부 모두, 위상 시프트량의

측정값이, 설계 위상 시프트량의 177도로부터 ±2도가 범위 외로 되어 버렸다.

[0119] (위상 시프트 마스크의 제작)

[0120] 상기 제1 실시예에서 제조한 위상 시프트 마스크 블랭크(3)의 위상 시프트막(2) 상에, 크롬을 함유하는 재료로 이루어지는 차광막을 성막하고, 차광막을 갖는 위상 시프트 마스크 블랭크를 제작했다. 성막한 차광막은 위상 시프트막(2)측으로부터 CrCON막(막 두께 30nm), CrN막(막 두께 4nm), CrOCN막(막 두께 14nm)이 순서대로 적층한 구조로 했다. 이 MoSiN으로 이루어지는 위상 시프트막(2)과 Cr계 재료로 이루어지는 차광막의 적층 구조로, ArF 액시머 레이저의 파장(193nm)에 대한 광학 농도는 3.1이었다.

[0121] 이 제작한 차광막을 갖는 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용해서 하프톤형 위상 시프트 마스크를 제작했다. 구체적으로는, 우선, 마스크 블랭크의 차광막 상에, 레지스트막으로서, 전자선 묘화용 화학 증폭형 포지티브 레지스트막(후지 필름 일렉트로닉스 머티리얼즈사제 PRL009)을 형성했다. 레지스트막의 형성은 스피너(회전 도포 장치)를 사용해서, 회전 도포했다.

[0122] 다음에 상기 마스크 블랭크 상에 형성된 레지스트막에 대해, 전자선 묘화 장치를 사용해서 위상 시프트막에 형성해야 할 전사 패턴의 묘화를 행한 후, 소정의 현상액으로 현상하여 레지스트 패턴을 형성했다.

[0123] 계속해서, 상기 레지스트 패턴을 마스크로서, 차광막의 에칭을 행하여 차광막 패턴을 형성했다. 드라이 에칭 가스로서, Cl₂와 O₂의 혼합 가스를 사용했다.

[0124] 다음에, 상기 레지스트 패턴 또는 차광막 패턴을 마스크로서, 위상 시프트막의 에칭을 행하여 위상 시프트 패턴을 형성했다. 드라이 에칭 가스로서, SF₆과 He의 혼합 가스를 사용했다.

[0125] 다음에, 잔존하는 레지스트 패턴을 제거하고, 전자선 묘화용 화학 증폭형 포지티브 레지스트막(후지 필름 일렉트로닉스 머티리얼즈사제 PRL009)을 회전 도포에 의해, 새롭게 형성했다. 또한, 형성한 레지스트막에 대해, 전자선 묘화 장치를 사용해서 차광막에 형성해야 할 전사 패턴(차광대 등)의 묘화를 행한 후, 소정의 현상액으로 현상하여 레지스트 패턴을 형성했다.

[0126] 다음에, 이 레지스트 패턴을 마스크로서, 차광막의 에칭을 행하여 차광대 등의 패턴을 형성했다. 마지막으로, 잔존하는 레지스트 패턴을 제거하고, 소정의 세정 처리를 실시하여, 위상 시프트 마스크를 얻었다. 이 위상 시프트 마스크는, 위상 시프트 패턴의 투과율 및 위상차의 면 내 균일성을 높고, 높은 정밀도로 노광 전사를 행하는 것이 가능했다.

부호의 설명

[0127] 1 : 투광성 기판

2, 4 : 박막

22, 42 : 산화층

3, 5 : 마스크 블랭크

10 : 석영 튜브

11 : 냉매 유입관

12 : 냉매 유출관

15 : 히터(가열기)

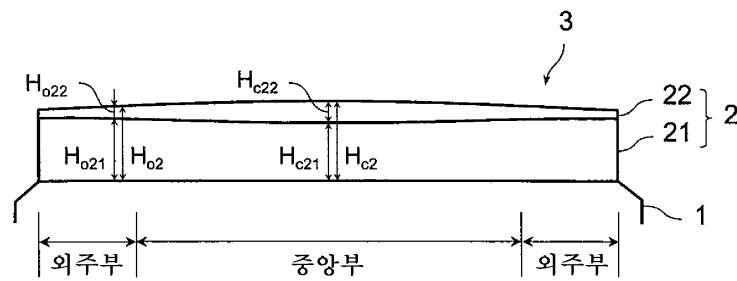
16 : 석영 보드

17 : 가열 냉각실

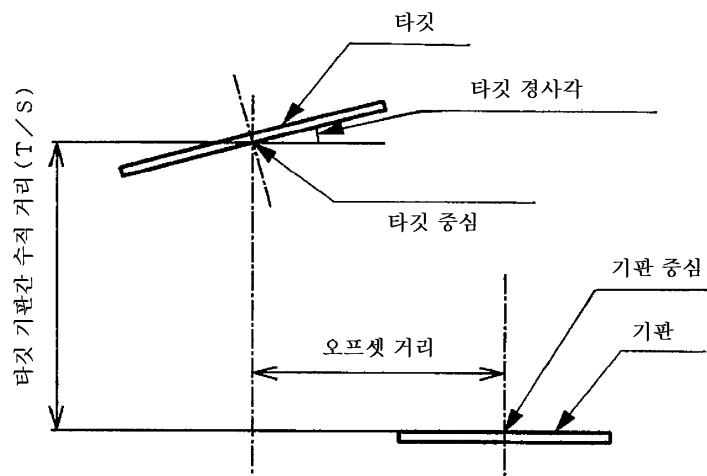
100 : 종형로

도면

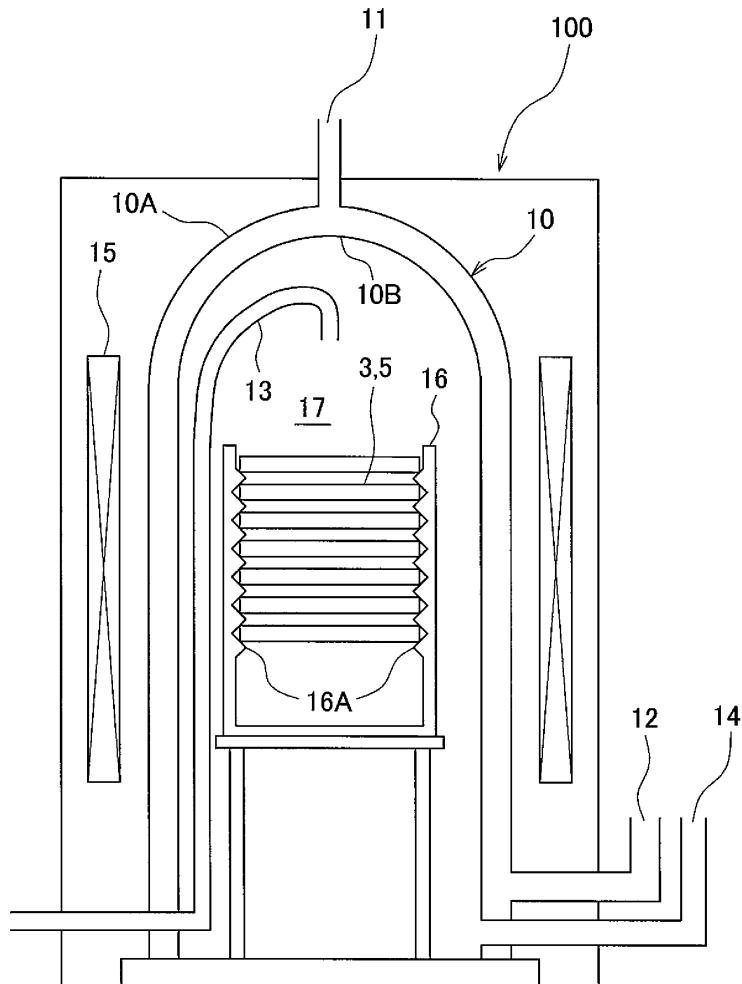
도면1



도면2



도면3



도면4

