



(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 I720752 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：108146856 (22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 26 日

(51)Int. Cl. : **G03F1/32 (2012.01)** **G03F1/54 (2012.01)**

(30)優先權：2015/09/30 日本 2015-193314

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

(72)發明人：野澤順 NOZAWA, OSAMU (JP)；梶原猛伯 KAJIWARA, TAKENORI (JP)；宍戶博明 SHISHIDO, HIROAKI (JP)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

(56)參考文獻：

TW	201327031A	TW	201447473A
TW	201546537A	WO	2009/157506A1

審查人員：吳彥華

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：2 共 42 頁

(54)名稱

空白遮罩、相位移轉遮罩及半導體元件之製造方法

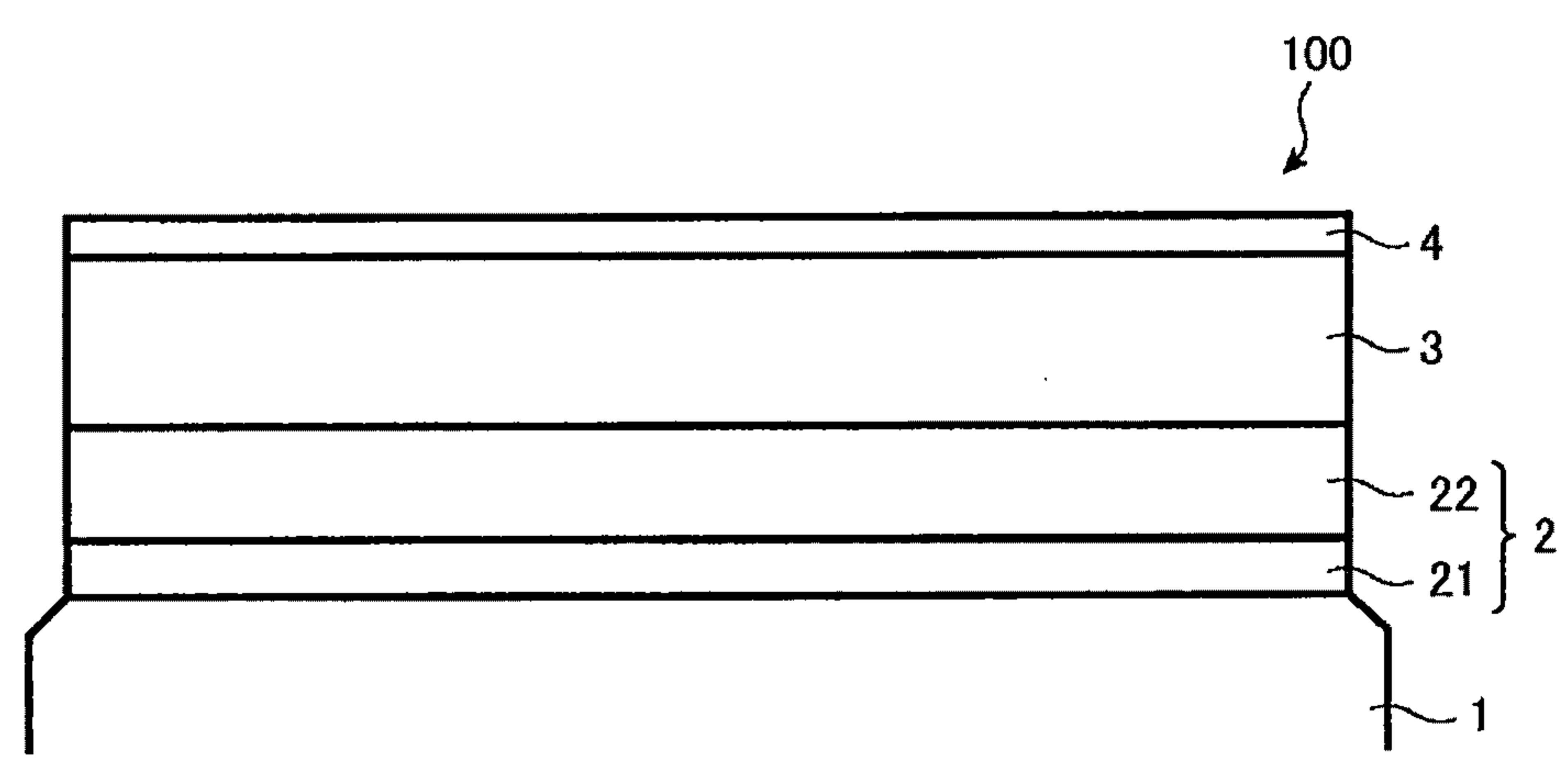
(57)摘要

本發明之課題在於提供一種可抑制鉻遷移之空白遮罩。

空白遮罩具備有於透光性基板上依序積層有相位移轉膜以及遮光膜之構造，相位移轉膜具有 ArF 曝光光線以 2% 以上、30% 以下之穿透率來穿透之機能、以及對該穿透之 ArF 曝光光線產生 150 度以上、200 度以下之相位差之機能，係由含矽且實質不含鉻之材料所形成，包含從透光性基板側積層有下層與上層之構造，下層相較於透光性基板在折射率 n 上較小，上層相較於透光性基板在折射率 n 上較大，下層相較於上層在消光係數 k 上較大，遮光膜包含和相位移轉膜相接之層，和相位移轉膜相接之層係由含鉻材料所構成，相較於上層在折射率 n 上較小，且相較於該上層在消光係數 k 上較大。

指定代表圖：

【圖1】



符號簡單說明：

- 1 . . . 透光性基板
- 2 . . . 相位移轉膜
- 21 . . . 下層
- 22 . . . 上層
- 3 . . . 遮光膜
- 4 . . . 硬遮罩膜
- 100 . . . 空白遮罩

公告本
【發明摘要】

【中文發明名稱】 空白遮罩、相位移轉遮罩及半導體元件之製造方法

【中文】

本發明之課題在於提供一種可抑制鉻遷移之空白遮罩。

空白遮罩具備有於透光性基板上依序積層有相位移轉膜以及遮光膜之構造，相位移轉膜具有 ArF 曝光光線以 2% 以上、30% 以下之穿透率來穿透之機能、以及對該穿透之 ArF 曝光光線產生 150 度以上、200 度以下之相位差之機能，係由含矽且實質不含鉻之材料所形成，包含從透光性基板側積層有下層與上層之構造，下層相較於透光性基板在折射率 n 上較小，上層相較於透光性基板在折射率 n 上較大，下層相較於上層在消光係數 k 上較大，遮光膜包含和相位移轉膜相接之層，和相位移轉膜相接之層係由含鉻材料所構成，相較於上層在折射率 n 上較小，且相較於該上層在消光係數 k 上較大。

【英文】

無

【指定代表圖】 圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

- 1 透光性基板
- 2 相位移轉膜
- 21 下層
- 22 上層
- 3 遮光膜
- 4 硬遮罩膜
- 100 空白遮罩

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 空白遮罩、相位移轉遮罩及半導體元件之製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種空白遮罩及使用該空白遮罩所製造之相位移轉遮罩。此外，本發明係關於一種使用上述相位移轉遮罩之半導體元件之製造方法。

【先前技術】

一般，於半導體元件之製程中係使用光微影法來進行微細圖案之形成。此外，此微細圖案之形成上通常係使用數片被稱為轉印用遮罩的基板。在使得半導體元件之圖案微細化之際，除了轉印用遮罩所形成之遮罩圖案的微細化，在光微影所使用之曝光光線源波長的短波長化也成為必要。做為半導體裝置製造時的曝光光線源，近年來係從 KrF 準分子雷射(波長 248nm)朝 ArF 準分子雷射(波長 193nm)之短波長化邁進。

在轉印用遮罩之種類方面，除了以往之於透光性基板上具備有由鉻系材料所構成之遮光圖案而成的二元遮罩以外，已知尚有半色調型相位移轉遮罩。半色調型相位移轉遮罩之相位移轉膜係廣為使用鉬矽化物(MoSi)系材料。但是，如專利文獻 1 所揭示般，近年來已知 MoSi 系膜對於 ArF 準分子雷射之曝光光線的耐性(所謂的 ArF 耐光性)低。專利文獻 1 中，藉由對形成圖案後之 MoSi 系膜進行電漿處理、UV 照射處理或是加熱處理來於 MoSi 系膜之圖案表面形成鈍態膜，以提高 MoSi 系膜之 ArF 耐光性。

半色調型相位移轉遮罩之情況，常於做為形成相位移轉圖案之區域的轉印圖案形成區域之周邊部設置遮光帶。此外，即使是轉印圖案形成區域內，也有在尺寸相對大的相位移轉圖案上積層尺寸小一圈的遮光圖案。專利文獻 2 中針對半色調型相位移轉遮罩製造用之空白遮罩，係揭示了一種空白遮罩，從基板側具有金屬矽化物系之轉印用遮罩膜(光半穿透膜)、由鉻

系化合物所構成之遮光膜、以及由矽化合物所構成之硬遮罩膜的薄膜構成。

先前技術文獻

專利文獻 1 日本特開 2010-217514 號公報

專利文獻 2 國際公開第 2004/090635 號公報

【發明內容】

如專利文獻 2 所記載般，半色調型相位移轉遮罩一般構成上具備有在透光性基板上依序積層：形成有轉印圖案(相位移轉圖案)之半色調相位移轉膜(以下簡稱為相位移轉膜)、形成有遮光帶等遮光圖案的遮光膜。如此之相位移轉遮罩係使用空白遮罩(具備有在透光性基板上依序積層有相位移轉膜與遮光膜之構造)來製造。使用此空白遮罩來製造相位移轉遮罩之際，必須於相位移轉膜與遮光膜分別形成不同的圖案。因此，相位移轉膜與遮光膜必須分別適用乾式蝕刻特性不同的材料。

相位移轉膜必須擁有 ArF 曝光光線能以既定穿透率來穿透之機能、以及該穿透之 ArF 曝光光線和在空氣中通過相同於該相位移轉膜之厚度的距離之 ArF 曝光光線之間產生既定相位差之機能。含矽材料容易調整為在形成具有此種機能的相位移轉膜上適切的光學特性，尤其過渡金屬矽化物系材料廣泛使用於相位移轉膜之材料。將含矽材料適用於相位移轉膜之情況，於遮光膜之材料上經常適用含鉻材料。此外，當遮光膜為多層膜之情況，有時會在相接於相位移轉膜側的層適用含鉻材料(此層做為蝕刻阻擋膜，有時做為其他機能膜使用)。此乃由於含鉻材料之薄膜與含矽材料之薄膜以乾式蝕刻來圖案化時彼此具有高蝕刻選擇性。

一般而言，相位移轉遮罩安置於曝光裝置之遮罩平台來對半導體基板上之阻劑膜等轉印對象物以曝光轉印來轉印圖案之情況，係從該相位移轉遮罩之透光性基板側照射曝光光線。若為上述般具備有由含矽材料所構成之相位移轉膜與由含鉻材料所構成之遮光膜(也包含相接於相位移轉膜之側的層以含鉻材料所形成之遮光膜之情況)的相位移轉遮罩之情況，當利用曝

光裝置反覆進行曝光轉印時，會新判別出遮光膜中之鉻原子朝形成相位移轉膜之含矽材料中做移動的現象、亦即發生所謂的鉻遷移，而成為問題。

相位移轉遮罩當配置著大尺寸的相位移轉膜之圖案的情況，有時會於該圖案上設置尺寸小一圈的遮光膜之圖案。如此之情況因鉻遷移的發生所造成的影響變得特別大。當將相位移轉遮罩安置於曝光裝置之遮罩平台來照射 ArF 曝光光線時，若遮光膜中之鉻原子受到激發造成許多鉻原子侵入相位移轉膜之圖案內，則相位移轉膜之穿透率會降低。半色調型相位移轉膜之情況，穿透率之降低涉及到在穿透該相位移轉圖案之曝光光線與穿透透光部之曝光光線之間所產生之相位移轉效果會降低，故成為問題。此外，侵入相位移轉膜內的鉻原子有時會析出於相位移轉膜之圖案的側壁，而對穿透相位移轉遮罩之曝光光線的圖案像造成不良影響。再者，進入相位移轉膜內之鉻原子也會在透光部之透光性基板表面析出，而成為透光部出現混濁(透光部之穿透率降低)的原因。

是以，本發明係用以解決以往之課題。亦即，目的在於提供一種空白遮罩，即便係於透光性基板上依序積層有相位移轉膜以及遮光膜，相位移轉膜係由含矽且實質不含鉻之材料所形成，遮光膜之至少和相位移轉膜相接之層係由含鉻材料所形成，當從該空白遮罩來製造相位移轉遮罩，使用該相位移轉遮罩以曝光裝置進行曝光轉印之時，可大幅抑制遮光膜中的鉻元素侵入相位移轉膜內之現象(鉻遷移)的發生。此外，目的在於提供一種使用此空白遮罩所製造之相位移轉遮罩。此外，本發明之目的在於提供一種使用如此之相位移轉遮罩之半導體元件之製造方法。

【課題解決手段】

為了達成前述課題，本發明具有以下構成。

(構成 1)

一種空白遮罩，具備有於透光性基板上依序積層有相位移轉膜以及遮光膜之構造；

該相位移轉膜具有：使得 ArF 準分子雷射之曝光光線以 2% 以上、30% 以下之穿透率來穿透之機能；以及，使得通過該相位移轉膜之該曝光光線

與通過和該相位移轉膜之厚度為相同距離之空氣中的該曝光光線之間產生 150 度以上、200 度以下之相位差之機能；

該相位移轉膜係由含矽且實質不含鉻之材料所形成，包含從該透光性基板側起積層有下層與上層之構造；

該下層相較於該透光性基板在該曝光光線之波長下的折射率 n 小；

該上層相較於該透光性基板在該曝光光線之波長下的折射率 n 大；

該下層相較於該上層在該曝光光線之波長下的消光係數 k 大；

該遮光膜包含和該相位移轉膜相接之層；

該和相位移轉膜相接之層係由含鉻材料所構成，相較於該上層在該曝光光線之波長下的折射率 n 小，且相較於該上層在該曝光光線之波長下的消光係數 k 大。

(構成 2)

如構成 1 記載之空白遮罩，其中該上層相較於該下層在厚度上較厚。

(構成 3)

如構成 1 或 2 記載之空白遮罩，其中該下層之厚度未達 10nm。

(構成 4)

如構成 1 至 3 中任一記載之空白遮罩，其中該下層之折射率 n 為 1.5 以下。

(構成 5)

如構成 1 至 4 中任一記載之空白遮罩，其中該上層之折射率 n 係大於 2.0。

(構成 6)

如構成 1 至 5 中任一記載之空白遮罩，其中和該相位移轉膜相接之層之折射率 n 為 2.0 以下。

(構成 7)

如構成 1 至 6 中任一記載之空白遮罩，其中該下層之消光係數 k 為 2.0 以上。

(構成 8)

如構成 1 至 7 中任一記載之空白遮罩，其中該上層之消光係數 k 為 0.8 以下。

(構成 9)

如構成 1 至 8 中任一記載之空白遮罩，其中和該相位移轉膜相接之層之消光係數 k 為 1.0 以上。

(構成 10)

如構成 1 至 9 中任一記載之空白遮罩，其中該下層係和該透光性基板之表面相接而形成。

(構成 11)

如構成 1 至 10 中任一記載之空白遮罩，其中該上層在表層具有氧含有量較該表層以外部分之上層來得多的層。

(構成 12)

如構成 1 至 11 中任一記載之空白遮罩，其中對於從該透光性基板側所入射之該曝光光線的內面反射率為 30% 以上。

(構成 13)

一種相位移轉遮罩，具備有於透光性基板上依序積層有形成了轉印圖案之相位移轉膜以及形成了遮光圖案之遮光膜的構造；

該相位移轉膜具有：使得 ArF 準分子雷射之曝光光線以 2% 以上、30% 以下之穿透率來穿透之機能；以及，使得通過該相位移轉膜之該曝光光線與通過和該相位移轉膜之厚度為相同距離之空氣中的該曝光光線之間產生 150 度以上、200 度以下之相位差之機能；

該相位移轉膜係由含矽且實質不含鉻之材料所形成，包含從該透光性基板側起積層有下層與上層之構造；

該下層相較於該透光性基板在該曝光光線之波長下的折射率 n 小；

該上層相較於該透光性基板在該曝光光線之波長下的折射率 n 大；

該下層相較於該上層在該曝光光線之波長下的消光係數 k 大；

該遮光膜包含和該相位移轉膜相接之層；

該和相位移轉膜相接之層係由含鉻材料所構成，相較於該上層在該曝光光線之波長下的折射率 n 小，且相較於該上層在該曝光光線之波長下的消光係數 k 大。

(構成 14)

如構成 13 記載之相位移轉遮罩，其中該上層相較於該下層在厚度上較厚。

(構成 15)

如構成 13 或 14 記載之相位移轉遮罩，其中該下層之厚度未達 10nm。

(構成 16)

如構成 13 至 15 中任一記載之相位移轉遮罩，其中該下層之折射率 n 為 1.5 以下。

(構成 17)

如構成 13 至 16 中任一記載之相位移轉遮罩，其中該上層之折射率 n 係大於 2.0。

(構成 18)

如構成 13 至 17 中任一記載之相位移轉遮罩，其中和該相位移轉膜相接之層之折射率 n 為 2.0 以下。

(構成 19)

如構成 13 至 18 中任一記載之相位移轉遮罩，其中該下層之消光係數 k 為 2.0 以上。

(構成 20)

如構成 13 至 19 中任一記載之相位移轉遮罩，其中該上層之消光係數 k 為 0.8 以下。

(構成 21)

如構成 13 至 20 中任一記載之相位移轉遮罩，其中和該相位移轉膜相接之層之消光係數 k 為 1.0 以上。

(構成 22)

如構成 13 至 21 中任一記載之相位移轉遮罩，其中該下層係和該透光性基板之表面相接而形成。

(構成 23)

如構成 13 至 22 中任一記載之相位移轉遮罩，其中該上層在表層具有氧含有量較該表層以外部分之上層來得多的層。

(構成 24)

如構成 13 至 23 中任一記載之相位移轉遮罩，其中對於從該透光性基板側所入射之該曝光光線的內面反射率為 30%以上。

(構成 25)

一種半導體元件之製造方法，係具備下述製程：使用如構成 13 至 24 中任一記載之相位移轉遮罩，於半導體基板上之阻劑膜曝光轉印出轉印圖案。

本發明之空白遮罩即便係於透光性基板上依序積層有相位移轉膜以及遮光膜，相位移轉膜係由含矽且實質不含鉻之材料所形成，遮光膜之至少和相位移轉膜相接之層係由含鉻材料所形成，當從該空白遮罩來製造相位移轉遮罩，使用該相位移轉遮罩以曝光裝置進行曝光轉印之時，可大幅抑制遮光膜中的鉻元素侵入相位移轉膜內之現象(鉻遷移)的發生。

【圖式簡單說明】

圖 1 係顯示本發明之實施形態之空白遮罩構成之截面圖。

圖 2 係顯示本發明之實施形態之相位移轉遮罩之製程的截面示意圖。

【實施方式】

以下，針對本發明之實施形態來說明。本發明者針對在透光性基板上積層有由含矽材料所構成之相位移轉膜與由含鉻材料所構成之遮光膜而成的相位移轉遮罩，就抑制發生遮光膜中的鉻原子移動至形成相位移轉膜之含矽材料中的現象(鉻遷移)的手段進行了努力研究。本發明者查明係起因於 ArF 曝光光線造成相位移轉膜中之矽與遮光膜中之鉻分別被光激發而發生了鉻遷移。

入射於相位移轉遮罩之透光性基板內部的 ArF 曝光光線會在基板之主表面與相位移轉膜之圖案的界面出現部分性反射，但 ArF 曝光光線的大部

分係入射於相位移轉膜內。相位移轉膜必須具有讓 ArF 曝光光線以既定穿透率來穿透之機能。因此，相位移轉膜具有將入射於內部之 ArF 曝光光線的大部分加以吸收之光學特性。構成吸收 ArF 曝光光線能量的相位移轉膜之矽、過渡金屬之各原子係藉由吸收能量而被光激發。

於相位移轉遮罩當中的相位移轉膜之圖案上積層著遮光膜圖案的區域，穿透了相位移轉膜之 ArF 曝光光線在相位移轉膜與遮光膜之界面會被部分性反射，但剩餘部分會入射於遮光膜之內部。然後，ArF 曝光光線絕大多數在遮光膜之內部被吸收，從遮光膜出射之 ArF 曝光光線甚少(相對於入射相位移轉膜之前的 ArF 曝光光線之光量會衰減為例如 0.01%之光量)。此時，於遮光膜之內部，鉻原子係吸收 ArF 曝光光線之能量而產生光激發。

在遮光膜之鉻原子受到光激發、且相位移轉膜之構成元素也受到光激發之狀態下，於遮光膜之內部呈光激發之鉻原子會變得容易侵入相位移轉膜之內部。如上述般，以往之相位移轉膜係採行將 ArF 曝光光線以相位移轉膜之內部做吸收來控制穿透率的設計思想，遮光膜也採行同樣的設計思想。以往之相位移轉膜與遮光膜之設計思想，當照射 ArF 曝光光線時難以避免發生構成該膜之全部的原子當中受到光激發之原子的比率變高，而難以抑制鉻遷移之發生。

本發明者為了使得相位移轉膜對於 ArF 曝光光線之穿透率成為既定值，而想到了使得透光性基板與相位移轉膜之界面的反射率(內面反射率)較以往之相位移轉膜來得高，藉此應可降低構成相位移轉膜之全部矽原子當中受到 ArF 曝光光線而被光激發之矽原子的比率。在 ArF 曝光光線從透光性基板側入射於相位移轉膜時，藉由使得在透光性基板與相位移轉膜之界面所反射之 ArF 曝光光線的光量高於以往，可降低入射於相位移轉膜內部的曝光光線之光量。藉此，即使在相位移轉膜內被吸收之 ArF 曝光光線之光量少於以往，仍可使得從相位移轉膜出射之 ArF 曝光光線之光量和以往之相位移轉膜成為同等。其結果，發現矽原子於相位移轉膜之內部不易被光激發，可抑制從遮光膜侵入受到光激發之鉻原子。

進而，本發明者為了確保遮光膜對 ArF 曝光光線之遮光性能，而想到若使得在相位移轉膜與遮光膜之界面的反射率(內面反射率)高於以往之情

況，則應可降低構成遮光膜之全部鉻原子當中被 ArF 曝光光線所光激發之鉻原子的比率。若使得在相位移轉膜與遮光膜之界面受到反射之 ArF 曝光光線之光量高於以往，則可降低入射於遮光膜內部的曝光光線之光量。藉此，即便在遮光膜內被吸收之 ArF 曝光光線之光量少於以往，仍可得到和以往之遮光膜為同等的遮光性能。其結果，發現鉻原子於遮光膜之內部變得不易被光激發，可抑制鉻原子侵入相位移轉膜之內部。

是以，首先檢討相較於以往之相位移轉膜可提高在與透光性基板之界面的反射率。為了提高在透光性基板上所設相位移轉膜之內面反射率，相位移轉膜之至少相接於透光性基板之層將必須以 ArF 曝光光線之波長下的消光係數 k (以下簡稱為消光係數 k) 為大的材料所形成。單層構造之相位移轉膜基於滿足其所需光學特性與膜厚之必要性，一般係以 ArF 曝光光線之波長下的折射率 n (以下簡稱為折射率 n) 大、且消光係數 k 小的材料所形成。此處，可思考對於形成相位移轉膜之材料的組成進行調整來大幅提高消光係數 k 以提高相位移轉膜之內面反射率。若進行此調整，由於該相位移轉膜不復滿足既定範圍之穿透率條件，而必須大幅薄化此相位移轉膜之厚度。但是，一旦薄化相位移轉膜之厚度，該相位移轉膜將不復滿足既定範圍之相位差條件。由於增大形成相位移轉膜之材料的折射率 n 有其極限，故難以單層之相位移轉膜來提高內面反射率。

是以，基於使得相位移轉膜成為包含下層與上層之積層構造、以此積層構造之全體來提高內面反射率之設計思想進行了進一步的檢討。相位移轉膜中位於離開透光性基板之側的上層和以往之單層相位移轉膜之情況同樣地係適用了折射率 n 大、消光係數 k 小的材料。另一方面，相位移轉膜中位於透光性基板側之下層相較於以往之相位移轉膜之情況係適用了消光係數 k 大的材料。如此之下層由於在降低相位移轉膜之穿透率的方向上發揮機能，故下層之厚度必須變薄。若下層之厚度變薄，由於穿透下層之曝光光線之光量增加，故內面反射率下降。是以，為了進而提高內面反射率，係使得下層之折射率 n 小於透光性基板之折射率 n 。藉此，發現下層與上層之間的折射率 n 之差變大，曝光光線於下層與上層之界面之反射光量增大，可提高相位移轉膜之內面反射率。

其次，針對提高在相位移轉膜與遮光膜之界面處對於 ArF 曝光光線之反射率進行了檢討。提高此反射率之一般方法係使得遮光膜和相位移轉膜之上層相接的層以具有較相位移轉膜之上層來得大之折射率 n 的材料來形成。為了成為具有較相位移轉膜之上層來得大之折射率 n 的材料，必須更多含有氮。但是，由於氮含有量多的材料有消光係數 k 變小之傾向，故做為形成遮光膜之層非所喜好者。考慮此點，遮光膜之和相位移轉膜之上層相接之層乃以消光係數 k 大於相位移轉膜、折射率 n 小的材料所形成。藉此，可提高在相位移轉膜之上層與遮光膜之間的界面處之對 ArF 曝光光線的反射率，且即使為膜厚薄的遮光膜也可確保充分的遮光性能。藉由以上之相位移轉膜與遮光膜之構成，達成了可解決前述技術課題之結論。

亦即，本發明係一種空白遮罩，具備有於透光性基板上依序積層有相位移轉膜以及遮光膜之構造，進而具有以下特徵。相位移轉膜具有下述機能：使得 ArF 準分子雷射之曝光光線以 2% 以上、30% 以下之穿透率來穿透之機能；使得穿透相位移轉膜之曝光光線與通過和前述相位移轉膜之厚度為相同距離之空氣中的曝光光線之間產生 150 度以上、200 度以下(更佳為 150 度以上、180 度以下)之相位差的機能。進而，該相位移轉膜係以含矽而實質不含鉻的材料所形成，包含從透光性基板側積層有下層與上層之構造。相位移轉膜之下層相較於透光性基板在曝光光線之波長下的折射率 n 小。相位移轉膜之上層相較於透光性基板在曝光光線之波長下的折射率 n 大。相位移轉膜之下層相較於上層在所述曝光光線之波長下的消光係數 k 大。遮光膜包含和相位移轉膜相接之層。再者，該和相位移轉膜相接之層係由含鉻材料所構成，相較於上層在曝光光線之波長下的折射率 n 小、且相較於上層在曝光光線之波長下的消光係數 k 大。

圖 1 係顯示本發明之實施形態相關之空白遮罩 100 之構成的截面圖。圖 1 所示本發明之空白遮罩 100 具有：於透光性基板 1 上依序積層有相位移轉膜 2、遮光膜 3 以及硬遮罩膜 4 的構造。

透光性基板 1 除了合成石英玻璃以外也能以石英玻璃、鋁矽酸鹽玻璃、鹼石灰玻璃、低熱膨脹玻璃($\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 玻璃等)等來形成。此等當中，合成石英玻璃對 ArF 準分子雷射光之穿透率高，做為形成空白遮罩 100 之透光

性基板 1 的材料尤佳。形成透光性基板 1 之材料在 ArF 曝光光線之波長(約 193nm)下的折射率 n 以 1.50 以上、1.60 以下為佳，以 1.52 以上、1.59 以下為更佳，以 1.54 以上、1.58 以下為特佳。

相位移轉膜 2 對於 ArF 曝光光線之穿透率需要在 2% 以上。為了在穿透相位移轉膜 2 之內部的曝光光線與穿透空氣中的曝光光線之間產生充分的相位移轉效果，對曝光光線之穿透率至少必須為 2%。相位移轉膜 2 對曝光光線之穿透率以 3% 以上為佳，以 4% 以上為更佳。另一方面，伴隨著相位移轉膜 2 對曝光光線之穿透率變高，要提高內面反射率變得困難。因此，相位移轉膜 2 對曝光光線之穿透率以 30% 以下為佳，以 20% 以下為更佳，以 10% 以下為特佳。

相位移轉膜 2 為了得到適切的相位移轉效果，需要對於穿透相位移轉膜 2 之 ArF 曝光光線與通過了和此相位移轉膜 2 之厚度為相同距離之空氣中的光之間所生之相位差成為 150 度以上、200 度以下之範圍來進行調整。相位移轉膜 2 之前述相位差以 155 度以上為佳，以 160 度以上為更佳。另一方面，相位移轉膜 2 之前述相位差以 190 度以下為佳，以 180 度以下為更佳，以 179 度以下為特佳。此乃為了在相位移轉膜 2 形成圖案時之乾式蝕刻時減低透光性基板 1 因著微小蝕刻所致相位差增加的影響。此外，也是因為近年來曝光裝置對於相位移轉遮罩之 ArF 曝光光線之照射方式係從相對於相位移轉膜 2 之膜面的垂直方向以既定角度傾斜後的方向來入射 ArF 曝光光線者增加之故。

空白遮罩 100 在積層著相位移轉膜 2 與遮光膜 3 之狀態下從透光性基板 1 側照射 ArF 曝光光線時之反射率(內面反射率)以 30% 以上為佳。若內面反射率為 30% 以上，可抑制相位移轉膜 2 中之矽原子的光激發，可抑制遮光膜 3 中之鉻原子的光激發。藉由此抑制效果，可抑制遮光膜 3 中之鉻原子往相位移轉膜 2 中進行移動之現象(鉻遷移)。另一方面，若內面反射率過高，則使用由此空白遮罩 100 所製造出的相位移轉遮罩來對轉印對象物(半導體晶圓上的阻劑膜等)進行曝光轉印時，由於相位移轉遮罩之內面側的反射光對曝光轉印像所造成之影響變大，故非所喜好者。基於此觀點，內面反射率以 45% 以下為佳，以 40% 以下為更佳。

相位移轉膜 2 具有從透光性基板 1 側積層了下層 21 與上層 22 之構造。相位移轉膜 2 之全體必須滿足上述穿透率、相位差之各條件，且其與遮光膜 3 之積層構造的內面反射率必須滿足上述條件。為了滿足此等條件，相位移轉膜 2 中之下層 21 之折射率 n 至少需要小於透光性基板 1 之折射率 n 。同時，上層 22 之折射率 n 至少需要大於透光性基板 1 之折射率 n 。進而，下層 21 之消光係數 k 至少需要大於上層 22 之消光係數 k 。此外，上層 22 之厚度以大於下層 21 之厚度為佳。

為使得相位移轉膜 2 之下層 21 與上層 22 滿足上述關係，下層 21 之折射率 n 需要為 1.50 以下。下層 21 之折射率 n 以 1.45 以下為佳，以 1.40 以下為更佳。此外，下層 21 之折射率 n 以 1.00 以上為佳，以 1.10 以上為更佳。下層 21 之消光係數 k 需要為 2.00 以上。下層 21 之消光係數 k 以 2.20 以上為佳，以 2.40 以上為更佳。此外，下層 21 之消光係數 k 以 3.30 以下為佳，以 3.10 以下為更佳。此外，下層 21 之折射率 n 以及消光係數 k 係將下層 21 之全體視為光學上均一的 1 層所導出之數值。

另一方面，為使得相位移轉膜 2 之下層 21 與上層 22 滿足上述關係，上層 22 之折射率 n 需要大於 2.00。上層 22 之折射率 n 以 2.10 以上為佳。此外，上層 22 之折射率 n 以 3.00 以下為佳，以 2.80 以下為更佳。上層 22 之消光係數 k 需要為 0.80 以下。上層 22 之消光係數 k 以 0.60 以下為佳，以 0.50 以下為更佳。此外，上層 22 之消光係數 k 以 0.10 以上為佳，以 0.20 以上為更佳。此外，上層 22 之折射率 n 以及消光係數 k 係將包含後述表層部分的上層 22 之全體視為光學上均一的 1 層所導出之數值。

包含相位移轉膜 2 之薄膜之折射率 n 與消光係數 k 並非完全以該薄膜之組成所決定。該薄膜之膜密度、結晶狀態等也成為左右折射率 n 、消光係數 k 之要素。因此，以反應性濺鍍調整形成薄膜時的諸條件，以該薄膜成為所希望之折射率 n 以及消光係數 k 的方式來進行成膜。為使得下層 21 與上層 22 成為上述折射率 n 與消光係數 k 之範圍，以反應性濺鍍來成膜之際，並不限於調整稀有氣體與反應性氣體(氧氣體、氮氣體等)之混合氣體的比率。尚包含以反應性濺鍍來成膜之際之成膜室內的壓力、對濺鍍靶所施加之電力、靶與透光性基板 1 之間的距離等位置關係等各種層面。此外，此等成

膜條件為成膜裝置所固有者，係以所形成之下層 21 以及上層 22 成為所希望之折射率 n 以及消光係數 k 的方式來適宜調整。

另一方面，相位移轉膜 2 之全體厚度以未達 100nm 為佳。用以製造相位移轉遮罩之空白遮罩希望電磁場(EMF：Electro Magnetics Field)效應相關之偏壓能小。為了降低 EMF 偏壓，將相位移轉遮罩之薄膜圖案之厚度加以薄化為有效。另一方面，也需滿足上述相位移轉膜 2 之下層 21 與上層 22 之厚度關係。尤其若考慮相位移轉膜 2 之全體上對 ArF 曝光光線之穿透率這點，則下層 21 之厚度以未達 10nm 為佳，以 9nm 以下為更佳，以 8nm 以下為特佳。此外，若尤其考慮相位移轉膜 2 之內面反射率這點，則下層 21 之厚度以 3nm 以上為佳，以 4nm 以上為更佳，以 5nm 以上為特佳。

若尤其考慮相位移轉膜 2 之全體上對 ArF 曝光光線之相位差與內面反射率這點，則上層 22 之厚度以下層 21 之厚度的 9 倍以上為佳，以 10 倍以上為更佳。此外，若尤其考慮相位移轉膜 2 之厚度未達 100nm，則上層 22 之厚度以為下層 21 之厚度的 15 倍以下為佳，以 13 倍以下為更佳。上層 22 之厚度以 90nm 以下為佳，以 80nm 以下為更佳。

相位移轉膜 2 之下層 21 與上層 22 皆以含矽且實質不含鉻材料所形成。相位移轉膜 2 進而以含有鉻以外的金屬元素為佳。形成相位移轉膜 2 之材料中所含有之金屬元素以過渡金屬元素為佳。於此情況之過渡金屬元素可舉出鉬(Mo)、鉭(Ta)、鎢(W)、鈦(Ti)、鈦(Hf)、鎳(Ni)、釩(V)、鋯(Zr)、鈦(Ru)、銻(Rh)、鋅(Zn)、鈮(Nb)以及鈀(Pd)當中 1 種以上的金屬元素。此外，形成相位移轉膜 2 之材料中所含有之過渡金屬元素以外的金屬元素可舉出鋁(Al)、銦(In)、錫(Sn)以及鎵(Ga)等。形成相位移轉膜 2 之材料除了前述元素也可含有碳(C)、氫(H)、硼(B)、鍺(Ge)以及銻(Sb)等之元素。此外，形成下層 21 之材料中也可含有氦(He)、氬(Ar)、氪(Kr)以及氙(Xe)等惰性氣體。

相位移轉膜 2 之下層 21 以含有鉻以外之金屬以及矽且實質不含鉻以及氧之材料來形成為佳。此乃由於，下層 21 必須適用消光係數 k 大的材料，對此，若增加材料中之氧含有量則消光係數 k 之降低程度會變得非常地大，而非所喜好者。因此，下層 21 必須為實質不含氧之材料。此處，所謂實質不含氧之材料為材料中之氧含有量為至少 5 原子%以下之材料。形成下層

21 之材料的氧含有量以 3 原子%以下為佳，以藉由 X 射線光電子分光法等來進行組成分析時為檢測下限值以下為更佳。

此外，形成下層 21 之材料中也可含有氮。但是，伴隨增加材料中之氮含有量，該材料之折射率 n 有逐漸增大之傾向。此外，雖不如氧之情況明顯，但伴隨增加材料中之氮含有量，其消光係數 k 有逐漸降低之傾向。形成下層 21 之材料以折射率 n 小、消光係數 k 大之材料為佳。基於此等情形，當下層 21 係以金屬、矽以及氮所構成之材料所形成之情況的氮含有量以 20 原子%以下為佳，以 19 原子%以下為更佳，以 15 原子%以下為特佳。另一方面，於此情況形成下層 21 之材料的氮含有量以 5 原子%以上為佳，以 10 原子%以上為更佳。下層 21 以排除鉻之金屬以及矽所構成之材料、或是排除鉻之金屬、矽以及氮所構成之材料來形成為更佳，以排除鉻之金屬以及矽所構成之材料來形成為更佳。

下層 21 以和透光性基板 1 之表面來相接形成為佳。此乃由於，下層 21 和透光性基板 1 之表面來相接之構成可更為獲得提高因著相位移轉膜 2 之下層 21 與上層 22 之積層構造所產生之上述內面反射率的效果。若對於提高相位移轉膜 2 之內面反射率的效果所造成的影響微小，則也可於透光性基板 1 與相位移轉膜 2 之間設置蝕刻阻擋膜。於此情況，蝕刻阻擋膜之厚度必須為 10nm 以下，以 7nm 以下為佳，以 5nm 以下為更佳。此外，基於有效發揮蝕刻阻擋效果的觀點，蝕刻阻擋膜之厚度必須為 3nm 以上。形成蝕刻阻擋膜之材料的消光係數 k 必須為未達 0.1，以 0.05 以下為佳，以 0.01 以下為更佳。此外，於此情況形成蝕刻阻擋膜之材料的折射率 n 至少必須為 1.9 以下，以 1.7 以下為佳。形成蝕刻阻擋膜之材料的折射率 n 以 1.55 以上為佳。

相位移轉膜 2 之上層 22 以含有排除鉻之金屬、矽、氮以及氧且實質不含鉻以及氧的材料所形成為佳。由於相位移轉膜 2 之下層 21 必須以消光係數 k 大的材料所形成，故上層 22 不僅需含氮且需積極含有氧。若考慮此點，則形成上層 22 之材料的氧含有量以多於 5 原子%為佳，以 10 原子%以上為更佳，以 12 原子%以上為特佳。氧具有伴隨材料中之氧含有量變多則該材料之折射率 n 以及消光係數 k 皆降低之傾向。因此，伴隨上層 22 中之氧含

有量變多，為了確保相位移轉膜 2 之全體對 ArF 曝光光線之既定穿透率以及相位差，所需相位移轉膜 2 之全體厚度會變厚。若考慮此等點，形成上層 22 之材料的氧含有量以 30 原子%以下為佳，以 25 原子%以下為更佳，以 20 原子%以下為特佳。

氮具有伴隨材料中之氮含有量變多則該材料之折射率 n 上升、消光係數 k 下降之傾向。形成上層 22 之材料的氮含有量以 20 原子%以上為佳，以 25 原子%以上為更佳，以 30 原子%以上為特佳。另一方面，形成上層 22 之材料的氮含有量以 50 原子%以下為佳，以 45 原子%以下為更佳，以 40 原子%以下為特佳。

形成上層 22 之材料中金屬含有量〔原子%〕除以金屬與矽之合計含有量〔原子%〕所得比率〔%〕(以下將此比率稱為「 $M/[M+Si]$ 比率」)需要小於下層 21 中 $M/[M+Si]$ 比率。材料中之 $M/[M+Si]$ 比率若在 0~約 34%之範圍，則伴隨 $M/[M+Si]$ 比率變大，折射率 n 以及消光係數 k 均有變大之傾向。上層 22 必須使用具有折射率 n 大、消光係數 k 小之傾向的材料，以適用材料中之 $M/[M+Si]$ 比率小者為佳。對此，下層 21 必須使用具有折射率 n 小、消光係數 k 大之傾向的材料，以適用材料中之 $M/[M+Si]$ 比率某種程度大者為佳。

下層 21 之 $M/[M+Si]$ 比率減去上層 22 之 $M/[M+Si]$ 比率的差以至少 1%以上為佳。另一方面，下層 21 之 $M/[M+Si]$ 比率減去上層 22 之 $M/[M+Si]$ 比率的差以至少 10%以下為佳，以 8%以下為特佳。形成下層 21 之材料中之 $M/[M+Si]$ 比率需要至少 8%以上，以 9%以上為佳，以 10%以上為更佳。此外，形成下層 21 之材料中 $M/[M+Si]$ 比率需要至少 20%以下，以 15%以下為佳，以 12%以下為更佳。

基於減少相位移轉膜 2 之穿透率以及相位移轉量之變動的觀點，則不僅使上層 22 中事先含有氧、且減少上層 22 中之金屬含有量為佳。但是，若於形成相位移轉膜 2 之上層 22 的材料中不含有助於折射率 n 與消光係數 k 雙方皆變大之金屬元素，會發生相位移轉膜 2 之全體厚度變厚之問題。此外，當上層 22 係以 DC 濺鍍法來成膜之情況，會有起因於金屬矽化物靶之導電性低而導致缺陷增加之問題。若考慮此等點，則上層 22 之 $M/[M+Si]$

比率以 2%以上為佳，以 3%以上為更佳。另一方面，基於減少相位移轉膜 2(上層 22)之穿透率以及相位移轉量之變動的觀點，上層 22 之 $M/[M+Si]$ 比率以 9%以下為佳，以 8%以下為更佳。

形成下層 21 之材料與形成上層 22 之材料皆含有相同金屬元素為佳。上層 22 與下層 21 能以使用了相同蝕刻氣體之乾式蝕刻來被圖案化。因此，上層 22 與下層 21 在相同蝕刻室內受到蝕刻為所希望者。若形成上層 22 與下層 21 之各材料所含有之金屬元素相同，則乾式蝕刻對象從上層 22 變為下層 21 時可降低蝕刻室內的環境變化。

相位移轉膜 2 之下層 21 以及上層 22 雖藉由濺鍍來形成，但也可適用 DC 濺鍍、RF 濺鍍以及離子束濺鍍等任一種濺鍍。若考慮成膜速率，則以適用 DC 濺鍍為佳。當使用導電性低之靶的情況，以適用 RF 濺鍍、離子束濺鍍為佳，若考慮成膜速率，以適用 RF 濺鍍為更佳。

在相位移轉膜 2 之下層 21 與上層 22 分別以濺鍍形成之製程中，下層 21 與上層 22 無法以相同的 1 個靶來形成。此乃由於下層 21 與上層 22 之 $M/[M+Si]$ 比率不同。當下層 21 與上層 22 係以 $M/[M+Si]$ 比率不同的 2 個靶來分別形成之情況，可在相同成膜室來分別形成，也可在不同成膜室來分別形成。此外，下層 21 與上層 22 也可使用矽靶與金屬矽化物靶，藉由改變對各靶所施加之電壓的濺鍍來形成 $M/[M+Si]$ 比率不同的下層 21 與上層 22。此外，當下層 21 與上層 22 係於不同成膜室來形成之情況，各成膜室彼此例如經由其他真空室來連結為佳。於此情況，使得大氣中之透光性基板 1 導入真空室內之際所經由之加載互鎖室來連結於真空室為佳。此外，以在加載互鎖室、真空室以及各成膜室之間設置用以搬送透光性基板 1 之搬送裝置(機械臂)為佳。

上層 22 以表層具有氧含有量多於該表層以外部分之上層 22 的層(以下簡稱為表面氧化層)為所希望者。做為形成上層 22 之表面氧化層的方法可適用各種氧化處理。在此氧化處理方面可舉出例如在含有大氣中等的氧之氣體中所做加熱處理、於含氧氣體中利用閃光燈等所做光照射處理、使得臭氧、氧電漿接觸於上層 22 之表層之處理等。尤其，使用可同時得到降低相位移轉膜 2 之膜應力的作用之加熱處理或是閃光等等所做光照射處理來於

上層 22 形成表面氧化層為佳。上層 22 之表面氧化層的厚度以 1nm 以上為佳，以 1.5nm 以上為更佳。此外，上層 22 之表面氧化層的厚度以 5nm 以下為佳，以 3nm 以下為更佳。此外，上述上層 22 之折射率 n 以及消光係數 k 為包含表面氧化層之上層 22 全體的平均值。由於上層 22 中之表面氧化層的比率相當小，故表面氧化層的存在對於上層 22 全體之折射率 n 以及消光係數 k 所造成的影響小。

另一方面，下層 21 能以由矽所構成之材料、或是由矽所構成之材料中含有選自排除氧之非金屬元素以及半金屬元素中 1 以上的元素之材料來形成。此下層 21 除了矽也可含有任意的半金屬元素。此半金屬元素當中若含有選自硼、鋳、銻以及碲中 1 以上的元素，由於可期待提高做為濺鍍靶使用之矽的導電性故較佳。

下層 21 也可含有氧以外之非金屬元素。此非金屬元素當中以含有選自氮、碳、氟以及氫中 1 以上的元素為佳。此非金屬元素中也含有氦(He)、氬(Ar)、氪(Kr)以及氙(Xe)等稀有氣體。下層 21 並不積極使其含氧(氧含有量以 X 射線光電子分光法等來進行組成分析時以檢測下限值以下為佳)。此乃由於形成下層 21 之材料中含氧所造成的下層 21 之消光係數 k 之降低較其他非金屬元素來得大，會大幅降低相位移轉膜 2 之內面反射率。

下層 21 以由矽以及氮所構成之材料、或是於由矽以及氮所構成之材料中含有選自排除氧之非金屬元素以及半金屬元素中 1 以上元素的材料所形成為佳。此乃由於，含氮之矽系材料相較於不含氮之矽系材料在對 ArF 曝光光線之耐光性變高。此外，為了抑制於下層 21 形成相位移轉圖案時之圖案側壁的氧化。但是，伴隨形成下層 21 之材料中的氮含有量變多，折射率 n 會變大，消光係數 k 會變小。因此，形成下層 21 之材料中的氮含有量以 40 原子%以下為佳，以 36 原子%以下為更佳，以 32 原子%以下為特佳。

上層 22 除了其表層部分，係以由矽以及氮所構成之材料、或是由矽以及氮所構成之材料中含有選自排除氧之非金屬元素以及半金屬元素中 1 以上元素的材料所形成。所謂的上層 22 之表層部分意指上層 22 之和下層 21 側成為相反側的表層部分。以成膜裝置在透光性基板 1 上形成相位移轉膜 2 後，進行膜表面之洗淨處理。此上層 22 之表層部分由於在洗淨處理時係暴

露於洗淨液、潤洗液中，而難以避免會進行無關乎成膜時組成的氧化。此外，即便相位移轉膜 2 暴露於大氣中或是在大氣中進行加熱處理也會造成上層 22 之表層部分的氧化。如上述般，上層 22 以折射率 n 大的材料為佳。由於伴隨材料中之氧含有量增加，折射率 n 有降低之傾向，故屏除表層部分，於成膜時不積極地使得上層 22 含氧(氧含有量以 X 射線光電子分光法等進行組成分析時以檢測下限值以下為佳)。基於上述內容，上層 22 之表層部分乃成為係於形成屏除表層部分之上層 22 的材料中加入了氧之材料所形成。此外，上層 22 之表層部分也能以上述各種氧化處理來形成。

上層 22 除了矽也可含有任意的半金屬元素。此半金屬元素當中若含有選自硼、銻、銻以及碲中 1 以上元素，由於可期待提高做為濺鍍靶使用之矽的導電性故為所喜好者。

上層 22 也可含有氧以外之非金屬元素。此非金屬元素當中以含有選自氮、碳、氟以及氬中 1 以上元素為佳。此非金屬元素中也含有氦(He)、氬(Ar)、氪(Kr)以及氙(Xe)等稀有氣體。上層 22 以折射率 n 大的材料為佳，矽系材料之氮含有量愈多則有折射率 n 愈大之傾向。因此，形成上層 22 之材料所含半金屬元素與非金屬元素之合計含有量以 10 原子%以下為佳，以 5 原子%以下為更佳，以不積極含有為更佳。另一方面，基於上述理由，形成上層 22 之材料中之氮含有量需要至少多於形成下層 21 之材料中之氮含有量。形成上層 22 之材料中的氮含有量以多於 50 原子%為佳，以 52 原子%以上為更佳，以 55 原子%以上為特佳。

形成下層 21 之材料與形成屏除表層部分之上層 22 之材料皆以相同元素來構成為佳。上層 22 與下層 21 係藉由使用相同蝕刻氣體之乾式蝕刻來被圖案化。因此，上層 22 與下層 21 在相同蝕刻室內受到蝕刻為所希望者。若構成形成上層 22 與下層 21 之各材料的元素為相同，則當乾式蝕刻對象從上層 22 變為下層 21 時之蝕刻室內的環境變化可被減少。以相同蝕刻氣體所進行之乾式蝕刻中，當相位移轉膜 2 被圖案化時，下層 21 之蝕刻速率對上層 22 之蝕刻速率的比率以 3.0 以下為佳，以 2.5 以下為更佳。此外，以相同蝕刻氣體所進行之乾式蝕刻中，當相位移轉膜 2 被圖案化時，下層 21 之蝕刻速率對上層 22 之蝕刻速率的比率以 1.0 以上為佳。

空白遮罩 100 係於相位移轉膜 2 上具備遮光膜 3。一般而言，二元型轉印用遮罩，形成轉印圖案之區域(轉印圖案形成區域)之外周區域被要求確保既定值以上之光學濃度(OD)，以避免當使用曝光裝置對半導體晶圓上之阻劑膜進行曝光轉印之際，阻劑膜受到穿透了外周區域之曝光光線所致影響。關於此點，相位移轉遮罩之情況也相同。通常，包含相位移轉遮罩之轉印用遮罩之外周區域的 OD 以 2.8 以上為佳，以 3.0 以上為更佳。相位移轉膜 2 具有以既定穿透率來穿透曝光光線之機能，僅以相位移轉膜 2 難以確保既定值之光學濃度。因此，必須於製造空白遮罩 100 之階段在相位移轉膜 2 之上事先積層遮光膜 3 以確保不足的光學濃度。藉由如此之空白遮罩 100 之構成，於製造相位移轉遮罩 200(參見圖 2)之過程中，只要去除使用相位移轉效應之區域(基本為轉印圖案形成區域)之遮光膜 3，即可製造出於外周區域確保了既定值之光學濃度的相位移轉遮罩 200。

遮光膜 3 至少包含和相位移轉膜 2(上層 22)相接之層。當遮光膜 3 為單層構造之情況，該單層之遮光膜 3 本身即相當於和相位移轉膜 2(上層 22)相接之層。此外，當遮光膜 3 為 2 層以上之積層構造之情況，最下層相當於和相位移轉膜 2(上層 22)相接之層。遮光膜 3 之和相位移轉膜 2 相接之層所適用的材料必須對於在相位移轉膜 2 形成圖案之際所使用之蝕刻氣體具有充分的蝕刻選擇性。因此，遮光膜 3 之和相位移轉膜 2 相接之層係以含鉻材料所形成。形成遮光膜 3 之和相位移轉膜 2 相接之層的含鉻材料除了鉻金屬尚可舉出於鉻中含有選自氧、氮、碳、硼以及氟中一以上元素的材料。

一般而言，鉻系材料係以氟系氣體與氧氣體之混合氣體來蝕刻，但鉻金屬對此蝕刻氣體之蝕刻速率並不高。考量提高對氟系氣體與氧氣體所成混合氣體亦即蝕刻氣體的蝕刻速率這點，則形成遮光膜 3 之材料以鉻中含有選自氧、氮、碳、硼以及氟中一以上元素的材料為佳。此外，也可於形成遮光膜 3 之含鉻材料中含有鉬、銢以及錫當中一以上的元素。若含有鉬、銢以及錫當中一以上的元素，可更為提高對氟系氣體與氧氣體所成混合氣體之蝕刻速率。

遮光膜 3 之和相位移轉膜 2 相接之層之折射率 n 必須小於相位移轉膜 2 之上層 22 之折射率 n 。遮光膜 3 之和相位移轉膜 2 相接之層之折射率 n 以 2.00 以下為佳，以未達 2.00 為更佳，以 1.95 以下為特佳。再者，遮光膜 3 之和相位移轉膜 2 相接之層之消光係數 k 必須大於相位移轉膜 2 之上層 22 之消光係數 k 。遮光膜 3 之和相位移轉膜 2 相接之層之消光係數 k 以 1.00 以上為佳，以 1.10 以上為更佳，以 1.20 以上為特佳。相位移轉膜 2 之下層 21 以及上層 22 以及遮光膜 3 之和相位移轉膜 2 相接之層若具有上述光學特性可將對 ArF 曝光光線之內面反射率調整為 30% 以上。藉此，可抑制相位移轉膜 2 中之矽原子之光激發，可抑制遮光膜 3 中之鉻原子之光激發。

當遮光膜 3 為 2 層以上之積層構造之情況，遮光膜 3 之和相位移轉膜 2 相接之層(最下層)以外的層可適用各種材料。遮光膜 3 之最下層以外的層可適用上述含鉻材料。此外，遮光膜 3 之最下層以外的層能以過渡金屬與含矽材料來形成。此乃由於過渡金屬與含矽材料可提高遮光性能、使得遮光膜 3 之厚度薄化。遮光膜 3 之最下層以外的層所含有之過渡金屬可舉出鉬(Mo)、鉭(Ta)、鎢(W)、鈦(Ti)、鈪(Hf)、鎳(Ni)、釩(V)、鋯(Zr)、鈷(Ru)、銠(Rh)、鋅(Zn)、鈮(Nb)、鈀(Pd)等當中 1 種的金屬或是此等金屬之合金。遮光膜 3 之最下層以外的層所含過渡金屬元素以外之金屬元素可舉出鋁(Al)、銦(In)、錫(Sn)以及鎵(Ga)等。

空白遮罩 100，使得由對於蝕刻遮光膜 3 時所使用之蝕刻氣體具有蝕刻選擇性之材料所形成之硬遮罩膜 4 進而積層於遮光膜 3 之上為佳。硬遮罩膜 4 由於基本上不受光學濃度之制限，故硬遮罩膜 4 之厚度相較於遮光膜 3 之厚度可大幅薄化。此外，有機系材料的阻劑膜由於只要所具有的膜厚度在此硬遮罩膜 4 形成圖案之乾式蝕刻結束之間可發揮蝕刻遮罩機能即已足，故相較於以往可大幅薄化厚度。阻劑膜之薄膜化在阻劑解析度之提升與防止圖案倒塌上有效，故在對應於微細化要求上極為重要。

當遮光膜 3 之全體係以含鉻材料所形成之情況，此硬遮罩膜 4 以含矽材料來形成為佳。此外，於此情況之硬遮罩膜 4 由於和有機系材料的阻劑膜之密合性有變低之傾向，故對於硬遮罩膜 4 之表面施以

HMDS(Hexamethyldisilazane)處理來提升表面之密合性為佳。此外，於此情況之硬遮罩膜 4 以 SiO_2 、 SiN 、 SiON 等來形成為更佳。

此外，當遮光膜 3 係以含鉻材料所形成之情況，硬遮罩膜 4 之材料除了前述以外，也可適用含鈿材料。於此情況做為含鈿材料除了鈿金屬尚可舉出於鈿中含有選自氮、氧、硼以及碳中一以上元素的材料等。例如，可舉出 Ta 、 TaN 、 TaO 、 TaON 、 TaBN 、 TaBO 、 TaBON 、 TaCN 、 TaCO 、 TaCON 、 TaBCN 、 TaBOCN 等。此外，當遮光膜 3 之最下層以外的層係以含矽材料所形成之情況，硬遮罩膜 4 以前述含鉻材料形成為佳。

空白遮罩 100，與硬遮罩膜 4 之表面相接使得有機系材料的阻劑膜以 100nm 以下之膜厚來形成為佳。對應於 DRAMhp32nm 世代之微細圖案之情況，有時會於待形成於硬遮罩膜 4 之轉印圖案(相位移轉圖案)設置線寬 40nm 之 SRAF(Sub-Resolution Assist Feature)。但是，即使於此情況，由於阻劑圖案之截面高寬比可低至 1：2.5，而可抑制阻劑膜之顯影時、潤洗時等在阻劑圖案出現塌壞、脫離。此外，阻劑膜之膜厚以 80nm 以下為更佳。

圖 2 係顯示從上述實施形態之空白遮罩 100 所製造之本發明之實施形態相關之相位移轉遮罩 200 及其製程。如圖 2(g)所示，相位移轉遮罩 200 之特徵為於空白遮罩 100 之相位移轉膜 2 形成了做為轉印圖案之相位移轉圖案 2a，且於遮光膜 3 形成了遮光圖案 3b。當空白遮罩 100 設有硬遮罩膜 4 之構成之情況，此相位移轉遮罩 200 之製作過程中去除硬遮罩膜 4。

本發明之實施形態相關之相位移轉遮罩 200 之製造方法的特徵為具有：使用前述空白遮罩 100，藉由乾式蝕刻於遮光膜 3 形成轉印圖案之製程；以具有轉印圖案之遮光膜 3 為遮罩而藉由乾式蝕刻來於相位移轉膜 2 形成轉印圖案之製程；以及，以具有遮光圖案之阻劑膜亦即第 2 阻劑圖案 6b 為遮罩而藉由乾式蝕刻來於遮光膜 3 形成遮光圖案 3b 之製程。以下，依照圖 2 所示製程來說明本發明之相位移轉遮罩 200 之製造方法。此外，此處係針對使用了於遮光膜 3 之上積層有硬遮罩膜 4 之空白遮罩 100 的相位移轉遮罩 200 之製造方法來說明。此外，此處針對在包含和相位移轉膜 2 相接之層的遮光膜 3 所有的層適用含鉻材料、在硬遮罩膜 4 適用含矽材料之情況來描述。

首先，和空白遮罩 100 中的硬遮罩膜 4 相接，以旋塗法來形成阻劑膜。其次，對阻劑膜將待形成於相位移轉膜 2 之轉印圖案(相位移轉圖案)亦即第 1 圖案以電子束進行曝光描繪，進而進行顯影處理等既定處理，形成具有相位移轉圖案之第 1 阻劑圖案 5a(參見圖 2(a))。接著，以第 1 阻劑圖案 5a 為遮罩，使用氟系氣體來進行乾式蝕刻，於硬遮罩膜 4 形成第 1 圖案(硬遮罩圖案 4a)(參見圖 2(b))。

其次，去除第 1 阻劑圖案 5a 後，以硬遮罩圖案 4a 為遮罩，使用氯系氣體與氧氣體之混合氣體進行乾式蝕刻，於遮光膜 3 形成第 1 圖案(遮光圖案 3a)(參見圖 2(c))。接著，以遮光圖案 3a 為遮罩，使用氟系氣體進行乾式蝕刻，於相位移轉膜 2 形成第 1 圖案(相位移轉圖案 2a)，且去除硬遮罩圖案 4a(參見圖 2(d))。

其次，於空白遮罩 100 上以旋塗法形成阻劑膜。其次，對阻劑膜將待形成於遮光膜 3 之圖案(遮光圖案)亦即第 2 圖案以電子束進行曝光描繪，進而進行顯影處理等既定處理，形成具有遮光圖案之第 2 阻劑圖案 6b(參見圖 2(e))。接著，以第 2 阻劑圖案 6b 為遮罩，使用氯系氣體與氧氣體之混合氣體來進行乾式蝕刻，於遮光膜 3 形成第 2 圖案(遮光圖案 3b)(參見圖 2(f))。再者，去除第 2 阻劑圖案 6b，經過洗淨等既定處理，得到相位移轉遮罩 200(參見圖 2(g))。

前述乾式蝕刻所使用之氯系氣體只要含有 Cl 則無特別制限。例如可舉出 Cl_2 、 SiCl_2 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 CCl_4 、 BCl_3 等。此外，前述乾式蝕刻所使用之氟系氣體只要含 F 則無特別制限。例如可舉出 CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_4F_8 、 SF_6 等。尤其，不含 C 之氟系氣體由於對於玻璃基板之蝕刻速率相對的低，而可更為減輕對玻璃基板之損傷。

本發明之相位移轉遮罩 200 係使用前述空白遮罩 100 所製作者。因此，形成了轉印圖案之相位移轉膜 2(相位移轉圖案 2a)對 ArF 曝光光線之穿透率在 2%以上、30%以下之範圍內，且穿透相位移轉圖案 2a 之曝光光線與通過和相位移轉圖案 2a 之厚度為相同距離之空氣中的曝光光線之間的相位差在 150 度以上、200 度以下(更佳為 150 度以上、180 度以下)之範圍內。此外，此相位移轉遮罩 200，積層有遮光圖案 3b 之相位移轉圖案 2a 在透光性基板

1 上之區域中的內面反射率成為 30%以上。藉此，可抑制相位移轉圖案 2a 中之矽原子的光激發，可抑制遮光圖案 3b 中之鉻原子的光激發。再者，可抑制遮光圖案 3b 中之鉻原子朝相位移轉圖案 2a 中來移動之現象(鉻遷移)。

相位移轉遮罩 200，積層著遮光圖案 3b 之相位移轉圖案 2a 在透光性基板 1 上之區域的內面反射率以 45%以下為佳。此乃由於，當使用相位移轉遮罩 200 對轉印對象物(半導體晶圓上之阻劑膜等)進行曝光轉印時，成為相位移轉圖案 2a 之內面側的反射光對曝光轉印像所造成的影響不會過大之範圍。

本發明之半導體元件之製造方法，其特徵在於：使用前述相位移轉遮罩 200 來對於半導體基板上之阻劑膜曝光轉印出轉印圖案。相位移轉遮罩 200 之相位移轉圖案 2a 係大幅抑制了鉻遷移所致影響。因此，即便將此相位移轉遮罩 200 安置於曝光裝置，從該相位移轉遮罩 200 之透光性基板 1 側來照射 ArF 曝光光線使得對於轉印對象物(半導體晶圓上之阻劑膜等)之曝光轉印製程持續進行，仍可持續以高精度來對轉印對象物轉印所希望之圖案。

實施例

以下，以實施例來進而具體說明本發明之實施形態。

(實施例 1)

〔空白遮罩之製造〕

準備主表面之尺寸為約 152mm×約 152mm、厚度為約 6.35mm 之合成石英玻璃所構成之透光性基板 1。此透光性基板 1 係將端面以及主表面研磨成為既定表面粗度後，施以既定洗淨處理以及乾燥處理。測定此透光性基板 1 之光學特性的結果，折射率 n 為 1.56，消光係數 k 為 0.00。

其次，於單片式 DC 濺鍍裝置內設置透光性基板 1，使用鉬(Mo)與矽(Si)之混合靶(Mo:Si=11 原子%:89 原子%)，藉由以氬(Ar)以及氦(He)之混合氣體做為濺鍍氣體之反應性濺鍍(DC 濺鍍)，於透光性基板 1 上以 7nm 之厚度來形成由鉬以及矽所構成之相位移轉膜 2 之下層 21(MoSi 膜)。

其次，於單片式 DC 濺鍍裝置內設置形成有下層 21 之透光性基板 1，使用鉬(Mo)與矽(Si)之混合靶(Mo:Si=4 原子%:96 原子%)，藉由以氬(Ar)、

氮(N₂)、氧(O₂)以及氦(He)之混合氣體做為濺鍍氣體之反應性濺鍍(DC 濺鍍)，於下層 21 上以 72nm 之厚度來形成由鋁、矽、氮以及氧所構成之相位移轉膜 2 之上層 22(MoSiON 膜)。藉由以上順序，和透光性基板 1 之表面相接以 79nm 之厚度來形成積層有下層 21 與上層 22 之相位移轉膜 2。

其次，對形成有此相位移轉膜 2 之透光性基板 1，為了降低相位移轉膜 2 之膜應力、以及於表層形成氧化層而進行了加熱處理。具體而言，使用加熱爐(電爐)，在大氣中將加熱溫度定為 450°C、加熱時間定為 1 時間，來進行加熱處理。準備其他的對透光性基板 1 之主表面以同條件形成積層有下層 21 與上層 22 之相位移轉膜 2 並經過加熱處理之物。使用相位移轉量測定裝置(雷射科技公司製 MPM193)，測定該相位移轉膜 2 對波長 193nm 之光的穿透率與相位差之結果，穿透率為 6.0%，相位差為 170.0 度(deg)。此外，對此相位移轉膜 2，以 STEM(Scanning Electron Microscope)與 EDX(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)進行分析之結果，確認了從相位移轉膜 2 之上層 22 之表面以約 1.7nm 程度的厚度形成了氧化層。再者，測定此相位移轉膜 2 之下層 21 以及上層 22 之各光學特性之結果，下層 21 之折射率 n 為 1.15，消光係數 k 為 2.90，上層 22 之折射率 n 為 2.38，消光係數 k 為 0.31。

其次，於單片式 DC 濺鍍裝置內設置形成有相位移轉膜 2 之透光性基板 1，使用鉻(Cr)靶，藉由以氬(Ar)、二氧化碳(CO₂)、氮(N₂)以及氦(He)之混合氣體做為濺鍍氣體之反應性濺鍍(DC 濺鍍)，於相位移轉膜 2 上以 46nm 之厚度來形成由 CrOCN 所構成之遮光膜 3(CrOCN 膜 Cr : O : C : N = 55 原子% : 22 原子% : 12 原子% : 11 原子%)。此空白遮罩 100 在透光性基板 1 上積層有相位移轉膜 2 與遮光膜 3 之狀態下對波長 193nm 之光的內面反射率(透光性基板 1 側之反射率)為 40.9%。測定此相位移轉膜 2 與遮光膜 3 之積層構造對波長 193nm 之光的光學濃度(OD)之結果為 3.0 以上。此外，準備其他的透光性基板 1，以相同成膜條件僅形成遮光膜 3，測定該遮光膜 3 之光學特性之結果，折射率 n 為 1.95，消光係數 k 為 1.53。此外，遮光膜 3 之組成係藉由 X 射線光電子分光法(XPS)做測定所得之結果。以下，關於其他膜也同樣。

其次，於單片式 RF 濺鍍裝置內設置積層有相位移轉膜 2 以及遮光膜 3 之透光性基板 1，使用二氧化矽(SiO_2)靶，以氬(Ar)氣體為濺鍍氣體，藉由 RF 濺鍍於遮光膜 3 之上以 5nm 之厚度來形成由矽以及氧所構成之硬遮罩膜 4。藉由以上順序，製造出空白遮罩 100，其具備有於透光性基板 1 上積層了 2 層構造之相位移轉膜 2、遮光膜 3 以及硬遮罩膜 4 之構造。

〔相位移轉遮罩之製造〕

其次，使用此實施例 1 之空白遮罩 100，基於以下之順序來製作實施例 1 之相位移轉遮罩 200。最初，對硬遮罩膜 4 之表面施以 HMDS 處理。接著，藉由旋塗法來和硬遮罩膜 4 之表面相接而以膜厚 80nm 來形成由電子束描繪用化學增幅型阻劑所構成之阻劑膜。其次，對此阻劑膜將待形成於相位移轉膜 2 之相位移轉圖案亦即第 1 圖案進行電子束描繪，進行既定顯影處理以及洗淨處理，形成具有第 1 圖案之第 1 阻劑圖案 5a(參見圖 2(a))。

其次，以第 1 阻劑圖案 5a 為遮罩，使用 CF_4 氣體進行乾式蝕刻，於硬遮罩膜 4 形成第 1 圖案(硬遮罩圖案 4a)(參見圖 2(b))。

其次，去除第 1 阻劑圖案 5a。接著，以硬遮罩圖案 4a 為遮罩，使用氯與氧之混合氣體(氣體流量比 $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$)進行乾式蝕刻，於遮光膜 3 形成第 1 圖案(遮光圖案 3a)(參見圖 2(c))。其次，以遮光圖案 3a 為遮罩，使用氟系氣體($\text{SF}_6 + \text{He}$)進行乾式蝕刻，於相位移轉膜 2 形成第 1 圖案(相位移轉圖案 2a)，且同時去除硬遮罩圖案 4a(參見圖 2(d))。

其次，於遮光圖案 3a 上利用旋塗法以膜厚 150nm 來形成電子束描繪用化學增幅型阻劑所構成之阻劑膜。其次，對阻劑膜來曝光描繪出待形成於遮光膜之圖案(遮光帶圖案)亦即第 2 圖案，進而進行顯影處理等既定處理，形成具有遮光圖案之第 2 阻劑圖案 6b(參見圖 2(e))。接著，以第 2 阻劑圖案 6b 為遮罩，使用氯與氧之混合氣體(氣體流量比 $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$)進行乾式蝕刻，於遮光膜 3 形成第 2 圖案(參見圖 2(f))。再者，去除第 2 阻劑圖案 6b，經過洗淨等既定處理，得到相位移轉遮罩 200(參見圖 2(g))。

對於所製作之實施例 1 之相位移轉遮罩 200 中積層有遮光圖案 3b 的相位移轉圖案 2a 之區域，使得 ArF 準分子雷射光以積算照射量成為 $40\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式來間歇照射而進行照射處理。對經過此照射處理後之相位移轉遮罩

200，使用 AIMS193(CarlZeiss 公司製)，進行以波長 193nm 之曝光光線對半導體元件上之阻劑膜做曝光轉印時之曝光轉印像的模擬。驗證此模擬所得曝光轉印像之結果，可充分滿足設計規格。基於以上結果，此實施例 1 之空白遮罩 100 所製造出的相位移轉遮罩 200 即使安置於曝光裝置，使得基於 ArF 準分子雷射之曝光光線的曝光轉印以積算照射量成為 $40\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式來進行，仍可說可對於半導體元件上之阻劑膜以高精度進行曝光轉印。

再者，對此實施例 1 之相位移轉遮罩 200 之進行過照射處理之區域的相位移轉圖案 2a，以二次離子質量分析法(SIMS：Secondary Ion Mass Spectrometry)來進行測定。其結果，可知相位移轉圖案 2a 之鉻含有量微小。基於以上結果，此實施例 1 之空白遮罩 100 所製造出的相位移轉遮罩 200，即便對積層著遮光圖案 3b 之相位移轉圖案 2a 照射 ArF 準分子雷射之曝光光線，仍可說可充分抑制遮光圖案 3b 內之鉻往相位移轉圖案 2a 內做移動之現象(鉻遷移)。

(實施例 2)

〔空白遮罩之製造〕

實施例 2 之空白遮罩 100 針對相位移轉膜 2 以外之部分係和實施例 1 以同樣順序來製造。此實施例 2 之相位移轉膜 2 係分別變更了形成下層 21 與上層 22 之材料以及膜厚。具體而言，於單片式 DC 濺鍍裝置內設置透光性基板 1，使用鉬(Mo)與矽(Si)之混合靶(Mo：Si=11 原子%：89 原子%)，藉由以氬(Ar)、氮(N_2)以及氦(He)之混合氣體做為濺鍍氣體之反應性濺鍍(DC 濺鍍)，於透光性基板 1 上以 7nm 之厚度來形成由鉬、矽以及氮所構成之相位移轉膜 2 之下層 21(MoSiN 膜)。

其次，於單片式 DC 濺鍍裝置內設置形成有下層 21 之透光性基板 1，使用鉬(Mo)與矽(Si)之混合靶(Mo：Si=8 原子%：92 原子%)，藉由以氬(Ar)、氮(N_2)、氧(O_2)以及氦(He)之混合氣體做為濺鍍氣體之反應性濺鍍(DC 濺鍍)，在下層 21 上以 88nm 之厚度來形成由鉬、矽、氮以及氧所構成之相位移轉膜 2 之上層 22(MoSiON 膜)。藉由以上順序，和透光性基板 1 之表面相接以 95nm 之厚度來形成積層有下層 21 與上層 22 之相位移轉膜 2。

此外，以和實施例 1 同樣的處理條件，對此實施例 2 之相位移轉膜 2 也進行了加熱處理。準備出對其他之透光性基板 1 之主表面以相同條件形成此實施例 2 之相位移轉膜 2 並進行了加熱處理之物。使用相位移轉量測定裝置(雷射科技公司製 MPM193)，測定該相位移轉膜 2 對波長 193nm 之光的穿透率與相位差之結果，穿透率為 6.0%，相位差為 170.4 度(deg)。此外，對此相位移轉膜 2，以 STEM 與 EDX 分析之結果，確認了從相位移轉膜 2 之上層 22 之表面以約 1.6nm 程度的厚度形成了氧化層。再者，測定此相位移轉膜 2 之下層 21 以及上層 22 之各光學特性之結果，下層 21 之折射率 n 為 1.34，消光係數 k 為 2.79，上層 22 之折射率 n 為 2.13，消光係數 k 為 0.28。

藉由以上順序製造出實施例 2 之空白遮罩 100，係具備有於透光性基板 1 上積層了由 MoSiN 之下層 21 與 MoSiON 之上層 22 所構成之相位移轉膜 2、由 CrOCN 之單層構造所構成之遮光膜 3 以及硬遮罩膜 4 之構造。此空白遮罩 100 在透光性基板 1 上積層著相位移轉膜 2 與遮光膜 3 之狀態下對波長 193nm 之光的內面反射率(透光性基板 1 側之反射率)為 36.5%。測定此相位移轉膜 2 與遮光膜 3 之積層構造對波長 193nm 之光的光學濃度(OD)之結果為 3.0 以上。

〔相位移轉遮罩之製造〕

其次，使用此實施例 2 之空白遮罩 100，以和實施例 1 同樣的順序來製作實施例 2 之相位移轉遮罩 200。

對於所製作之實施例 2 之相位移轉遮罩 200 中積層著遮光圖案 3b 之相位移轉圖案 2a 之區域，使得 ArF 準分子雷射光以積算照射量成為 $40\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式來間歇照射而進行照射處理。對於經過此照射處理後之相位移轉遮罩 200，使用 AIMS193(CarlZeiss 公司製)，進行以波長 193nm 之曝光光線對半導體元件上之阻劑膜做曝光轉印時之曝光轉印像的模擬。驗證此模擬所得曝光轉印像之結果，可充分滿足設計規格。基於以上結果，此實施例 2 之空白遮罩 100 所製造出的相位移轉遮罩 200 即使安置於曝光裝置，使得基於 ArF 準分子雷射之曝光光線的曝光轉印以積算照射量成為 $40\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的

方式來進行，仍可說可對於半導體元件上之阻劑膜以高精度進行曝光轉印。

再者，對此實施例 2 之半色調型相位移轉遮罩 200 之進行過照射處理之區域的相位移轉圖案 2a，以二次離子質量分析法(SIMS)來進行了測定。其結果，可知相位移轉圖案 2a 之鉻含有量微小。基於以上結果，此實施例 2 之空白遮罩 100 所製造出的相位移轉遮罩 200，即便對積層著遮光圖案 3b 之相位移轉圖案 2a 照射 ArF 準分子雷射之曝光光線，仍可說可充分抑制遮光圖案 3b 內之鉻往相位移轉圖案 2a 內做移動之現象(鉻遷移)。

(實施例 3)

[空白遮罩之製造]

實施例 3 之空白遮罩 100 針對遮光膜 3 以外之部分係以和實施例 1 同樣的順序製造。此實施例 3 之遮光膜 3 係由從相位移轉膜 2 側積層有最下層(和相位移轉膜 2 相接之層)與上層之構造所構成。具體而言，於單片式 DC 濺鍍裝置內設置形成有相位移轉膜 2 之透光性基板 1，使用鉻(Cr)靶，藉由以氬(Ar)、氮(N₂)、二氧化碳(CO₂)以及氦(He)之混合氣體做為濺鍍氣體之反應性濺鍍(DC 濺鍍)，於相位移轉膜 2 上以 47nm 之厚度來形成由鉻、氧、氮以及碳所構成之遮光膜 3 之最下層(CrOCN 膜 Cr : O : C : N = 49 原子% : 24 原子% : 13 原子% : 14 原子%)。接著，同樣使用鉻(Cr)靶，藉由以氬(Ar)與氮(N₂)之混合氣體做為濺鍍氣體之反應性濺鍍(DC 濺鍍)，於最下層之上以 5nm 之厚度來形成由鉻以及氮所構成之遮光膜 3 之上層(CrN 膜 Cr : N = 76 原子% : 24 原子%)。

藉由以上順序，製造出實施例 3 之空白遮罩 100，具備有於透光性基板上積層了由 MoSi 之下層 21 與 MoSiON 之上層 22 所構成之相位移轉膜 2、由 CrOCN 之最下層與 CrN 之上層所構成之遮光膜 3、以及硬遮罩膜 4 之構造。此空白遮罩 100 在透光性基板 1 上積層著相位移轉膜 2 與遮光膜 3 之狀態下對波長 193nm 之光的內面反射率(透光性基板 1 側之反射率)為 40.9%。測定此相位移轉膜 2 與遮光膜 3 之積層構造對波長 193nm 之光的光學濃度(OD)的結果為 3.0 以上。此外，準備其他透光性基板 1，以相同成膜條件僅形成遮光膜 3，測定該遮光膜 3 之光學特性。其結果，遮光膜 3 之最下層的

折射率 n 為 1.78，消光係數 k 為 1.20。此外，遮光膜 3 之上層的折射率 n 為 1.55，消光係數 k 為 1.68。

〔相位移轉遮罩之製造〕

其次，使用此實施例 3 之空白遮罩 100，以和實施例 1 同樣的順序來製作實施例 3 之相位移轉遮罩 200。

對所製作之實施例 3 之相位移轉遮罩 200 中積層著遮光圖案 3b 之相位移轉圖案 2a 之區域，使得 ArF 準分子雷射光以積算照射量成為 $40\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式來間歇照射而進行照射處理。對經過此照射處理後之相位移轉遮罩 200，使用 AIMS193(CarlZeiss 公司製)，進行以波長 193nm 之曝光光線對半導體元件上之阻劑膜做曝光轉印時之曝光轉印像的模擬。驗證此模擬所得曝光轉印像之結果，可充分滿足設計規格。基於以上結果，此實施例 3 之空白遮罩 100 所製造出的相位移轉遮罩 200 即使安置於曝光裝置，使得基於 ArF 準分子雷射之曝光光線的曝光轉印以積算照射量成為 $40\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式來進行，仍可說可對於半導體元件上之阻劑膜以高精度進行曝光轉印。

再者，對此實施例 3 之半色調型相位移轉遮罩 200 之進行過照射處理之區域的相位移轉圖案 2a，以二次離子質量分析法(SIMS)來進行了測定。其結果，可知相位移轉圖案 2a 之鉻含有量微小。基於以上結果，此實施例 3 之空白遮罩 100 所製造出的相位移轉遮罩 200，即便對積層著遮光圖案 3b 之相位移轉圖案 2a 照射 ArF 準分子雷射之曝光光線，仍可說可充分抑制遮光圖案 3b 內之鉻往相位移轉圖案 2a 內做移動之現象(鉻遷移)。

(實施例 4)

〔空白遮罩之製造〕

實施例 4 之空白遮罩 100 針對遮光膜 3 以外之部分係以和實施例 2 同樣的順序來製造。此實施例 4 之遮光膜 3 係使用和實施例 3 之遮光膜 3 相同者。藉由以上順序，製造出實施例 4 之空白遮罩 100，係具備有於透光性基板上積層了由 MoSiN 之下層 21 與 MoSiON 之上層 22 所構成之相位移轉膜 2、由 CrOCN 之最下層與 CrN 之上層所構成之遮光膜 3 以及硬遮罩膜 4 之構造。此空白遮罩 100 在透光性基板 1 上積層著相位移轉膜 2 與遮光膜 3 之狀態下對波長 193nm 之光的內面反射率(透光性基板 1 側之反射率)為 34.9%。測定

此相位移轉膜 2 與遮光膜 3 之積層構造對波長 193nm 之光的光學濃度(OD)的結果為 3.0 以上。

〔相位移轉遮罩之製造〕

其次，使用此實施例 4 之空白遮罩 100，以和實施例 1 同樣的順序來製作實施例 4 之相位移轉遮罩 200。

對所製作之實施例 4 之相位移轉遮罩 200 中積層著遮光圖案 3b 之相位移轉圖案 2a 之區域，使得 ArF 準分子雷射光以積算照射量成為 $40\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式來間歇照射而進行照射處理。對經過此照射處理後之相位移轉遮罩 200，使用 AIMS193(CarlZeiss 公司製)，進行以波長 193nm 之曝光光線對半導體元件上之阻劑膜做曝光轉印時之曝光轉印像的模擬。驗證此模擬所得曝光轉印像之結果，可充分滿足設計規格。基於以上結果，此實施例 4 之空白遮罩 100 所製造出的相位移轉遮罩 200 即使安置於曝光裝置，使得基於 ArF 準分子雷射之曝光光線的曝光轉印以積算照射量成為 $40\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式來進行，仍可說可對於半導體元件上之阻劑膜以高精度進行曝光轉印。

再者，對此實施例 4 之半色調型相位移轉遮罩 200 之進行過照射處理之區域的相位移轉圖案 2a，以二次離子質量分析法(SIMS)來進行了測定。其結果，可知相位移轉圖案 2a 之銻含有量微小。基於以上結果，此實施例 4 之空白遮罩 100 所製造出的相位移轉遮罩 200，即便對積層著遮光圖案 3b 之相位移轉圖案 2a 照射 ArF 準分子雷射之曝光光線，仍可說可充分抑制遮光圖案 3b 內之銻往相位移轉圖案 2a 內做移動之現象(銻遷移)。

(實施例 5)

〔空白遮罩之製造〕

實施例 5 之空白遮罩 100，針對相位移轉膜 2 以外之部分係和實施例 1 以同樣順序來製造。此實施例 5 之相位移轉膜 2 係分別變更了形成下層 21 與上層 22 之材料以及膜厚。具體而言，於單片式 RF 濺鍍裝置內設置透光性基板 1，使用矽(Si)靶，藉由以氬(Ar)氣體做為濺鍍氣體之 RF 濺鍍，和透光性基板 1 之表面相接而以 8nm 之厚度來形成由矽所構成之相位移轉膜 2 之下層 21(Si 膜)。接著，使用矽(Si)靶，藉由以氬(Ar)以及氮(N_2)之混合氣體做為濺鍍氣體之反應性濺鍍(RF 濺鍍)，於下層 21 上以 63nm 之厚度來形成

由矽以及氮所構成之相位移轉膜 2 之上層 22(SiN 膜 Si : N=43 原子% : 57 原子%)。藉由以上順序，和透光性基板 1 之表面相接而以 71nm 之厚度來形成積層有下層 21 與上層 22 之相位移轉膜 2。

再者，對形成有此相位移轉膜 2 之透光性基板 1，為了降低相位移轉膜 2 之膜應力、以及於表層部分形成氧化層而進行了加熱處理。使用相位移轉量測定裝置(雷射科技公司製 MPM193)，測定該相位移轉膜 2 對波長 193nm 之光的穿透率與相位差之結果，穿透率為 6.1%，相位差為 177.0 度(deg)。此外，對此相位移轉膜 2，以 STEM 與 EDX 分析之結果，確認了從上層 22 之表面在約 2nm 程度之厚度的表層部分形成有氧化層。

藉由以上順序，製造出實施例 5 之空白遮罩 100，具備有於透光性基板 1 上積層了由 Si 之下層 21 與 SiN 之上層 22 所構成之相位移轉膜 2、由 CrOCN 之單層構造所構成之遮光膜 3、以及硬遮罩膜 4 之構造。此空白遮罩 100，在透光性基板 1 上積層著相位移轉膜 2 與遮光膜 3 之狀態下對波長 193nm 之光的內面反射率(透光性基板 1 側之反射率)為 42.7%。測定此相位移轉膜 2 與遮光膜 3 之積層構造對波長 193nm 之光的光學濃度(OD)的結果為 3.0 以上。此外，準備其他透光性基板 1，以相同成膜條件僅形成相位移轉膜 2，測定該相位移轉膜 2 之光學特性的結果，下層 21 之折射率 n 為 1.06，消光係數 k 為 2.72，上層 22 之折射率 n 為 2.63，消光係數 k 為 0.37。

〔相位移轉遮罩之製造〕

其次，使用此實施例 5 之空白遮罩 100，以和實施例 1 同樣的順序來製作實施例 5 之相位移轉遮罩 200。

對所製作之實施例 5 之相位移轉遮罩 200 中積層著遮光圖案 3b 之相位移轉圖案 2a 之區域，使得 ArF 準分子雷射光以積算照射量成為 $40\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式來間歇照射而進行照射處理。對經過此照射處理後之相位移轉遮罩 200，使用 AIMS193(CarlZeiss 公司製)，進行以波長 193nm 之曝光光線對半導體元件上之阻劑膜做曝光轉印時之曝光轉印像的模擬。驗證此模擬所得曝光轉印像之結果，可充分滿足設計規格。基於以上結果，此實施例 5 之空白遮罩 100 所製造出的相位移轉遮罩 200 即使安置於曝光裝置，使得基於 ArF

準分子雷射之曝光光線的曝光轉印以積算照射量成為 $40\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式來進行，仍可說可對於半導體元件上之阻劑膜以高精度進行曝光轉印。

再者，對此實施例 5 之半色調型相位移轉遮罩 200 之進行過照射處理之區域的相位移轉圖案 2a，以二次離子質量分析法(SIMS)來進行了測定。其結果，可知相位移轉圖案 2a 之鉻含有量微小。基於以上結果，此實施例 5 之空白遮罩 100 所製造出的相位移轉遮罩 200，即便對積層著遮光圖案 3b 之相位移轉圖案 2a 照射 ArF 準分子雷射之曝光光線，仍可說可充分抑制遮光圖案 3b 內之鉻往相位移轉圖案 2a 內做移動之現象(鉻遷移)。

(比較例 1)

〔空白遮罩之製造〕

此比較例 1 之空白遮罩，針對相位移轉膜 2 以外之部分係和實施例 1 以同樣順序來製造。此比較例 1 之相位移轉膜係適用了由鉬、矽以及氬所構成之單層構造之膜。具體而言，於單片式 DC 濺鍍裝置內設置透光性基板 1，使用鉬(Mo)與矽(Si)之混合燒結靶(Mo : Si = 11 原子% : 89 原子%)，藉由以氬(Ar)、氮(N_2)以及氦(He)之混合氣體做為濺鍍氣體之反應性濺鍍(DC 濺鍍)，以 69nm 之厚度來形成由鉬、矽以及氬所構成之相位移轉膜 2。

此外，以和實施例 1 同樣的處理條件，對此相位移轉膜也進行了加熱處理。準備出對其他之透光性基板 1 之主表面以相同條件來形成此比較例 1 之相位移轉膜並進行加熱處理所得者。使用相位移轉量測定裝置(雷射科技公司製 MPM193)，測定該相位移轉膜對波長 193nm 之光的穿透率與相位差之結果，穿透率為 6.1%，相位差為 177.0 度(deg)。此外，對相位移轉膜以 STEM 與 EDX 分析之結果，確認了從相位移轉膜之表面以約 2nm 程度的厚度形成了氧化層。

藉由以上順序，製造出比較例 1 之空白遮罩，具備有於透光性基板 1 上積層了由 MoSiN 所構成之相位移轉膜、由 CrOCN 之單層構造所構成之遮光膜、以及硬遮罩膜之構造。此空白遮罩在透光性基板 1 上積層著相位移轉膜與遮光膜之狀態下對波長 193nm 之光的內面反射率(透光性基板 1 側之反射率)為 11.0%。測定此相位移轉膜與遮光膜之積層構造對波長 193nm 之光的光學濃度(OD)之結果為 3.0 以上。此外，準備其他透光性基板，以相

同成膜條件僅形成了相位移轉膜，測定該相位移轉膜之各光學特性之結果，折射率 n 為 2.39，消光係數 k 為 0.57。

〔相位移轉遮罩之製造〕

其次，使用此比較例 1 之空白遮罩，以和實施例 1 同樣的順序來製作比較例 1 之相位移轉遮罩。

對所製作之比較例 1 之相位移轉遮罩中積層有遮光圖案之相位移轉圖案的區域，使得 ArF 準分子雷射光以積算照射量成為 $40\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式來間歇照射而進行照射處理。對經過此照射處理後之相位移轉遮罩，使用 AIMS193(CarlZeiss 公司製)，進行以波長 193nm 之曝光光線對半導體元件上之阻劑膜做曝光轉印時之曝光轉印像的模擬。驗證此模擬所得曝光轉印像之結果，並未滿足設計規格。基於以上結果，可說此比較例 1 之空白遮罩所製造出的相位移轉遮罩即使安置於曝光裝置，使得基於 ArF 準分子雷射之曝光光線的曝光轉印以積算照射量成為 $40\text{kJ}/\text{cm}^2$ 來進行，然無法對半導體元件上之阻劑膜以高精度來進行曝光轉印。

再者，對比較例 1 之相位移轉遮罩中積層著遮光圖案之相位移轉圖案的區域，使得 ArF 準分子雷射光以積算照射量成為 $40\text{kJ}/\text{cm}^2$ 的方式來間歇照射而進行照射處理。對進行過照射處理之區域的相位移轉圖案進行二次離子質量分析法(SIMS)。其結果，相位移轉圖案之鉻含有量相較於各實施例之結果係大幅增加了。從此結果可知，此比較例 1 之空白遮罩所製造出的相位移轉遮罩，當對於積層有遮光圖案之相位移轉圖案照射 ArF 準分子雷射之曝光光線之際，無法抑制遮光圖案內之鉻往相位移轉圖案內進行移動。

【符號說明】

- 1 透光性基板
- 2 相位移轉膜
- 21 下層
- 22 上層
- 2a 相位移轉圖案

- 3 遮光膜
- 3a,3b 遮光圖案
- 4 硬遮罩膜
- 4a 硬遮罩圖案
- 5a 第 1 阻劑圖案
- 6b 第 2 阻劑圖案
- 100 空白遮罩
- 200 相位移轉遮罩

【生物材料寄存】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種空白遮罩，係構成於透光性基板上依序積層有相位移轉膜及遮光膜；

該相位移轉膜係具有能夠讓 ArF 準分子雷射之曝光光線以 2% 以上 30% 以下的透光率穿透之功能，以及會使穿透該相位移轉膜之該曝光光線與在空氣中通過與該相位移轉膜的厚度相同距離之該曝光光線之間產生 150 度以上 200 度以下的位相差之功能；

該相位移轉膜係由含有矽但實質不含鉻之材料所形成，且包含有從該透光性基板側積層有下層與上層之構造；

該遮光膜係包含有相接於該相位移轉膜之層；

相接於該相位移轉膜之該層係由含鉻材料所形成；

在積層有該相位移轉膜與該遮光膜之狀態下，該曝光光線從該透光性基板側入射時的反射率為 30% 以上。

【第2項】如申請專利範圍第1項之空白遮罩，其中該上層的厚度係較該下層要來得厚。

【第3項】如申請專利範圍第1或2項之空白遮罩，其中該下層的厚度係小於 10nm。

【第4項】如申請專利範圍第1或2項之空白遮罩，其中該下層在該曝光光線的波長中之折射率 n 係較該透光性基板要來得小。

【第5項】如申請專利範圍第1或2項之空白遮罩，其中該上層在該曝光光線的波長中之折射率 n 係較該透光性基板要來得大。

【第6項】如申請專利範圍第1或2項之空白遮罩，其中該下層在該曝光光線的波長中之消光係數 k 係較該上層要來得大。

【第7項】如申請專利範圍第1或2項之空白遮罩，其中相接於該相位移轉膜之該層在該曝光光線的波長中之折射率 n 係較該上層要來得小，且在該曝光光線的波長中之消光係數 k 係較該上層要來得大。

【第8項】如申請專利範圍第1或2項之空白遮罩，其中該下層及該上層係含有除了鉻以外的金屬元素，形成該上層之材料中的金屬含量〔原子%〕

除以金屬與矽的總含量〔原子%〕之比率〔%〕係較形成該下層之材料中的金屬含量〔原子%〕除以金屬與矽的總含量〔原子%〕之比率〔%〕要來得小。

【第9項】如申請專利範圍第8項之空白遮罩，其中形成該下層之材料中的氮含量為20原子%以下；

形成該上層之材料中的氮含量為 20 原子%以上。

【第10項】如申請專利範圍第1或2項之空白遮罩，其中該下層係由矽所構成的材料，或於矽所構成的材料包含有除了氧以外之非金屬元素及選自類金屬元素之1種以上的元素之材料所形成；

該上層除了表層部分以外，係由矽所構成的材料，或於矽所構成的材料包含有除了氧以外之非金屬元素及選自類金屬元素之 1 種以上的元素之材料所形成；

形成該下層之材料中的氮含量為 40 原子%以下；

形成該上層之材料中的氮含量為 50 原子%以上。

【第11項】如申請專利範圍第1或2項之空白遮罩，其中該下層係相接於該透光性基板的表面所形成。

【第12項】如申請專利範圍第1或2項之空白遮罩，其中該上層係於表層具有氧含量較除了該表層以外之部分的上層要多之層。

【第13項】一種相位移轉遮罩，係構成於透光性基板上依序積層有形成有轉印圖案的相位移轉膜與形成有遮光圖案的遮光膜；

該相位移轉膜係具有能夠讓 ArF 準分子雷射之曝光光線以 2%以上 30%以下的透光率穿透之功能，以及會使穿透該相位移轉膜之該曝光光線與在空氣中通過與該相位移轉膜的厚度相同距離之該曝光光線之間產生 150 度以上 200 度以下的位相差之功能；

該相位移轉膜係由含有矽但實質不含鉻之材料所形成，且包含有從該透光性基板側積層有下層與上層之構造；

該遮光膜係包含有相接於該相位移轉膜之層；

相接於該相位移轉膜之該層係由含鉻材料所形成；

在積層有該相位移轉膜與該遮光膜之狀態下，該曝光光線從該透光性基板側入射時的反射率為 30%以上。

【第14項】如申請專利範圍第13項之相位移轉遮罩，其中該上層的厚度係較該下層要來得厚。

【第15項】如申請專利範圍第13或14項之相位移轉遮罩，其中該下層的厚度係小於10nm。

【第16項】如申請專利範圍第13或14項之相位移轉遮罩，其中該下層在該曝光光線的波長中之折射率 n 係較該透光性基板要來得小。

【第17項】如申請專利範圍第13或14項之相位移轉遮罩，其中該上層在該曝光光線的波長中之折射率 n 係較該透光性基板要來得大。

【第18項】如申請專利範圍第13或14項之相位移轉遮罩，其中該下層在該曝光光線的波長中之消光係數 k 係較該上層要來得大。

【第19項】如申請專利範圍第13或14項之相位移轉遮罩，其中相接於該相位移轉膜之該層係由含鉻材料所構成，在該曝光光線的波長中之折射率 n 係較該上層要來得小，且在該曝光光線的波長中之消光係數 k 係較該上層要來得大。

【第20項】如申請專利範圍第13或14項之相位移轉遮罩，其中該下層及該上層係含有除了鉻以外的金屬元素，形成該上層之材料中的金屬含量〔原子%〕除以金屬與矽的總含量〔原子%〕之比率〔%〕係較形成該下層之材料中的金屬含量〔原子%〕除以金屬與矽的總含量〔原子%〕之比率〔%〕要來得小。

【第21項】如申請專利範圍第20項之相位移轉遮罩，其中形成該下層之材料中的氮含量為20原子%以下；

形成該上層之材料中的氮含量為 20 原子%以上。

【第22項】如申請專利範圍第13或14項之相位移轉遮罩，其中該下層係由矽所構成的材料，或於矽所構成的材料包含有除了氧以外之非金屬元素及選自類金屬元素之1種以上的元素之材料所形成；

該上層除了表層部分以外，係由矽所構成的材料，或於矽所構成的材料包含有除了氧以外之非金屬元素及選自類金屬元素之 1 種以上的元素之材料所形成；

形成該下層之材料中的氮含量為 40 原子%以下；

形成該上層之材料中的氮含量為 50 原子%以上。

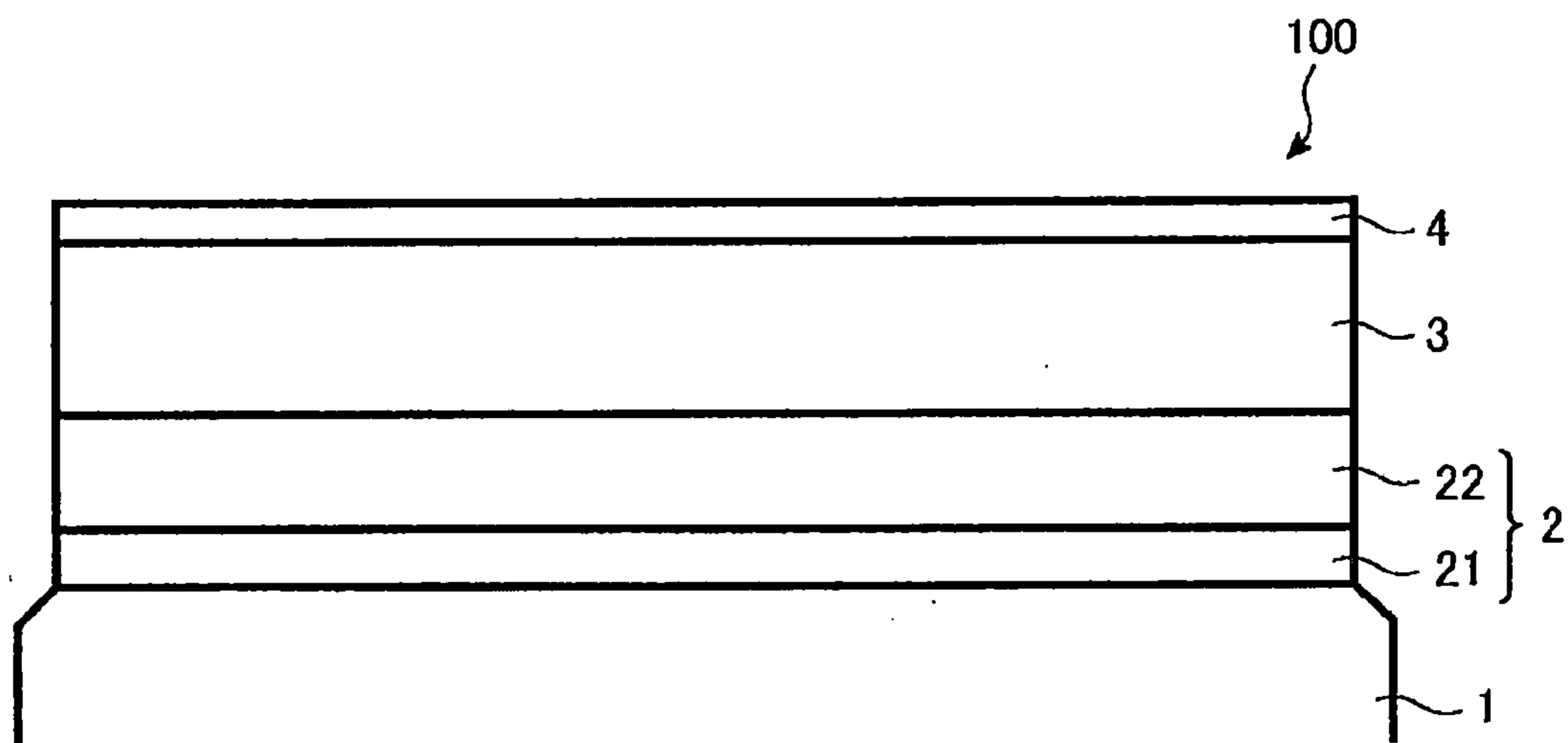
【第23項】如申請專利範圍第13或14項之相位移轉遮罩，其中該下層係相接於該透光性基板的表面所形成。

【第24項】如申請專利範圍第13或14項之相位移轉遮罩，其中該上層係於表層具有氧含量較除了該表層以外之部分的上層要多之層。

【第25項】一種半導體元件之製造方法，係具有使用如申請專利範圍第13至24項中任一項之相位移轉遮罩，來將轉印圖案曝光轉印在半導體基板上的阻劑膜之工序。

【發明圖式】

【圖1】



【圖2】

