



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월28일  
(11) 등록번호 10-2368405  
(24) 등록일자 2022년02월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 1/26 (2012.01) G03F 1/54 (2012.01)  
G03F 1/80 (2012.01) G03F 7/20 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
G03F 1/26 (2013.01)  
G03F 1/54 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-7010498  
(22) 출원일자(국제) 2016년10월26일  
심사청구일자 2019년12월13일  
(85) 번역문제출일자 2018년04월13일  
(65) 공개번호 10-2018-0075495  
(43) 공개일자 2018년07월04일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/081710  
(87) 국제공개번호 WO 2017/077915  
국제공개일자 2017년05월11일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2015-218455 2015년11월06일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR101504557 B1  
(뒷면에 계속)  
전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자  
호야 가부시킴가이샤  
일본 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6초메 10-1  
(72) 발명자  
노자와, 오사무  
일본 1608347 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6-10-1  
호야 가부시킴가이샤 내  
오쿠보, 료  
일본 1608347 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6-10-1  
호야 가부시킴가이샤 내  
시시도, 히로아끼  
일본 1608347 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6-10-1  
호야 가부시킴가이샤 내  
(74) 대리인  
양영준, 이중희

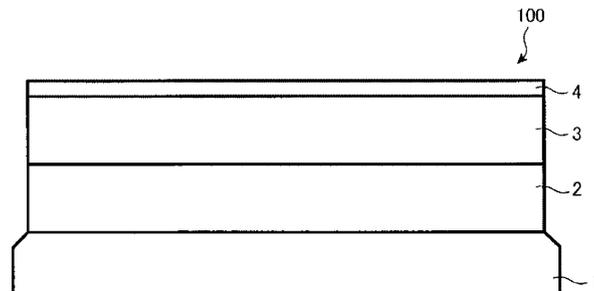
심사관 : 민경구

(54) 발명의 명칭 마스크 블랭크, 위상 시프트 마스크의 제조 방법 및 반도체 디바이스의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 차광막에 고정밀도이면서 미세한 패턴을 형성하는 것이 가능한 위상 시프트 마스크 제조용의 마스크 블랭크(100)를 제공한다. 투광성 기관(1) 상에 규소를 함유하는 재료를 포함하는 위상 시프트막(2), 크롬, 산소 및 탄소를 함유하는 재료를 포함하는 차광막(3), 및 규소 및 탄탈륨으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 함유하는 재료를 포함하는 하드 마스크막(4)이 이 순서대로 형성된 마스크 블랭크(100)이며, 차광막(3)은, 하드 마스크막(4)측의 표면 및 그 근방의 영역에 산소 함유량이 증가한 조성 경사부를 갖는 단층막이고, 차광막(3)은, X선 광전자 분광법으로 분석하여 얻어지는 N1s의 내로 스펙트럼의 최대 피크가 검출 하한값 이하이고, 차광막(3)의 조성 경사부를 제외한 부분은, 크롬 함유량이 50원자% 이상이고, 또한 X선 광전자 분광법으로 분석하여 얻어지는 Cr2p의 내로 스펙트럼이 574eV 이하의 결합 에너지에서 최대 피크를 갖는 것을 특징으로 한다.

대표도



(52) CPC특허분류

*G03F 1/80* (2013.01)

*G03F 7/20* (2013.01)

*G03F 7/70691* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2008304942 A

KR1020070012250 A

KR1020130034624 A

KR1020110127610 A

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

투광성 기판 상에, 위상 시프트막, 차광막 및 하드 마스크막이 이 순서대로 적층된 구조를 구비하는 마스크 블랭크로서,

상기 위상 시프트막은, 규소를 함유하는 재료를 포함하고,

상기 하드 마스크막은, 규소 및 탄탈륨으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 함유하는 재료를 포함하고,

상기 차광막은, 상기 하드 마스크막측의 표면 및 그 근방의 영역에 산소 함유량이 증가한 조성 경사부, 및 상기 조성 경사부를 제외한 부분을 갖는 단층막이고,

상기 차광막은, 크롬, 산소 및 탄소를 함유하는 재료를 포함하고,

상기 차광막의 조성 경사부를 제외한 부분은, 크롬 함유량이 50원자% 이상이고,

상기 차광막은, X선 광전자 분광법으로 분석하여 얻어지는 N1s의 내로(narrow) 스펙트럼의 최대 피크가 검출 하한값 이하이고,

상기 차광막의 조성 경사부를 제외한 부분은, X선 광전자 분광법으로 분석하여 얻어지는 Cr2p의 내로 스펙트럼이 574eV 이하의 결합 에너지에서 최대 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 차광막의 조성 경사부를 제외한 부분에 있어서의 탄소의 함유량[원자%]을 크롬, 탄소 및 산소의 합계 함유량[원자%]으로 나눈 비율은, 0.1 이상인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 차광막의 조성 경사부는, X선 광전자 분광법으로 분석하여 얻어지는 Cr2p의 내로 스펙트럼이 576eV 이상의 결합 에너지에서 최대 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 차광막은, X선 광전자 분광법으로 분석하여 얻어지는 Si2p의 내로 스펙트럼의 최대 피크가 검출 하한값 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 차광막의 조성 경사부를 제외한 부분은, 크롬 함유량이 80원자% 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 차광막의 조성 경사부를 제외한 부분은, 탄소 함유량이 10원자% 이상 20원자% 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

#### 청구항 7

제5항에 있어서,

상기 차광막의 조성 경사부를 제외한 부분은, 산소 함유량이 10원자% 이상 35원자% 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 차광막의 조성 경사부를 제외한 부분은, 두께 방향에 있어서의 각 구성 원소의 함유량의 차가 모두 10원자% 미만인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 차광막은, 상기 위상 시프트막과의 적층 구조에 있어서의 ArF 엑시머 레이저의 노광광에 대한 광학 농도가 2.0보다 큰 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

**청구항 10**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 차광막은, 두께가 60nm 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

**청구항 11**

제1항 또는 제2항에 기재된 마스크 블랭크를 사용하는 위상 시프트 마스크의 제조 방법으로서,

상기 하드 마스크막 상에 형성된 위상 시프트 패턴을 갖는 레지스트막을 마스크로 하고, 불소계 가스를 사용한 드라이 에칭에 의해, 상기 하드 마스크막에 위상 시프트 패턴을 형성하는 공정과,

상기 위상 시프트 패턴이 형성된 하드 마스크막을 마스크로 하고, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스를 사용한 드라이 에칭에 의해, 차광막에 위상 시프트 패턴을 형성하는 공정과,

상기 위상 시프트 패턴이 형성된 상기 차광막을 마스크로 하고, 불소계 가스를 사용한 드라이 에칭에 의해, 위상 시프트막에 위상 시프트 패턴을 형성하는 공정과,

상기 차광막 상에 형성된 차광 패턴을 갖는 레지스트막을 마스크로 하고, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스를 사용한 드라이 에칭에 의해, 상기 차광막에 차광 패턴을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크의 제조 방법.

**청구항 12**

제11항에 기재된 위상 시프트 마스크의 제조 방법에 의해 제조된 위상 시프트 마스크를 사용하여, 반도체 기판 상의 레지스트막에 전자 패턴을 노광 전사하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 반도체 디바이스의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 위상 시프트 마스크용의 마스크 블랭크, 이 마스크 블랭크를 사용하는 위상 시프트 마스크의 제조 방법 및 이 마스크 블랭크로부터 제조된 위상 시프트 마스크를 사용하는 반도체 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 하프톤형의 위상 시프트 마스크의 마스크 블랭크로서, 투광성 기판 상에 금속 실리사이드계 재료를 포함하는 하프톤 위상 시프트막, 크롬계 재료를 포함하는 차광막, 무기계 재료를 포함하는 에칭 마스크막(하드 마스크막)이 적층된 구조를 갖는 마스크 블랭크가 이전부터 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조). 이 마스크 블랭크를

사용하여 위상 시프트 마스크를 제조하는 경우, 우선 마스크 블랭크의 표면에 형성한 레지스트 패턴을 마스크로 하여 불소계 가스에 의한 드라이 에칭으로 에칭 마스크막을 패터닝하고, 이어서 에칭 마스크막을 마스크로 하여 염소와 산소의 혼합 가스에 의한 드라이 에칭으로 차광막을 패터닝하고, 또한 차광막의 패턴을 마스크로 하여 불소계 가스에 의한 드라이 에칭으로 위상 시프트막을 패터닝한다.

[0003] 한편, 크롬계 재료를 사용한 마스크 블랭크로서는, CrOC와 CrOCN을 조합한 다층막을 차광막 및 반사 방지막으로서 사용하는 것이 제안되어 있다(예를 들어, 특허문헌 2 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2004/090635호 공보  
 (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2001-305713호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 특허문헌 1에 기재되어 있는 마스크 블랭크에 있어서, 크롬계 화합물을 포함하는 차광막은, 위상 시프트막을 투과한 노광광을 소정 이하의 광량으로 저하시키는 차광 성능을 갖출 것이 요구된다. 이 마스크 블랭크로부터 위상 시프트 마스크를 제작할 때, 차광막에 차광대를 포함하는 패턴이 형성된다. 그리고, 위상 시프트막과 차광막의 적층 구조에서 소정의 광학 농도를 만족시킬 것이 요구된다. 동시에, 이 차광막에는, 위상 시프트막을 불소계 가스의 드라이 에칭에 의해 패터닝하여 위상 시프트 패턴을 형성할 때에 에칭 마스크로서 기능할 것이 요구된다. 위상 시프트 마스크의 완성 단계에서는, 차광막에는 차광 패턴 등의 비교적 성긴 패턴이 형성되는 것이 일반적이다. 그러나, 마스크 블랭크로부터 위상 시프트 마스크를 제조하는 도중에 있어서, 차광막은 위상 시프트막에 미세한 전사 패턴인 위상 시프트 패턴을 형성할 때에 에칭 마스크로서 기능할 필요가 있다. 이로 인해, 차광막에 있어서도 미세 패턴을 높은 치수 정밀도로 형성할 수 있는 것이 요망된다.

[0006] 크롬계 재료를 포함하는 차광막의 드라이 에칭에서는, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스(산소 함유 염소계 가스)가 에칭 가스로서 사용된다. 일반적으로 이 산소 함유 염소계 가스를 에칭 가스로 사용하는 드라이 에칭은, 이방성 에칭의 경향이 작고, 등방성 에칭의 경향이 크다.

[0007] 일반적으로 드라이 에칭에 의해 박막에 패턴을 형성하는 경우, 에칭이 막의 두께 방향 뿐만 아니라, 박막에 형성되는 패턴의 측벽 방향으로의 에칭, 소위 사이드 에칭이 진행된다. 이 사이드 에칭의 진행을 억제하기 위해, 드라이 에칭시, 기판의 박막이 형성되어 있는 주표면의 반대측으로부터 바이어스 전압을 가하고, 에칭 가스가 막의 두께 방향에 보다 많이 접촉하도록 제어하는 것이 지금까지도 행해지고 있다. 불소계 가스와 같이 이온성의 플라즈마가 되는 경향이 큰 에칭 가스를 사용하는 이온 주체의 드라이 에칭의 경우에는, 바이어스 전압을 가함에 따른 에칭 방향의 제어성이 높고, 에칭의 이방성이 높아지기 때문에, 에칭되는 박막의 사이드 에칭량을 미소하게 할 수 있다.

[0008] 한편, 산소 함유 염소계 가스에 의한 드라이 에칭의 경우, 산소 가스는 라디칼성의 플라즈마가 되는 경향이 높기 때문에, 바이어스 전압을 가함에 따른 에칭 방향의 제어 효과가 작고, 에칭의 이방성을 높이는 것이 어렵다. 이로 인해, 산소 함유 염소계 가스를 사용하는 드라이 에칭에 의해 크롬계 재료를 포함하는 차광막에 패턴을 형성하는 경우, 사이드 에칭량이 커지기 쉽다.

[0009] 유기계 재료를 포함하는 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 하여, 산소 함유 염소계 가스를 사용한 드라이 에칭으로 크롬계 재료의 차광막을 패터닝하는 경우, 레지스트 패턴은 상방으로부터 에칭되어 감퇴해간다. 이때, 패턴의 측벽 방향도 에칭되어 감퇴한다. 이로 인해, 레지스트막에 형성하는 패턴의 폭은, 미리 사이드 에칭에 의한 감퇴량을 예상하여 설계되어 있다. 또한, 레지스트막에 형성하는 패턴의 폭은, 크롬계 재료의 차광막의 사이드 에칭량도 예상하여 설계되어 있다.

[0010] 최근, 크롬계 재료의 차광막 상에, 산소 함유 염소계 가스의 드라이 에칭에 대하여, 크롬계 재료와의 사이에서 충분한 에칭 선택성을 갖는 재료를 포함하는, 하드 마스크막을 형성한 마스크 블랭크가 사용되기 시작하고

있다. 이 마스크 블랭크에서는, 레지스트 패턴을 마스크로 하는 드라이 에칭에 의해 하드 마스크막에 패턴을 형성한다. 그리고, 패턴을 갖는 하드 마스크막을 마스크로 하고, 산소 함유 염소계 가스의 드라이 에칭을 차광막에 대하여 행하여, 차광막에 패턴을 형성한다. 이 하드 마스크막은, 불소계 가스의 드라이 에칭으로 패턴링 가능한 재료로 형성되는 것이 일반적이다. 불소계 가스의 드라이 에칭은 이온 주체의 에칭이기 때문에, 이방성 에칭의 경향이 크다. 이로 인해, 위상 시프트 패턴이 형성된 하드 마스크막에 있어서의 패턴 측벽의 사이드 에칭량은 작다. 또한, 불소계 가스의 드라이 에칭의 경우, 하드 마스크막에 패턴을 형성하기 위한 레지스트 패턴에 있어서도 사이드 에칭량이 작아지는 경향이 있다. 이로 인해, 크롬계 재료의 차광막에 대해서도, 산소 함유 염소계 가스의 드라이 에칭에 있어서의 사이드 에칭량이 작은 것에 대한 요구가 높아지고 있다.

[0011] 이 크롬계 재료의 차광막에 있어서의 사이드 에칭의 문제를 해결하는 수단으로서, 산소 함유 염소계 가스의 드라이 에칭에 있어서, 산소 함유 염소계 가스 중의 염소계 가스의 혼합 비율을 대폭으로 높이는 것이 검토되고 있다. 염소계 가스는, 이온성의 플라즈마가 되는 경향이 크기 때문이다. 염소계 가스의 비율을 높인 산소 함유 염소계 가스를 사용한 드라이 에칭에서는, 크롬계 재료의 차광막의 에칭 레이트가 저하되는 것은 피할 수 없다. 이 크롬계 재료의 차광막의 에칭 레이트의 저하를 보충하기 위해, 드라이 에칭시에 가해지는 바이어스 전압을 대폭으로 높게 하는(이하, 염소계 가스의 비율을 높인 산소 함유 염소계 가스를 사용하고, 또한 높은 바이어스 전압을 가한 상태에서 행해지는 드라이 에칭을 "산소 함유 염소계 가스의 고바이어스 에칭"이라 함) 것도 검토되고 있다.

[0012] 이 산소 함유 염소계 가스의 고바이어스 에칭에 의한 크롬계 재료의 차광막에 대한 에칭 레이트는, 종래의 에칭 조건에서의 드라이 에칭을 행하는 경우와 손색없는 레벨이다. 에칭시에 발생하는 차광막의 사이드 에칭량도 종래보다도 작게 할 수는 있다. 그러나, 위상 시프트막에 형성해야 할 패턴의 미세화가 한층 더 요구되고 있으며, 산소 함유 염소계 가스에 의한 드라이 에칭시에 있어서의 크롬계 차광막의 사이드 에칭량의 저감이 한층 더 필요로 되고 있어, 단순히 바이어스 전압을 높게 하는 것만으로는 충분하지 않다.

[0013] 상술한 문제의 해결을 위해, 본 발명에서는, 투광성 기관 상에, 규소를 함유하는 재료로 형성된 위상 시프트막, 크롬을 함유하는 재료로 형성된 차광막, 하드 마스크막이 이 순서대로 적층된 구조를 구비하는 마스크 블랭크이며, 하드 마스크막을 마스크로 하고, 산소 함유 염소계 가스를 에칭 가스로 사용하고, 또한 고바이어스 에칭 조건으로 차광막을 패턴링한 경우, 형성된 차광막의 패턴의 사이드 에칭량이 대폭으로 저감된 마스크 블랭크를 제공한다. 또한, 본 발명은, 이 마스크 블랭크를 사용함으로써, 위상 시프트막에 고정밀도로 미세한 패턴을 형성하는 것이 가능한 위상 시프트 마스크의 제조 방법을 제공한다. 또한, 그 위상 시프트 마스크를 사용하는 반도체 디바이스의 제조 방법을 제공한다.

**과제의 해결 수단**

[0014] 본 발명은 상기한 과제를 해결하는 수단으로서, 이하의 구성을 갖는다.

[0015] (구성 1)

[0016] 투광성 기관 상에, 위상 시프트막, 차광막 및 하드 마스크막이 이 순서대로 적층된 구조를 구비하는 마스크 블랭크이며,

[0017] 상기 위상 시프트막은, 규소를 함유하는 재료를 포함하고,

[0018] 상기 하드 마스크막은, 규소 및 탄탈륨으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 함유하는 재료를 포함하고,

[0019] 상기 차광막은, 상기 하드 마스크막측의 표면 및 그 근방의 영역에 산소 함유량이 증가한 조성 경사부를 갖는 단층막이고,

[0020] 상기 차광막은, 크롬, 산소 및 탄소를 함유하는 재료를 포함하고,

[0021] 상기 차광막의 조성 경사부를 제외한 부분은, 크롬 함유량이 50원자% 이상이고,

[0022] 상기 차광막은, X선 광전자 분광법으로 분석하여 얻어지는 Ni<sub>1s</sub>의 내로 스펙트럼의 최대 피크가 검출 하한값 이하이고,

[0023] 상기 차광막의 조성 경사부를 제외한 부분은, X선 광전자 분광법으로 분석하여 얻어지는 Cr<sub>2p</sub>의 내로 스펙트럼이 574eV 이하의 결합 에너지에서 최대 피크를 갖는

[0024] 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

- [0025] (구성 2)
- [0026] 구성 1에 있어서, 상기 차광막의 조성 경사부를 제외한 부분에 있어서의 탄소의 함유량[원자%]을 크롬, 탄소 및 산소의 합계 함유량[원자%]으로 나눈 비율은, 0.1 이상인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.
- [0027] (구성 3)
- [0028] 구성 1 또는 2에 있어서, 상기 차광막의 조성 경사부는, X선 광전자 분광법으로 분석하여 얻어지는 Cr2p의 내로 스펙트럼이 576eV 이상의 결합 에너지에서 최대 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.
- [0029] (구성 4)
- [0030] 구성 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 상기 차광막은, X선 광전자 분광법으로 분석하여 얻어지는 Si2p의 내로 스펙트럼의 최대 피크가 검출 하한값 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.
- [0031] (구성 5)
- [0032] 구성 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 상기 차광막의 조성 경사부를 제외한 부분은, 크롬 함유량이 80원자% 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.
- [0033] (구성 6)
- [0034] 구성 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 차광막의 조성 경사부를 제외한 부분은, 탄소 함유량이 10원자% 이상 20원자% 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.
- [0035] (구성 7)
- [0036] 구성 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 상기 차광막의 조성 경사부를 제외한 부분은, 산소 함유량이 10원자% 이상 35원자% 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.
- [0037] (구성 8)
- [0038] 구성 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 상기 차광막의 조성 경사부를 제외한 부분은, 두께 방향에 있어서의 각 구성 원소의 함유량의 차가 모두 10원자% 미만인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.
- [0039] (구성 9)
- [0040] 구성 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, 상기 차광막은, 상기 위상 시프트막과의 적층 구조에 있어서의 ArF 엑시머 레이저의 노광광에 대한 광학 농도가 2.0보다 큰 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.
- [0041] (구성 10)
- [0042] 구성 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 상기 차광막은, 두께가 60nm 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.
- [0043] (구성 11)
- [0044] 구성 1 내지 10 중 어느 하나에 기재된 마스크 블랭크를 사용하는 위상 시프트 마스크의 제조 방법이며,
- [0045] 상기 하드 마스크막 상에 형성된 위상 시프트 패턴을 갖는 레지스트막을 마스크로 하고, 불소계 가스를 사용한 드라이 에칭에 의해, 상기 하드 마스크막에 위상 시프트 패턴을 형성하는 공정과,
- [0046] 상기 위상 시프트 패턴이 형성된 하드 마스크막을 마스크로 하고, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스를 사용한 드라이 에칭에 의해, 차광막에 위상 시프트 패턴을 형성하는 공정과,
- [0047] 상기 위상 시프트 패턴이 형성된 상기 차광막을 마스크로 하고, 불소계 가스를 사용한 드라이 에칭에 의해, 위상 시프트막에 위상 시프트 패턴을 형성하는 공정과,
- [0048] 상기 차광막 상에 형성된 차광 패턴을 갖는 레지스트막을 마스크로 하고, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스를 사용한 드라이 에칭에 의해, 상기 차광막에 차광 패턴을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크의 제조 방법.
- [0049] (구성 12)
- [0050] 구성 11에 기재된 위상 시프트 마스크를 사용하여, 반도체 기판 상의 레지스트막에 전사 패턴을 노광 전사하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 반도체 디바이스의 제조 방법.

**발명의 효과**

[0051] 이상의 구성을 갖는 본 발명의 마스크 블랭크에 의하면, 투광성 기관 상에, 규소를 함유하는 재료로 형성된 위상 시프트막, 크롬을 함유하는 재료로 형성된 차광막, 하드 마스크막이 이 순서대로 적층된 구조를 구비하는 마스크 블랭크이며, 산소 함유 염소계 가스를 에칭 가스로 사용하고, 또한 고바이어스 에칭 조건에 의한 드라이 에칭에 의해 이 차광막을 패터닝한 경우에 있어서도, 그에 의해 형성되는 차광막의 패턴의 사이드 에칭량을 대폭으로 저감할 수 있다. 또한, 이 형성되는 차광막의 패턴을 에칭 마스크로 하는 드라이 에칭으로 위상 시프트막을 패터닝했을 때에, 고정밀도이면서 미세한 패턴을 형성할 수 있다. 이로 인해, 고정밀도이면서 미세한 위상 시프트 패턴을 구비하는 위상 시프트 마스크를 얻을 수 있다. 또한, 이 위상 시프트 마스크를 사용한 반도체 디바이스의 제조에 있어서, 반도체 디바이스 상의 레지스트막 등에 정밀도 양호하게 패턴을 전사하는 것이 가능하게 된다.

**도면의 간단한 설명**

[0052] 도 1은 마스크 블랭크의 실시 형태의 단면 개략도이다.  
 도 2는 위상 시프트 마스크의 제조 공정을 도시하는 단면 개략도이다.  
 도 3은 실시예 1에 관한 마스크 블랭크의 차광막에 대하여, XPS 분석(깊이 방향 화학 결합 상태 분석)을 행한 결과(Cr2p 내로 스펙트럼)를 도시하는 도면이다.  
 도 4는 실시예 1에 관한 마스크 블랭크의 차광막에 대하여, XPS 분석(깊이 방향 화학 결합 상태 분석)을 행한 결과(O1s 내로 스펙트럼)를 도시하는 도면이다.  
 도 5는 실시예 1에 관한 마스크 블랭크의 차광막에 대하여, XPS 분석(깊이 방향 화학 결합 상태 분석)을 행한 결과(N1s 내로 스펙트럼)를 도시하는 도면이다.  
 도 6은 실시예 1에 관한 마스크 블랭크의 차광막에 대하여, XPS 분석(깊이 방향 화학 결합 상태 분석)을 행한 결과(C1s 내로 스펙트럼)를 도시하는 도면이다.  
 도 7은 실시예 1에 관한 마스크 블랭크의 차광막에 대하여, XPS 분석(깊이 방향 화학 결합 상태 분석)을 행한 결과(Si2p 내로 스펙트럼)를 도시하는 도면이다.  
 도 8은 실시예 2에 관한 마스크 블랭크의 차광막에 대하여, XPS 분석(깊이 방향 화학 결합 상태 분석)을 행한 결과(Cr2p 내로 스펙트럼)를 도시하는 도면이다.  
 도 9는 실시예 2에 관한 마스크 블랭크의 차광막에 대하여, XPS 분석(깊이 방향 화학 결합 상태 분석)을 행한 결과(O1s 내로 스펙트럼)를 도시하는 도면이다.  
 도 10은 실시예 2에 관한 마스크 블랭크의 차광막에 대하여, XPS 분석(깊이 방향 화학 결합 상태 분석)을 행한 결과(N1s 내로 스펙트럼)를 도시하는 도면이다.  
 도 11은 실시예 2에 관한 마스크 블랭크의 차광막에 대하여, XPS 분석(깊이 방향 화학 결합 상태 분석)을 행한 결과(C1s 내로 스펙트럼)를 도시하는 도면이다.  
 도 12는 실시예 2에 관한 마스크 블랭크의 차광막에 대하여, XPS 분석(깊이 방향 화학 결합 상태 분석)을 행한 결과(Si2p 내로 스펙트럼)를 도시하는 도면이다.  
 도 13은 비교예 1에 관한 마스크 블랭크의 차광막에 대하여, XPS 분석(깊이 방향 화학 결합 상태 분석)을 행한 결과(Cr2p 내로 스펙트럼)를 도시하는 도면이다.  
 도 14는 비교예 1에 관한 마스크 블랭크의 차광막에 대하여, XPS 분석(깊이 방향 화학 결합 상태 분석)을 행한 결과(O1s 내로 스펙트럼)를 도시하는 도면이다.  
 도 15는 비교예 1에 관한 마스크 블랭크의 차광막에 대하여, XPS 분석(깊이 방향 화학 결합 상태 분석)을 행한 결과(N1s 내로 스펙트럼)를 도시하는 도면이다.  
 도 16은 비교예 1에 관한 마스크 블랭크의 차광막에 대하여, XPS 분석(깊이 방향 화학 결합 상태 분석)을 행한 결과(C1s 내로 스펙트럼)를 도시하는 도면이다.  
 도 17은 비교예 1에 관한 마스크 블랭크의 차광막에 대하여, XPS 분석(깊이 방향 화학 결합 상태 분석)을 행한

결과(Si2p 내로 스펙트럼)를 도시하는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0053] 이하, 본 발명의 각 실시 형태에 대하여 설명하지만, 우선 본 발명에 이른 경위에 대하여 설명한다. 종래의 마스크 블랭크를 구성하는 크롬(Cr)계 재료로서는, CrON, CrOCN 등의 질소(N)를 함유하는 재료가 알려져 있다. 이것은, 스퍼터링법에 의해 크롬계 재료를 성막할 때에 산소를 함유하는 가스에 더하여 질소 가스를 반응성 가스로 사용함으로써 크롬계 재료막의 결합 품질이 향상되기 때문이다. 또한, 크롬계 재료막에 질소를 함유시킴으로써, 산소 함유 염소계 가스에 의한 드라이 에칭에 대한 에칭 레이트가 빨라진다. 이에 비해, Cr계 재료의 성막시에 프리스퍼터를 행하는 성막 방법이 크롬계 재료막에 대하여 행해지게 되었다. 이 프리스퍼터를 행함으로써 크롬계 재료막의 결합 품질을 개선할 수 있기 때문에, 결합 품질의 향상을 위한 N<sub>2</sub> 가스를 사용하지 않는 성막이 가능하게 된다.
- [0054] 상기한 바와 같이, 크롬계 재료막에 대한 고바이어스 에칭에서의 드라이 에칭에서는, 동일한 에칭 가스의 조건을 사용하여 통상의 바이어스 전압으로 행하는 드라이 에칭(이하, "통상 조건의 드라이 에칭"이라 함)에 비해 막 두께 방향의 에칭의 에칭 레이트를 대폭으로 빠르게 할 수 있다. 통상, 박막을 드라이 에칭할 때에는, 화학 반응에 의한 에칭과 물리적 작용에 의한 에칭의 양쪽이 행해진다. 화학 반응에 의한 에칭은 플라즈마 상태의 에칭 가스가 박막의 표면에 접촉하고, 박막 중의 금속 원소와 결합하여 저비점의 화합물을 생성하여 승화하는 프로세스로 행해진다. 화학 반응에 의한 에칭에서는, 다른 원소와 결합 상태에 있는 금속 원소에 대하여 그 결합을 끊어 저비점의 화합물을 생성한다. 이에 비해, 물리적인 에칭은, 바이어스 전압에 의해 가속된 에칭 가스 중의 이온성의 플라즈마가 박막의 표면에 충돌함으로써(이 현상을 "이온 충격"이라고도 함), 박막 표면의 금속 원소를 포함하는 각 원소를 물리적으로 튕겨(이때 원소간의 결합이 끊어짐), 그 금속 원소와 저비점의 화합물을 생성하여 승화하는 프로세스로 행해진다.
- [0055] 고바이어스 에칭은, 통상 조건의 드라이 에칭에 비해 물리적 작용에 의한 드라이 에칭을 높인 것이다. 물리적 작용에 의한 에칭은, 막 두께 방향으로의 에칭에 대하여 크게 기여하지만, 패턴의 측벽 방향으로의 에칭에는 별로 기여하지 않는다. 이에 비해, 화학 반응에 의한 에칭은, 막 두께 방향으로의 에칭 및 패턴의 측벽 방향으로의 에칭의 어느 쪽에도 기여하는 것이다. 따라서, 사이드 에칭량을 종래보다도 작게 하기 위해서는, 크롬계 재료의 차광막에 있어서의 화학 반응에 의한 에칭이 되기 쉬움을 종래보다도 저감하면서, 물리적 작용에 의한 드라이 에칭이 되기 쉬움을 종래와 동등 정도로 유지하는 것이 필요로 된다.
- [0056] 크롬계 재료의 차광막에 있어서의 화학 반응에 의한 에칭에 관한 에칭량을 작게 하는 가장 단순한 어프로치는, 차광막 중의 크롬 함유량을 증가시키는 것이다. 그러나, 차광막을 크롬 금속만으로 형성하면, 물리적 작용에 의한 드라이 에칭에 관한 에칭량이 대폭으로 작아져버린다. 물리적 작용에 의한 드라이 에칭의 경우에도, 막중으로부터 튕겨진 크롬 원소가 염소와 산소와 결합하여 염화크로 밀(CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 크롬의 저비점의 화합물)이 되지 않으면, 크롬 원소가 차광막에 재부착되어버려, 제거되지 않는다. 에칭 가스의 공급량을 증가시키는 것에는 한계가 있기 때문에, 차광막 중의 크롬 함유량이 지나치게 많으면, 차광막의 에칭 레이트가 대폭으로 저하되어버린다.
- [0057] 차광막의 에칭 레이트가 대폭으로 저하되면, 차광막을 패터닝할 때의 에칭 타임이 대폭으로 길어진다. 차광막을 패터닝할 때의 에칭 타임이 길어지면, 차광막의 측벽이 에칭 가스에 노출되는 시간이 길어지고, 사이드 에칭량이 증가하는 것으로 이어진다. 차광막 중의 크롬 함유량을 증가시킨다는, 차광막의 에칭 레이트가 크게 저하되는 어프로치는, 사이드 에칭량의 억제로는 이어지지 않는다.
- [0058] 그래서, 차광막 중의 크롬 이외의 구성 원소에 대하여 예의 검토하였다. 사이드 에칭량을 억제하기 위해서는, 화학 반응에 의한 에칭을 촉진하는 산소 라디칼을 소비하는 경원소를 함유시키는 것이 효과적이다. 차광막을 형성하는 재료에는, 일정 이상의 패터닝 특성, 차광 성능, 세정시에 있어서의 약액 내성 등이 적어도 요구되기 때문에, 차광막을 형성하는 크롬계 재료에 일정량 이상 함유시킬 수 있는 경원소는 한정된다. 크롬계 재료에 일정량 이상 함유시키는 경원소로서 대표적인 것으로서는, 산소, 질소, 탄소를 들 수 있다. 차광막을 형성하는 크롬계 재료에 산소를 함유시킴으로써, 고바이어스 에칭 및 통상 조건의 드라이 에칭의 어느 경우에도 에칭 레이트가 대폭으로 빨라진다. 동시에 사이드 에칭의 에칭도 진행되기 쉬워지지만, 막 두께 방향의 에칭 타임이 크게 단축되어, 차광막의 측벽이 에칭 가스에 노출되는 시간이 짧아진다. 이것들을 고려하면 고바이어스 에칭의 경우, 차광막을 형성하는 크롬계 재료에는 산소를 함유시킬 필요가 있다.
- [0059] 차광막을 형성하는 크롬계 재료에 질소를 함유시키면, 산소를 함유시키는 경우만큼 현저하지 않지만, 고바이어

스 에칭 및 통상 조건의 드라이 에칭의 어느 경우에도 에칭 레이트는 빨라진다. 그러나, 사이드 에칭도 진행되기 쉬워진다. 차광막을 형성하는 크롬계 재료에 질소를 함유시킴으로써 막 두께 방향의 에칭 타임이 단축되는 정도에 비해, 사이드 에칭의 진행되기 쉬움이 커지는 것을 고려하면, 고바이어스 에칭의 경우, 차광막을 형성하는 크롬계 재료에는 질소를 함유시키지 않는 편이 양호하다고 할 수 있다.

[0060] 통상 조건의 드라이 에칭의 경우, 차광막을 형성하는 크롬계 재료에 탄소를 함유시키면, 크롬만을 포함하는 차광막의 경우보다도 에칭 레이트가 약간 느려진다. 그러나, 차광막을 형성하는 크롬계 재료에 탄소를 함유시키면, 크롬만을 포함하는 차광막의 경우보다도 물리적 작용에 의한 에칭에 대한 내성이 낮아진다. 이로 인해, 고바이어스 에칭의 경우, 차광막을 형성하는 크롬계 재료에 탄소를 함유시키면, 크롬만을 포함하는 차광막의 경우보다도 에칭 레이트가 빨라진다. 또한, 차광막을 형성하는 크롬계 재료에 탄소를 함유시키는 경우, 사이드 에칭을 촉진하는 산소 라디칼을 소비하기 때문에, 산소나 질소를 함유시키는 경우에 비해 사이드에칭의 에칭이 진행되기 어렵다. 이것들을 고려하면 고바이어스 에칭의 경우, 차광막을 형성하는 크롬계 재료에는 탄소를 함유시킬 필요가 있다.

[0061] 차광막을 형성하는 재료에 질소를 함유시킨 경우와 탄소를 함유시킨 경우 사이에서 이러한 큰 차이가 발생하는 것은, Cr-N 결합과 Cr-C 결합 사이의 차이에 기인한다. Cr-N 결합은 결합 에너지(속박 에너지)가 낮고, 결합의 해리가 되기 쉬운 경향이 있다. 이로 인해, 플라즈마 상태의 염소와 산소가 접촉하면, Cr-N 결합을 해리하여 저비점의 염화크로미를 형성하기 쉽다. 이에 비해, Cr-C 결합은 결합 에너지가 높고, 결합의 해리가 되기 어려운 경향이 있다. 이로 인해, 플라즈마 상태의 염소와 산소가 접촉하여도 Cr-C 결합을 해리하여 저비점의 염화크로미를 형성하기 어렵다.

[0062] 고바이어스 에칭은, 물리적 작용에 의한 드라이 에칭의 경향이 크다. 물리적 작용에 의한 드라이 에칭에서는, 이온 충격에 의해 박막 중의 각 원소가 튀기지만, 그 때에 각 원소간의 결합이 끊어진 상태가 되기 쉽다. 이로 인해, 원소간의 결합 에너지의 높이의 차이에 의해 발생하는 염화크로미의 생성되기 쉬움의 차는, 화학 반응에 의한 에칭의 경우에 비해 작다. 바이어스 전압에 의해 발생하는 물리적 작용에 의한 에칭은, 막 두께 방향의 에칭에 대하여 크게 기여하는 반면, 패턴의 측벽 방향으로의 에칭으로는 별로 기여하지 않는다. 따라서, 차광막의 막 두께 방향으로의 고바이어스 에칭에서는, Cr-N 결합과 Cr-C 결합 사이에서의 에칭되기 쉬움의 차는 작다.

[0063] 이에 비해, 차광막의 측벽 방향으로 진행되는 사이드 에칭에서는, 화학 반응에 의한 에칭의 경향이 높다. 이로 인해, 차광막을 형성하는 재료 중에 있어서의 Cr-N 결합의 존재 비율이 높으면, 사이드 에칭이 진행되기 쉽다. 한편, 차광막을 형성하는 재료 중에 있어서의 Cr-C 결합의 존재 비율이 높으면, 사이드 에칭이 진행되기 어렵다.

[0064] 이것들을 종합적으로 고려한 결과, 패턴이 형성된 하드 마스크막을 에칭 마스크로 하는 고바이어스 에칭으로 드라이 에칭되는 차광막은, 하드 마스크막측의 표면 및 그 근방의 영역에 산소 함유량이 증가한 조성 경사부를 갖는 단층막이며, 그 차광막은, 크롬, 산소 및 탄소를 함유하는 재료를 포함하고, 차광막의 조성 경사부를 제외한 부분은 크롬 함유량이 50원자% 이상이고, 그 차광막은 X선 광전자 분광법(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)으로 분석하여 얻어지는 N1s의 내로 스펙트럼의 최대 피크가 검출 하한값 이하이고, 차광막의 조성 경사부를 제외한 부분은, X선 광전자 분광법으로 분석하여 얻어지는 Cr2p의 내로 스펙트럼이 574eV 이하의 결합 에너지에서 최대 피크를 갖는 것이면 된다는 결론에 이르렀다.

[0065] 이하, 도면에 기초하여 상술한 본 발명의 상세한 구성을 설명한다. 또한, 각 도면에 있어서 마찬가지로의 구성 요소에는 동일한 부호를 부여하여 설명을 행한다.

[0066] <마스크 블랭크>

[0067] 도 1에, 마스크 블랭크의 실시 형태의 개략 구성을 도시한다. 도 1에 도시한 마스크 블랭크(100)는, 투광성 기관(1)에 있어서의 한쪽의 주표면 상에 위상 시프트막(2), 차광막(3) 및 하드 마스크막(4)이 이 순서대로 적층된 구성이다. 또한, 마스크 블랭크(100)는, 하드 마스크막(4) 상에 필요에 따라 레지스트막을 적층시킨 구성이어도 된다. 이하, 마스크 블랭크(100)의 주요 구성부의 상세한 내용을 설명한다.

[0068] [투광성 기관]

[0069] 투광성 기관(1)은, 리소그래피에 있어서의 노광 공정에서 사용되는 노광광에 대하여 투과성이 양호한 재료를 포함한다. 이러한 재료로서는, 합성 석영 유리, 알루미늄실리케이트 유리, 소다 석회 유리, 저열팽창 유리(SiO<sub>2</sub>-

TiO<sub>2</sub> 유리 등), 기타 각종 유리 기판을 사용할 수 있다. 특히, 합성 석영 유리를 사용한 기판은, ArF 엑시머 레이저광(파장: 약 193nm)에 대한 투과성이 높기 때문에, 마스크 블랭크(100)의 투광성 기판(1)으로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0070] 또한, 여기서 말하는 리소그래피에 있어서의 노광 공정이란, 이 마스크 블랭크(100)를 사용하여 제작된 위상 시프트 마스크를 사용한 리소그래피에 있어서의 노광 공정이며, 이하에 있어서 노광광이란 이 노광 공정에서 사용되는 노광광인 것으로 한다. 이 노광광으로서는 ArF 엑시머 레이저광(파장: 193nm), KrF 엑시머 레이저광(파장: 248nm), i선광(파장: 365nm)이 모두 적용 가능하지만, 노광 공정에 있어서의 위상 시프트 패턴의 미세화의 관점에서는, ArF 엑시머 레이저광을 노광광에 적용하는 것이 바람직하다. 이로 인해, 이하에 있어서는 ArF 엑시머 레이저광을 노광광에 적용한 경우에 관한 실시 형태를 설명한다.

[0071] [위상 시프트막]

[0072] 위상 시프트막(2)은, 노광 전사 공정에서 사용되는 노광광에 대하여 소정의 투과율을 갖고, 또한 위상 시프트막(2)을 투과한 노광광과, 위상 시프트막(2)의 두께와 동일한 거리만큼 대기 중을 투과한 노광광이 소정의 위상차가 되는 광학 특성을 갖는다.

[0073] 이러한 위상 시프트막(2)은, 여기에서는 규소(Si)를 함유하는 재료로 형성되어 있는 것으로 한다. 또한 위상 시프트막(2)은, 규소 이외에 질소(N)를 함유하는 재료로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 위상 시프트막(2)은, 불소계 가스를 사용한 드라이 에칭에 의해 패터닝이 가능하고, 후술하는 차광막(3)을 구성하는 CrOC막에 대하여 충분한 에칭 선택성을 갖는 재료를 사용한다.

[0074] 또한 위상 시프트막(2)은, 불소계 가스를 사용한 드라이 에칭에 의해 패터닝이 가능하면, 반금속 원소, 비금속 원소, 금속 원소로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 더 함유하고 있어도 된다.

[0075] 이 중, 반금속 원소는, 규소 뿐만 아니라 어느 반금속 원소여도 된다. 비금속 원소는, 질소 뿐만 아니라 어느 비금속 원소여도 되고, 예를 들어 산소(O), 탄소(C), 불소(F) 및 수소(H)로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 함유시키면 바람직하다. 금속 원소는, 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 니오븀(Nb), 마니슘(V), 코발트(Co), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 루테튬(Ru), 주석(Sn), 붕소(B), 게르마늄(Ge)이 예시된다.

[0076] 이러한 위상 시프트막(2)은, 예를 들어 MoSiN으로 구성되고, 노광광(예를 들어 ArF 엑시머 레이저광)에 대한 소정의 위상차(예를 들어, 140[deg] 내지 190[deg], 바람직하게는 150[deg] 내지 180[deg])와 소정의 투과율(예를 들어, 1% 내지 30%)을 만족하도록, 위상 시프트막(2)의 굴절률 n, 소외 계수 k 및 막 두께가 각각 선정되고, 그 굴절률 n 및 소외 계수 k가 되도록 막 재료의 조성이나 막의 성막 조건이 조정되어 있다.

[0077] [차광막]

[0078] 차광막(3)은, 이 마스크 블랭크(100)에 형성되는 차광대 패턴을 포함하는 차광 패턴을 구성하는 막이며, 리소그래피에 있어서의 노광 공정에서 사용되는 노광광에 대하여 차광성을 갖는 막이다. 차광막(3)은, 위상 시프트막(2)과의 적층 구조에서, 예를 들어 파장 193nm의 ArF 엑시머 레이저광에 대한 광학 농도(OD)가 2.0보다 큰 것이 요구되며, 2.8 이상인 것이 바람직하고, 3.0 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 리소그래피에 있어서의 노광 공정에 있어서 노광광의 반사에 의한 노광 전사의 문제를 방지하기 위해, 양측 주표면에 있어서의 노광광의 표면 반사율이 낮게 억제되어 있다. 특히, 노광 장치의 축소 광학계로부터의 노광광의 반사광이 닿는, 차광막(3)에 있어서의 표면층(투광성 기판(1)으로부터 가장 먼 층의 표면)의 반사율은, 예를 들어 40% 이하(바람직하게는 30% 이하)인 것이 요망된다. 이것은, 차광막(3)의 표면과 축소 광학계의 렌즈 사이에서의 다중 반사에 의해 발생하는 미광을 억제하기 위함이다.

[0079] 또한, 차광막(3)은, 위상 시프트막(2)에 전사 패턴(위상 시프트 패턴)을 형성하기 위한 불소계 가스에 의한 드라이 에칭시에 에칭 마스크로서 기능할 필요가 있다. 이로 인해, 차광막(3)은 불소계 가스에 의한 드라이 에칭에 있어서, 위상 시프트막(2)에 대하여 충분한 에칭 선택성을 갖는 재료를 적용할 필요가 있다. 차광막(3)에는, 위상 시프트막(2)에 형성해야 할 미세 패턴을 고정밀도로 형성할 수 있는 것이 요구된다. 차광막(3)의 막 두께는 60nm 이하인 것이 바람직하고, 55nm 이하이면 보다 바람직하고, 50nm 이하이면 특히 바람직하다. 차광막(3)의 막 두께가 지나치게 두꺼우면, 형성해야 할 미세 패턴을 고정밀도로 형성할 수 없다. 한편, 차광막(3)은, 상기한 바와 같이 요구되는 광학 농도를 만족하는 것이 요구된다. 이로 인해, 차광막(3)의 막 두께는 15nm보다 큰 것이 요구되며, 20nm 이상인 것이 바람직하고, 25nm 이상이면 보다 바람직하다.

- [0080] 차광막(3)은, 크롬(Cr), 산소(O) 및 탄소(C)를 함유하는 재료를 포함한다. 또한, 차광막(3)은, 하드 마스크막(4)측의 표면 및 그 근방의 영역에 산소 함유량이 증가하는 조성 경사부를 갖는 단층막을 포함한다. 이것은, 제조 공정 중에 있어서, 형성된 차광막(3)의 표면이 산소를 포함하는 분위기 중에 폭로되기 때문에, 차광막(3)의 표면에 있어서만 산소 함유량이 다른 부분보다도 증가하는 영역이 형성된다. 이 산소 함유량은, 산소를 포함하는 분위기 중에 폭로되는 표면이 가장 높고, 표면으로부터 이격될수록 산소의 함유량이 완만하게 저하된다. 그리고, 표면으로부터 어느 정도 이격된 위치로부터는 차광막(3)의 조성이 거의 일정해진다. 이러한 차광막(3)의 표면으로부터 산소 함유량이 변화(완만하게 저하)되는 영역을 조성 경사부로 한다. 또한, 조성 경사부 이외의 영역에 있어서의 차광막(3)은, 구성하는 각 원소의 함유량의 막 두께 방향에서의 차가 모두 10원자% 미만인 것이 바람직하고, 8원자% 이하이면 보다 바람직하고, 5원자% 이하이면 더욱 바람직하다. 또한, 차광막(3)의 조성 경사부는, 그 표면으로부터 5nm 미만의 깊이까지의 영역이면 바람직하고, 4nm 이하의 깊이까지의 영역이면 보다 바람직하고, 3nm 이하의 깊이까지의 영역이면 더욱 바람직하다.
- [0081] 차광막(3)의 조성 경사부를 제외한 부분은, 크롬 함유량이 50원자% 이상이다. 차광막(3)을 고바이어스 에칭으로 패터닝할 때에 발생하는 사이드 에칭을 억제하기 위함이다. 한편, 차광막(3)의 조성 경사부를 제외한 부분은, 크롬 함유량이 80원자% 이하인 것이 바람직하다. 차광막(3)을 고바이어스 에칭으로 패터닝할 때에 충분한 에칭 레이트를 확보하기 위함이다.
- [0082] 차광막(3)은, X선 광전자 분광법으로 분석하여 얻어지는 N1s의 내로 스펙트럼의 최대 피크가 검출 하한값 이하이다. N1s의 내로 스펙트럼의 피크가 존재하면, 차광막(3)을 형성하는 재료 중에 Cr-N 결합이 소정 비율 이상 존재하게 된다. 차광막(3)을 형성하는 재료 중에 Cr-N 결합이 소정 비율 이상 존재하면, 차광막(3)을 고바이어스 에칭으로 패터닝할 때에 사이드 에칭의 진행을 억제하는 것이 곤란해진다. 차광막(3)에 있어서의 질소(N)의 함유량은, X선 광전자 분광법에 의한 조성 분석에서 검출 한계값 이하인 것이 바람직하다.
- [0083] 차광막(3)의 조성 경사부를 제외한 부분은, X선 광전자 분광법으로 분석하여 얻어지는 Cr2p의 내로 스펙트럼이 574eV 이하의 결합 에너지에서 최대 피크를 갖는다. Cr을 함유하는 재료에 있어서, Cr2p의 내로 스펙트럼이 574eV보다도 높은 결합 에너지에서 최대 피크를 갖고 있는 상태, 즉 화학적으로 이동하고 있는 상태인 경우, 다른 원자(특히 질소)와 결합하고 있는 크롬 원자의 존재 비율이 높은 상태인 것을 나타내고 있다. 이러한 크롬계 재료는 화학 반응이 주체의 에칭에 대한 내성이 낮은 경향이 있어, 사이드 에칭을 억제하는 것이 어렵다. Cr2p의 내로 스펙트럼이 574eV 이하의 결합 에너지에서 최대 피크를 갖는 크롬계 재료로 차광막(3)의 조성 경사부를 제외한 부분을 형성함으로써, 고바이어스 에칭으로 패터닝했을 때의 사이드 에칭의 진행을 억제할 수 있다.
- [0084] 차광막(3)의 조성 경사부를 제외한 부분에 있어서의 탄소의 함유량[원자%]을 크롬, 탄소 및 산소의 합계 함유량[원자%]으로 나눈 비율은, 0.1 이상인 것이 바람직하고, 0.14 이상이면 보다 바람직하다. 상기한 바와 같이, 차광막(3)은 크롬, 산소 및 탄소가 대부분을 차지한다. 차광막(3) 중의 크롬은, Cr-O 결합의 형태, Cr-C 결합의 형태, 산소 및 탄소와 결합하지 않은 형태 중 어느 하나의 형태로 존재하는 것이 대세가 되어 있다. 탄소의 함유량[원자%]을 크롬, 탄소 및 산소의 합계 함유량[원자%]으로 나눈 비율이 높은 Cr계 재료는, 재료 중의 Cr-C 결합의 존재 비율이 높고, 이러한 Cr계 재료를 차광막(3)에 적용함으로써, 고바이어스 에칭으로 패터닝했을 때의 사이드 에칭의 진행을 억제할 수 있다. 또한, 차광막(3)의 조성 경사부를 제외한 부분에 있어서의 탄소의 함유량[원자%]을 크롬 및 탄소의 합계 함유량[원자%]으로 나눈 비율은, 0.14 이상인 것이 바람직하고, 0.16 이상이면 보다 바람직하다.
- [0085] 또한, 차광막(3)은, 크롬, 산소 및 탄소의 합계 함유량이 95원자% 이상인 것이 바람직하고, 98원자% 이상인 것이 보다 바람직하다. 차광막(3)은, 혼입되는 것이 불가피한 불순물을 제외하고, 크롬, 산소 및 탄소를 구성되어 있으면 특히 바람직하다. 또한, 여기에서의 혼입되는 것이 불가피한 불순물이란, 아르곤(Ar), 헬륨(He), 네온(Ne), 크립톤(Kr), 크세논(Xe), 수소(H) 등의 차광막(3)을 스피터링법으로 성막할 때에 혼입되는 것을 피하기 어려운 원소를 말한다. 차광막(3)의 조성 경사부를 제외한 부분은, 산소의 함유량이 10원자% 이상 35원자% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 차광막(3)의 조성 경사부를 제외한 부분은, 탄소의 함유량이 10원자% 이상 20원자% 이하인 것이 바람직하다.
- [0086] 차광막(3)의 조성 경사부는, X선 광전자 분광법으로 분석하여 얻어지는 Cr2p의 내로 스펙트럼이 576eV 이상의 결합 에너지에서 최대 피크를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 차광막(3)은, X선 광전자 분광법으로 분석하여 얻어지는 Si2p의 내로 스펙트럼의 최대 피크가 검출 하한값 이하인 것이 바람직하다. Si2p의 내로 스펙트럼의 피크가 존재하면, 차광막(3)을 형성하는 재료 중에 미결합된 규소나, 다른 원자와 결합한 규소가 소정 비율 이상

존재하게 된다. 이러한 재료는, 산소 함유 염소계 가스에 의한 드라이 에칭에 대한 에칭 레이트가 저하되는 경향이 있기 때문에 바람직하지 않다. 차광막(3)은, 규소의 함유량이 1원자% 이하인 것이 바람직하고, X선 광전자 분광법에 의한 조성 분석에서 검출 한계값 이하인 것이 바람직하다.

[0087] 차광막(3)은, 크롬을 함유하는 타깃을 사용한 반응성 스퍼터링법에 의해 위상 시프트막(2) 상에 성막함으로써 형성할 수 있다. 스퍼터링법으로서는, 직류(DC) 전원을 사용한 것(DC 스퍼터링)이어도, 고주파(RF) 전원을 사용한 것(RF 스퍼터링)이어도 된다. 또한 마그네트론 스퍼터링 방식이어도, 컨벤셔널 방식이어도 된다. DC 스퍼터링 쪽이 기구가 단순하다는 점에서 바람직하다. 또한, 마그네트론 스퍼터링 방식을 사용한 쪽이 성막 레이트가 빨라지고, 생산성이 향상된다는 점에서 바람직하다. 또한, 성막 장치는 인라인형이어도 매엽형이어도 상관없다.

[0088] 차광막(3)을 성막할 때에 사용하는 스퍼터링 가스로서는, 산소를 포함하지 않고 탄소를 포함하는 가스( $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  등)와 산소를 포함하지 않고 산소를 포함하는 가스( $O_2$ ,  $O_3$  등)와 희가스(Ar, Kr, Xe, He, Ne 등)를 포함하는 혼합 가스, 탄소 및 산소를 포함하는 가스( $CO_2$ , CO 등)와 희가스를 포함하는 혼합 가스, 혹은 희가스와 탄소 및 산소를 포함하는 가스에, 산소를 포함하지 않고 탄소를 포함하는 가스( $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  등) 및 탄소를 포함하지 않고 산소를 포함하는 가스의 적어도 한쪽을 포함하는 혼합 가스 중 어느 하나가 바람직하다. 특히, 스퍼터링 가스로서  $CO_2$ 와 희가스의 혼합 가스를 사용하면 안전하고,  $CO_2$  가스는 산소 가스보다도 반응성이 낮기 때문에, 챔버 내의 광범위에 균일하게 가스가 돌아서 들어갈 수 있으며, 성막되는 차광막(3)의 막질이 균일해진다는 점에서 바람직하다. 도입 방법으로는 각각 챔버 내에 도입해도 되고, 몇 가지의 가스를 합치거나 또는 모든 가스를 혼합하여 도입해도 된다.

[0089] 타깃의 재료는, 크롬 단체 뿐만 아니라 크롬이 주성분이면 되고, 산소, 탄소 중 어느 하나를 포함하는 크롬, 또는 산소, 탄소를 조합한 것을 크롬에 첨가한 타깃을 사용해도 된다.

[0090] [하드 마스크막]

[0091] 하드 마스크막(4)은, 차광막(3)의 표면에 접하여 형성되어 있다. 하드 마스크막(4)은, 차광막(3)을 에칭할 때에 사용되는 에칭 가스에 대하여 에칭 내성을 갖는 재료로 형성된 막이다. 이 하드 마스크막(4)은, 차광막(3)에 패턴을 형성하기 위한 드라이 에칭이 끝날 때까지의 동안에 에칭 마스크로서 기능할 수 있을 만큼의 막의 두께가 있으면 충분하며, 기본적으로 광학 특성의 제한을 받지 않는다. 이로 인해, 하드 마스크막(4)의 두께는 차광막(3)의 두께에 비해 대폭으로 얇게 할 수 있다.

[0092] 하드 마스크막(4)의 두께는 20nm 이하인 것이 요구되며, 15nm 이하이면 바람직하고, 10nm 이하이면 보다 바람직하다. 하드 마스크막(4)의 두께가 지나치게 두꺼우면, 하드 마스크막(4)에 차광 패턴을 형성하는 드라이 에칭에 있어서 에칭 마스크가 되는 레지스트막의 두께가 필요해져버리기 때문이다. 하드 마스크막(4)의 두께는 3nm 이상인 것이 요구되며, 5nm 이상이면 바람직하다. 하드 마스크막(4)의 두께가 지나치게 얇으면, 산소 함유 염소계 가스에 의한 고바이어스 에칭의 조건에 따라서는, 차광막(3)에 차광 패턴을 형성하는 드라이 에칭이 끝나기 전에 하드 마스크막(4)의 패턴이 소실될 우려가 있기 때문이다.

[0093] 그리고, 이 하드 마스크막(4)에 패턴을 형성하는 불소계 가스에 의한 드라이 에칭에 있어서 에칭 마스크로서 사용하는 유기계 재료의 레지스트막은, 하드 마스크막(4)의 드라이 에칭이 끝날 때까지의 동안에 에칭 마스크로서 기능할 만큼의 막의 두께가 있으면 충분하다. 이로 인해, 하드 마스크막(4)을 형성하지 않은 종래의 구성보다도, 하드 마스크막(4)을 형성함으로써 대폭으로 레지스트막의 두께를 얇게 할 수 있다.

[0094] 하드 마스크막(4)은, 규소 및 탄탈륨으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 함유하는 재료로 형성되는 것이 바람직하다. 규소를 함유하는 재료로 하드 마스크막(4)을 형성하는 경우에는,  $SiO_2$ , SiN, SiON 등을 적용하는 것이 바람직하다. 또한, 이 경우의 하드 마스크막(4)은, 유기계 재료의 레지스트막과의 밀착성이 낮은 경향이 있기 때문에, 하드 마스크막(4)의 표면을 HMDS(Hexamethyldisilazane) 처리를 실시하고, 표면의 밀착성을 향상시키는 것이 바람직하다.

[0095] 또한, 탄탈륨을 함유하는 재료로 하드 마스크막(4)을 형성하는 경우, 탄탈륨 금속 이외에, 탄탈륨에 질소, 산소, 붕소 및 탄소로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 함유시킨 재료 등을 적용하는 것이 바람직하고, 예를 들어 Ta, TaN, TaO, TaON, TaBN, TaBO, TaBON, TaCN, TaCO, TaCON, TaBCN, TaBOCN 등을 들 수 있다. 하드 마스크막(4)은 탄탈륨(Ta)과 산소(O)를 포함하고, O의 함유량이 50원자% 이상인 재료(이하, TaO계 재료라 함)로

형성하면 바람직하다.

- [0096] 하드 마스크막(4)에는, 차광막(3)을 패터닝할 때의 고바이어스 에칭에 대한 에칭 내성이 충분히 높은 것이 요구된다. 에칭 내성이 충분하지 않으면, 하드 마스크막(4)의 패턴의 에지 부분이 에칭되고, 마스크 패턴이 축소되기 때문에, 차광 패턴의 정밀도가 악화된다. Ta를 함유하는 재료는, 재료 중의 산소 함유량을 적어도 50원자% 이상으로 함으로써, 산소 함유 염소계 가스에 의한 드라이 에칭에 대한 내성을 대폭으로 높일 수 있다.
- [0097] TaO계 재료의 하드 마스크막(4)은 결정 구조가 미결정, 바람직하게는 비정질인 것이 요망된다. TaO계 재료의 하드 마스크막(4) 내의 결정 구조가 미결정이나 비정질이면, 단일 구조는 되기 어렵고, 복수의 결정 구조가 혼재한 상태가 되기 쉽다. 이로 인해, 하드 마스크막(4)에 있어서의 TaO계 재료는 TaO 결합, Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결합, TaO<sub>2</sub> 결합 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결합이 혼재하는 상태(혼정 상태)가 되기 쉽다. 하드 마스크막(4)에 있어서의 TaO계 재료는, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결합의 존재 비율이 높아짐에 따라 산소 함유 염소계 가스에 의한 드라이 에칭에 대한 내성이 향상되는 경향이 있다. 또한, 하드 마스크막(4)에 있어서의 TaO계 재료는, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결합의 존재 비율이 높아짐에 따라 수소 침입을 저지하는 특성, 내약성, 내온수성 및 ArF 내광성도 모두 높아지는 경향이 있다.
- [0098] TaO계 재료의 하드 마스크막(4)은 산소 함유량이 50원자% 이상 66.7원자% 미만이면, 막 중의 탄탈륨과 산소의 결합 상태는 Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결합이 주체가 되는 경향이 높아진다고 생각되며, 가장 불안정한 결합인 TaO 결합은, 막 중의 산소 함유량이 50원자% 미만인 경우에 비해 매우 적어진다고 생각된다. TaO계 재료의 하드 마스크막(4)은, 막 중의 산소 함유량이 66.7원자% 이상이면 탄탈륨과 산소의 결합 상태는 TaO<sub>2</sub> 결합이 주체가 되는 경향이 높아진다고 생각되며, 가장 불안정한 결합인 TaO 결합 및 그 다음으로 불안정한 결합인 Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결합은 모두 매우 적어진다고 생각된다.
- [0099] 또한, TaO계 재료의 하드 마스크막(4)은, 막 중의 산소 함유량이 67원자% 이상이면 TaO<sub>2</sub> 결합이 주체가 될 뿐만 아니라, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 결합 상태의 비율도 높아진다고 생각된다. 이러한 산소 함유량이 되면, Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TaO<sub>2</sub>의 결합 상태는 드물게 존재하는 정도가 되고, TaO의 결합 상태는 존재할 수 없게 된다. TaO계 재료의 하드 마스크막(4)은, 막 중의 산소 함유량이 71.4원자% 정도이면 실질적으로 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 결합 상태만으로 형성되어 있다고 생각된다(가장 산화된 결합 상태인 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 산소 함유량이 71.4원자%이기 때문).
- [0100] TaO계 재료의 하드 마스크막(4)은, 산소 함유량이 50원자% 이상이면 가장 안정된 결합 상태의 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 뿐만 아니라, Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TaO<sub>2</sub>의 결합 상태도 포함되게 된다. 한편, TaO계 재료의 하드 마스크막(4)에 있어서, 드라이 에칭 내성에 영향을 주지 않을 정도이며, 가장 불안정한 결합인 TaO 결합이 적은 양이 되는 산소 함유량의 하한값은, 적어도 50원자%라고 생각된다.
- [0101] Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결합은 매우 높은 안정성을 갖는 결합 상태이며, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결합의 존재 비율을 많게 함으로써, 고바이어스 에칭에 대한 내성이 대폭으로 높아진다. 또한, 수소 침입을 저지하는 특성, 내약성, 내온수성 등의 마스크 세정 내성 및 ArF 내광성도 대폭으로 높아진다. 특히, 하드 마스크막(4)을 구성하는 TaO는, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 결합 상태만으로 형성되어 있는 것이 가장 바람직하다. 또한, TaO계 재료의 하드 마스크막(4)은, 질소, 그 밖의 원소는 이들의 작용 효과에 영향이 없는 범위인 것이 바람직하고, 실질적으로 포함되지 않는 것이 바람직하다.
- [0102] 또한, TaO계 재료의 하드 마스크막(4)은, X선 광전자 분광법으로 분석하여 얻어지는 Ta4f의 내로 스펙트럼의 최대 피크가 23eV보다도 큰 재료로 함으로써, 고바이어스 에칭에 대한 내성을 대폭으로 높일 수 있다. 높은 결합 에너지를 갖는 재료는, 산소 함유 염소계 가스에 의한 드라이 에칭에 대한 내성이 향상되는 경향이 있다. 또한, 수소 침입을 저지하는 특성, 내약성, 내온수성 및 ArF 내광도 높아지는 경향이 있다. 탄탈륨 화합물에서 가장 높은 결합 에너지를 갖는 결합 상태는, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결합이다.
- [0103] Ta4f의 내로 스펙트럼의 최대 피크가 23eV 이하인 탄탈륨을 함유하는 재료는, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결합이 존재하기 어려워진다. 그 때문에, TaO계 재료의 하드 마스크막(4)은, X선 광전자 분광법으로 분석하여 얻어지는 Ta4f의 내로 스펙트럼의 최대 피크가 24eV 이상이면 바람직하고, 25eV 이상이면 보다 바람직하고, 25.4eV 이상이면 특히 바람직하다. X선 광전자 분광법으로 분석하여 얻어지는 Ta4f의 내로 스펙트럼의 최대 피크가 25eV 이상이면 하드 마스크막 중에 있어서의 탄탈륨과 산소의 결합 상태는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결합이 주체가 되고, 고바이어스 에칭에 대한 내성이 대폭으로 높아진다.

- [0104] 하드 마스크막(4)을 구성하는 산소 함유량이 50원자%인 TaO계 재료는, 인장응력의 경향을 갖는다. 이에 비해, 차광막(3)을 구성하는 크롬, 산소 및 탄소를 주성분으로 하는 재료(CrOC계 재료)는, 압축 응력의 경향을 갖는다. 일반적으로, 박막의 응력을 저감하는 처리로서 어닐 처리가 있다. 그러나, 크롬계 재료의 박막은 300도 이상의 고온에서 가열하는 것이 곤란하며, CrOC계 재료의 압축 응력을 제로로 하는 것은 어렵다. 본 실시 형태의 마스크 블랭크(100)와 같이, CrOC계 재료의 차광막(3) 상에 TaO계 재료의 하드 마스크막(4)을 적층한 구조로 함으로써, 차광막(3)의 압축 응력과 하드 마스크막(4)의 인장 응력 사이에서 상쇄가 일어나, 적층 구조의 전체에서의 응력을 작게 할 수 있다.
- [0105] [레지스트막]
- [0106] 마스크 블랭크(100)에 있어서, 하드 마스크막(4)의 표면에 접하여, 유기계 재료의 레지스트막이 100nm 이하의 막 두께로 형성되어 있는 것이 바람직하다. DRAM hp32nm 세대에 대응하는 미세 패턴의 경우, 차광막(3)에 형성해야 할 차광 패턴에, 선 폭이 40nm인 SRAF(Sub-Resolution Assist Feature)가 형성되는 경우가 있다. 그러나, 이 경우에도 상술한 바와 같이 하드 마스크막(4)을 형성함으로써 레지스트막의 막 두께를 억제할 수 있으며, 이에 의해 이 레지스트막으로 구성된 레지스트 패턴의 단면 에스펙트비를 1:2.5로 낮게 할 수 있다. 따라서, 레지스트막의 현상시, 린스시 등에 레지스트 패턴이 도피나 탈리되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 레지스트막은, 막 두께가 80nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 레지스트막은, 전자선 묘화 노광용의 레지스트이면 바람직하고, 또한 그 레지스트가 화학 증폭형이면 보다 바람직하다.
- [0107] [마스크 블랭크의 제조 수순]
- [0108] 이상의 구성의 마스크 블랭크(100)는, 다음과 같은 수순으로 제조한다. 우선, 투광성 기관(1)을 준비한다. 이 투광성 기관(1)은, 단부면 및 주표면이 소정의 표면 조도(예를 들어, 한 변이 1 $\mu$ m인 사각형의 내측 영역 내에 있어서 제곱 평균 평방근 거칠기 Rq가 0.2nm 이하)로 연마되고, 그 후 소정의 세정 처리 및 건조 처리가 실시된 것이다.
- [0109] 이어서, 이 투광성 기관(1) 상에 스퍼터링법에 의해 위상 시프트막(2)을 성막한다. 위상 시프트막(2)을 성막한 후에는, 소정의 가열 온도에서의 어닐 처리를 행한다. 이어서, 위상 시프트막(2) 상에 스퍼터링법에 의해 상기한 차광막(3)을 성막한다. 그리고, 차광막(3) 상에 스퍼터링법에 의해 상기한 하드 마스크막(4)을 성막한다. 스퍼터링법에 의한 각 층의 성막에 있어서는, 각 층을 구성하는 재료를 소정의 조성비로 함유하는 스퍼터링 타겟 및 스퍼터링 가스를 사용하고, 또한 필요에 따라 상술한 희가스와 반응성 가스의 혼합 가스를 스퍼터링 가스로서 사용한 성막을 행한다. 이 후, 이 마스크 블랭크(100)가 레지스트막을 갖는 것인 경우에는, 필요에 따라 하드 마스크막(4)의 표면에 대하여 HMDS(Hexamethyldisilazane) 처리를 실시한다. 그리고, HMDS 처리가 된 하드 마스크막(4)의 표면 상에 스핀 코트법 등의 도포법에 의해 레지스트막을 형성하고, 마스크 블랭크(100)를 완성시킨다.
- [0110] <위상 시프트 마스크의 제조 방법>
- [0111] 이어서, 본 실시 형태에 있어서의 위상 시프트 마스크의 제조 방법을, 도 1에 도시한 구성의 마스크 블랭크(100)를 사용한 하프톤형 위상 시프트 마스크의 제조 방법을 예로 들어 설명한다.
- [0112] 우선, 마스크 블랭크(100)의 하드 마스크막(4) 상에 레지스트막을 스핀 도포법에 의해 형성한다. 이어서, 그 레지스트막에 대하여, 위상 시프트막(2)에 형성해야 할 제1 패턴(위상 시프트 패턴)을 전자선으로 노광 묘화한다. 그 후, 레지스트막에 대하여 PEB 처리, 현상 처리, 포스트베이크 처리 등의 소정의 처리를 행하여, 레지스트막에 제1 패턴(레지스트 패턴(5a))을 형성한다(도 2의 (a) 참조).
- [0113] 이어서, 레지스트 패턴(5a)을 마스크로 하여, 불소계 가스를 사용하여 하드 마스크막(4)의 드라이 에칭을 행하고, 하드 마스크막(4)에 제1 패턴(하드 마스크 패턴(4a))을 형성한다(도 2의 (b) 참조). 이 후, 레지스트 패턴(5a)을 제거한다. 또한, 여기서 레지스트 패턴(5a)을 제거하지 않고 잔존시킨 채, 차광막(3)의 드라이 에칭을 행해도 된다. 이 경우에는, 차광막(3)의 드라이 에칭시에 레지스트 패턴(5a)이 소실된다.
- [0114] 이어서, 하드 마스크 패턴(4a)을 마스크로 하여, 산소 함유 염소계 가스를 사용한 고바이어스 에칭을 행하고, 차광막(3)에 제1 패턴(차광 패턴(3a))을 형성한다(도 2의 (c) 참조). 차광막(3)에 대한 산소 함유 염소계 가스에 의한 드라이 에칭은, 종래보다도 염소계 가스의 혼합 비율이 높은 에칭 가스를 사용한다. 차광막(3)의 드라이 에칭에 있어서의 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스의 혼합 비율은, 에칭 장치 내에서의 가스 유량비로 염소계 가스:산소 가스=10 이상:1인 것이 바람직하고, 15 이상:1이면 보다 바람직하고, 20 이상:1이면 더욱 바

람직하다. 염소계 가스의 혼합 비율이 높은 에칭 가스를 사용함으로써, 드라이 에칭의 이방성을 높일 수 있다. 또한, 차광막(3)의 드라이 에칭에 있어서, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스의 혼합 비율은 에칭 챔버 내에서의 가스 유량비로 염소계 가스:산소 가스=40 이하:1인 것이 바람직하다.

[0115] 또한, 이 차광막(3)에 대한 산소 함유 염소계 가스의 드라이 에칭에서는, 투광성 기관(1)의 이면측으로부터 가하는 바이어스 전압도 종래보다도 높게 한다. 에칭 장치에 의해 바이어스 전압을 높이는 효과에 차는 있지만, 예를 들어 이 바이어스 전압을 인가했을 때의 전력[W]은 15[W] 이상이면 바람직하고, 20[W] 이상이면 보다 바람직하고, 30[W] 이상이면 더욱 바람직하다. 바이어스 전압을 높임으로써, 산소 함유 염소계 가스의 드라이 에칭의 이방성을 높일 수 있다.

[0116] 이어서, 차광 패턴(3a)을 마스크로 하여 불소계 가스를 사용한 드라이 에칭을 행하고, 위상 시프트막(2)에 제1 패턴(위상 시프트 패턴(2a))을 형성하고, 또한 하드 마스크 패턴(4a)을 제거한다(도 2의 (d) 참조). 이어서, 차광 패턴(3a) 상에 레지스트막을 스핀 도포법에 의해 형성한다. 그 레지스트막에 대하여, 차광막(3)에 형성해야 할 제2 패턴(차광 패턴)을 전자선으로 노광 묘화한다. 그 후, 현상 처리 등의 소정의 처리를 행하여, 제2 패턴(차광 패턴)을 갖는 레지스트막(레지스트 패턴(6b))을 형성한다(도 2의 (e) 참조).

[0117] 이어서, 레지스트 패턴(6b)을 마스크로 하여, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스를 사용한 드라이 에칭을 행하고, 차광막(3)에 제2 패턴(차광 패턴(3b))을 형성한다(도 2의 (f) 참조). 또한, 이때의 차광막(3)의 드라이 에칭은, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 비율 및 바이어스 전압에 대하여 종래의 조건으로 행해도 된다. 또한, 레지스트 패턴(6b)을 제거하고, 세정 등의 소정의 처리를 거쳐서 위상 시프트 마스크(200)를 얻는다(도 2의 (g) 참조).

[0118] 또한, 상기한 제조 공정 중의 드라이 에칭에서 사용되는 염소계 가스로서는, Cl이 포함되어 있으면 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 염소계 가스로서 Cl<sub>2</sub>, SiCl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, BCl<sub>3</sub> 등을 들 수 있다. 또한, 상기한 제조 공정 중의 드라이 에칭에서 사용되는 불소계 가스로서는, F가 포함되어 있으면 특별히 제한은 없다. 예를 들어, 불소계 가스로서 CHF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, SF<sub>6</sub> 등을 들 수 있다. 특히, C를 포함하지 않는 불소계 가스는 유리 기관에 대한 에칭 레이트가 비교적 낮기 때문에, 유리 기관에의 대미지를 보다 작게 할 수 있다.

[0119] 이상의 공정에 의해 제조된 위상 시프트 마스크(200)는, 투광성 기관(1) 상에 투광성 기관(1)측으로부터 순서대로 위상 시프트 패턴(2a) 및 차광 패턴(3b)이 적층된 구성을 갖는다.

[0120] 이상, 설명한 위상 시프트 마스크의 제조 방법에서는, 도 1을 사용하여 설명한 마스크 블랭크(100)를 사용하여 위상 시프트 마스크(200)를 제조하고 있다. 이러한 위상 시프트 마스크의 제조에서는, 차광막(3)에 위상 시프트 패턴(위상 시프트막(2)에 형성해야 할 미세 패턴)을 형성하는 드라이 에칭의 공정인 도 2의 (c)의 공정에 있어서, 등방성 에칭의 경향을 갖는 산소 함유 염소계 가스에 의한 드라이 에칭을 적용하고 있다. 또한, 이 도 2의 (c)의 공정에서의 산소 함유 염소계 가스에 의한 드라이 에칭은, 산소 함유 염소계 가스의 염소계 가스의 비율이 높고, 또한 높은 바이어스를 가하는 에칭 조건으로 행한다. 이에 의해, 차광막(3)의 드라이 에칭 공정에 있어서, 에칭 레이트의 저하를 억제하면서 에칭의 이방성의 경향을 높이는 것이 가능하게 된다. 이에 의해, 차광막(3)에 위상 시프트 패턴을 형성할 때의 사이드 에칭이 저감된다.

[0121] 그리고, 사이드 에칭이 저감되며, 고정밀도로 형성된 위상 시프트 패턴을 갖는 차광 패턴(3a)을 에칭 마스크로 하고, 위상 시프트막(2)을 불소계 가스로 드라이 에칭함으로써, 위상 시프트 패턴(2a)을 고정밀도로 형성할 수 있다. 이상의 작용에 의해, 패턴 정밀도가 양호한 위상 시프트 마스크(200)를 제작할 수 있다.

[0122] <반도체 디바이스의 제조 방법>

[0123] 이어서, 상술한 제조 방법에 의해 제작된 위상 시프트 마스크를 사용하는 반도체 디바이스의 제조 방법에 대하여 설명한다. 반도체 디바이스의 제조 방법은, 상술한 제조 방법에 의해 제조된 하프톤형의 위상 시프트 마스크(200)를 사용하여, 기관 상의 레지스트막에 대하여 위상 시프트 마스크(200)의 전자 패턴(위상 시프트 패턴(2a))을 노광 전사하는 것을 특징으로 하고 있다. 이러한 반도체 디바이스의 제조 방법은, 다음과 같이 행한다.

[0124] 우선, 반도체 디바이스를 형성하는 기관을 준비한다. 이 기관은, 예를 들어 반도체 기관이어도 되고, 반도체 박막을 갖는 기관이어도 되고, 또한 이들의 상부에 미세 가공막이 성막되어 있어도 된다. 그리고, 준비한 기관 상에 레지스트막을 성막하고, 이 레지스트막에 대하여 상술한 제조 방법에 의해 제조된 하프톤형의 위상 시프트 마스크(200)를 사용하여 패턴 노광을 행한다. 이에 의해, 위상 시프트 마스크(200)에 형성된 전자 패턴을 레지

스트막에 노광 전사한다. 이때, 노광광으로서, 전사 패턴을 구성하는 위상 시프트막(2)에 대응하는 노광광을 사용하는 것으로 하고, 예를 들어 여기에서는 ArF 엑시머 레이저광을 사용한다.

[0125] 또한, 전사 패턴이 노광 전사된 레지스트막을 현상 처리하여 레지스트 패턴을 형성하거나, 이 레지스트 패턴을 마스크로 하여 기관의 표층에 대하여 에칭 가공을 실시하거나, 불순물을 도입하는 처리 등을 행한다. 처리가 종료된 후에는, 레지스트 패턴을 제거한다. 이상과 같은 처리를, 전사용 마스크를 교환하면서 기관 상에 있어서 반복하여 행하고, 또한 필요한 가공 처리를 행함으로써, 반도체 디바이스를 완성시킨다.

[0126] 이상과 같은 반도체 디바이스의 제조에 있어서는, 상술한 제조 방법에 의해 제조된 하프톤형의 위상 시프트 마스크를 사용함으로써, 기관 상에 초기의 설계 사양을 충분히 만족시키는 정밀도의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 이로 인해, 이 레지스트막의 패턴을 마스크로 하여, 레지스트막의 아래의 하층막을 드라이 에칭하여 회로 패턴을 형성한 경우, 정밀도 부족에 기인하는 배선 단락이나 단선이 없는 고정밀도의 회로 패턴을 형성할 수 있다.

[0127] 실시예

[0128] 이하, 실시예에 의해 본 발명의 실시 형태를 더욱 구체적으로 설명한다.

[0129] <실시예 1>

[0130] [마스크 블랭크의 제조]

[0131] 도 1을 참조하여, 주표면의 치수가 약 152mm×약 152mm이며, 두께가 약6.35mm인 합성 석영 유리를 포함하는 투광성 기관(1)을 준비하였다. 이 투광성 기관(1)은, 단부면 및 주표면이 소정의 표면 조도(Rq로 0.2nm 이하)로 연마되고, 그 후 소정의 세정 처리 및 건조 처리가 실시되어 있다.

[0132] 이어서, 매엽식 DC 스퍼터링 장치 내에 투광성 기관(1)을 설치하고, 몰리브덴(Mo)과 규소(Si)의 혼합 소결 타깃(Mo:Si=11원자%:89원자%)을 사용하여, 아르곤(Ar), 질소(N<sub>2</sub>) 및 헬륨(He)의 혼합 가스를 스퍼터링 가스로 하는 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 투광성 기관(1) 상에 몰리브덴, 규소 및 질소를 포함하는 위상 시프트막(2)을 69nm의 두께로 형성하였다.

[0133] 이어서, 이 위상 시프트막(2)이 형성된 투광성 기관(1)에 대하여, 위상 시프트막(2)의 막 응력을 저감하기 위한, 및 표층에 산화층을 형성하기 위한 가열 처리를 행하였다. 구체적으로는 가열로(전기로)를 사용하여, 대기 중에서 가열 온도를 450℃, 가열 시간을 1시간으로 하여 가열 처리를 행하였다. 위상 시프트막 측정 장치(레이저텍사제 MPM193)를 사용하여, 가열 처리 후의 위상 시프트막(2)의 파장 193nm의 광에 대한 투과율과 위상차를 측정할 바, 투과율이 6.0%, 위상차가 177.0도(deg)였다.

[0134] 이어서, 매엽식 DC 스퍼터링 장치 내에 위상 시프트막(2)이 형성된 투광성 기관(1)을 설치하고, 크롬(Cr) 타깃을 사용하여, 아르곤(Ar), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 및 헬륨(He)의 혼합 가스 분위기에서의 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)을 행하였다. 이에 의해, 위상 시프트막(2)에 접하여, 크롬, 산소 및 탄소를 포함하는 차광막(CrOC막)(3)을 36nm의 막 두께로 형성하였다.

[0135] 이어서, 상기 차광막(CrOC막)(3)이 형성된 투광성 기관(1)에 대하여, 가열 처리를 실시하였다. 구체적으로는 핫 플레이트를 사용하여, 대기 중에서 가열 온도를 280℃, 가열 시간을 5분으로 하여 가열 처리를 행하였다. 가열 처리 후, 위상 시프트막(2) 및 차광막(3)이 적층된 투광성 기관(1)에 대하여, 분광 광도계(아질렌트 테크놀로지사제 Cary4000)를 사용하여, 위상 시프트막(2)과 차광막(3)의 적층 구조의 ArF 엑시머 레이저의 광의 파장(약 193nm)에 있어서의 광학 농도를 측정할 바, 3.0 이상인 것을 확인할 수 있었다.

[0136] 이어서, 매엽식 RF 스퍼터링 장치 내에 위상 시프트막(2) 및 차광막(3)이 적층된 투광성 기관(1)을 설치하고, 이산화규소(SiO<sub>2</sub>) 타깃을 사용하여, 아르곤(Ar) 가스를 스퍼터링 가스로 하고, RF 스퍼터링에 의해 차광막(3) 상에 규소 및 산소를 포함하는 하드 마스크막(4)을 12nm의 두께로 형성하였다. 또한 소정의 세정 처리를 실시하여, 실시예 1의 마스크 블랭크(100)를 제조하였다.

[0137] 별도의 투광성 기관(1)의 주표면 상에 동일한 조건으로 차광막(3)만을 형성하고, 가열 처리를 행한 것을 준비하였다. 그 차광막(3)에 대하여, X선 광전자 분광법(XPS, RBS 보정 있음)으로 분석을 하였다. 그 결과, 차광막(3)의 투광성 기관(1)측과는 반대측의 표면 근방의 영역(표면으로부터 2nm 정도의 깊이까지의 영역)은, 그 이외의 영역보다도 산소 함유량이 많은 조성 경사부(산소 함유량이 40원자% 이상)를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 차광막(3)의 조성 경사부를 제외한 영역에서의 각 구성 원소의 함유량은, 평균값으로 Cr: 71원자%, O:

15원자%, C: 14원자%인 것을 알 수 있었다. 또한, 차광막(3)의 조성 경사부를 제외한 영역의 두께 방향에 있어서의 각 구성 원소의 차는 모두 3원자% 이하이고, 두께 방향의 조성 경사는 실질적으로 없는 것을 확인할 수 있었다.

[0138] 또한, 이 실시예 1의 차광막(3)에 대한 X선 광전자 분광법에서의 분석 결과로서 얻어진, Cr2p 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과를 도 3에, O1s 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과를 도 4에, N1s 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과를 도 5에, C1s 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과를 도 6에, Si2p 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과를 도 7에 각각 도시한다.

[0139] 차광막(3)에 대한 X선 광전자 분광법에서의 분석에서는, 차광막(3)의 표면을 향해 X선을 조사하여 차광막(3)으로부터 방출되는 광전자의 에너지 분포를 측정하고, Ar 가스 스퍼터링으로 차광막(3)을 소정 시간만큼 새겨 넣고, 새겨 넣은 영역의 차광막(3)의 표면에 대하여 X선을 조사하여 차광막(3)으로부터 방출되는 광전자의 에너지 분포를 측정하는 스텝을 반복함으로써, 차광막(3)의 막 두께 방향의 분석을 행한다. 또한, 이 X선 광전자 분광법에서의 분석에서는, X선원에 단색화 Al(1486.6eV)을 사용하고, 광전자의 검출 영역은 100 $\mu$ m $\phi$ , 검출 깊이가 약 4 내지 5nm(취출각 45deg)의 조건으로 행하였다(이후의 다른 실시예 및 비교예도 마찬가지).

[0140] 도 3 내지 도 6에 있어서의 각 깊이 방향 화학 결합 상태 분석에서는, Ar 가스 스퍼터링을 하기 전(스퍼터링 시간: 0min)에 있어서의 차광막(3)의 최표면의 분석 결과가 "0.00min의 플롯"에, 차광막(3)의 최표면으로부터 0.80min만큼 Ar 가스 스퍼터링으로 새겨 넣은 후에 있어서의 차광막(3)의 막 두께 방향의 위치에서의 분석 결과가 "0.80min의 플롯"에, 차광막(3)의 최표면으로부터 1.60min만큼 Ar 가스 스퍼터링으로 새겨 넣은 후에 있어서의 차광막(3)의 막 두께 방향의 위치에서의 분석 결과가 "1.60min의 플롯"에, 차광막(3)의 최표면으로부터 5.60min만큼 Ar 가스 스퍼터링으로 새겨 넣은 후에 있어서의 차광막(3)의 막 두께 방향의 위치에서의 분석 결과가 "5.60min의 플롯"에, 차광막(3)의 최표면으로부터 12.00min만큼 Ar 가스 스퍼터링으로 새겨 넣은 후에 있어서의 차광막(3)의 막 두께 방향의 위치에서의 분석 결과가 "12.00min의 플롯"에 각각 나타나 있다.

[0141] 또한, 차광막(3)의 최표면으로부터 0.80min만큼 Ar 가스 스퍼터링으로 새겨 넣은 후에 있어서의 차광막(3)의 막 두께 방향의 위치는, 조성 경사부보다도 깊은 위치이다. 즉, "0.80min의 플롯" 이후의 깊이의 위치 플롯은 모두, 차광막(3)의 조성 경사부를 제외한 부분의 측정 결과이다.

[0142] 도 3의 Cr2p 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 실시예 1의 차광막(3)은, 최표면(0.00min의 플롯)을 제외하고 결합 에너지가 574eV에서 최대 피크를 갖고 있는 것을 알 수 있었다. 이 결과는, 질소, 산소 등의 원자와 미결합된 크롬 원자가 일정 비율 이상 존재하고 있는 것을 의미하고 있다.

[0143] 도 4의 O1s 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 실시예 1의 차광막(3)은, 최표면(0.00min의 플롯)을 제외하고 결합 에너지가 약 530eV에서 최대 피크를 갖고 있는 것을 알 수 있었다. 이 결과는, Cr-O 결합이 일정 비율 이상 존재하고 있는 것을 의미하고 있다.

[0144] 도 5의 N1s 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 실시예 1의 차광막(3)은, 모든 깊이의 영역에서 최대 피크가 검출 하한값 이하인 것을 알 수 있었다. 이 결과는, 차광막(3)에서는 Cr-N 결합을 포함하고, 질소와 결합한 원자의 존재 비율이 검출되지 않은 것을 의미하고 있다.

[0145] 도 6의 C1s 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 실시예 1의 차광막(3)은, 최표면(0.00min의 플롯)을 제외하고 결합 에너지가 282 내지 283eV에서 최대 피크를 갖고 있는 것을 알 수 있었다. 이 결과는, Cr-C 결합이 일정 비율 이상 존재하고 있는 것을 의미하고 있다.

[0146] 도 7의 Si2p 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 실시예 1의 차광막(3)은, 모든 깊이의 영역에서 최대 피크가 검출 하한값 이하인 것을 알 수 있었다. 이 결과는, 차광막(3)에서는 Cr-Si 결합을 포함하고, 규소와 결합한 원자의 존재 비율이 검출되지 않은 것을 의미하고 있다.

[0147] [위상 시프트 마스크의 제조]

[0148] 이어서, 이 실시예 1의 마스크 블랭크(100)를 사용하여, 이하의 수순으로 실시예 1의 하프톤형의 위상 시프트 마스크(200)를 제조하였다. 최초로, 하드 마스크막(4)의 표면에 HMDS 처리를 실시하였다. 이어서, 스핀 도포법에 의해 하드 마스크막(4)의 표면에 접하여, 전자선 묘화용 화학 증폭형 레지스트를 포함하는 레지스트막을 막 두께 80nm로 형성하였다. 이어서, 이 레지스트막에 대하여, 위상 시프트막(2)에 형성해야 할 위상 시프트 패턴인 제1 패턴을 전자선 묘화하고, 소정의 현상 처리 및 세정 처리를 행하여, 제1 패턴을 갖는 레지스트 패턴

(5a)을 형성하였다(도 2의 (a) 참조). 이 제1 패턴은, 선 폭 100nm의 라인·앤드·스페이스 패턴을 포함하는 것으로 하였다.

[0149] 이어서, 레지스트 패턴(5a)을 마스크로 하고, CF<sub>4</sub> 가스를 사용한 드라이 에칭을 행하여, 하드 마스크막(4)에 제 1 패턴(하드 마스크 패턴(4a))을 형성하였다(도 2의 (b) 참조). 이 형성된 하드 마스크 패턴(4a)에 대하여, 상기한 라인·앤드·스페이스 패턴이 형성되어 있는 영역에서 측정 SEM(CD-SEM: Critical Dimension-Scanning Electron Microscope)으로 스페이스 폭의 측장을 행하였다.

[0150] 이어서, 레지스트 패턴(5a)을 제거하였다. 이어서, 하드 마스크 패턴(4a)을 마스크로 하고, 염소 가스(Cl<sub>2</sub>)와 산소 가스(O<sub>2</sub>)의 혼합 가스(가스 유량비 Cl<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=13:1)를 사용한 드라이 에칭(바이어스 전압을 인가했을 때의 전력이 50[W]인 고바이어스 에칭)을 행하여, 차광막(3)에 제1 패턴(차광 패턴(3a))을 형성하였다(도 2의 (c) 참조). 또한, 차광막(3)의 에칭 시간(토탈 에칭 타임)은, 차광막(3)의 에칭 개시부터 위상 시프트막(2)의 표면이 최초로 노출될 때까지의 시간(저스트 에칭 타임)의 1.5배의 시간으로 하였다. 즉, 저스트 에칭 타임의 50%의 시간(오버 에칭 타임)만큼 추가로 오버 에칭을 행하였다. 이 오버 에칭을 행함으로써, 차광막(3)의 패턴 측벽의 수직성을 높이는 것이 가능하게 된다.

[0151] 이어서, 차광 패턴(3a)을 마스크로 하고, 불소계 가스(SF<sub>6</sub>+He)를 사용한 드라이 에칭을 행하고, 위상 시프트막(2)에 제1 패턴(위상 시프트 패턴(2a))을 형성하고, 또한 동시에 하드 마스크 패턴(4a)을 제거하였다(도 2의 (d) 참조).

[0152] 이 형성된 위상 시프트 패턴(2a)에 대하여, 상기한 라인·앤드·스페이스 패턴이 형성되어 있는 영역에서 측정 SEM(CD-SEM: Critical Dimension-Scanning Electron Microscope)으로 스페이스 폭의 측장을 행하였다. 그리고, 동일한 라인·앤드·스페이스 패턴이 형성되어 있는 영역 내의 복수 개소에서, 앞서 측정한 하드 마스크 패턴(4a)의 스페이스 폭과 위상 시프트 패턴(2a)의 스페이스 폭 사이의 변화량인 에칭 바이어스를 각각 산출하고, 또한 에칭 바이어스의 평균값을 산출하였다. 그 결과, 에칭 바이어스의 평균값은 4nm 정도이며, 종래보다도 대폭으로 작은 값이었다. 이것은, 위상 시프트막(2)에 형성해야 할 미세한 전사 패턴을 갖는 하드 마스크 패턴(4a)을 에칭 마스크로 하는 고바이어스 에칭으로 차광막(3)을 패터닝하여도, 고정밀도로 그 미세한 전사 패턴을 차광막(3)에 형성할 수 있는 것을 나타내고 있다.

[0153] 이어서, 차광 패턴(3a) 상에 스핀 도포법에 의해, 전자선 묘화용 화학 증폭형 레지스트를 포함하는 레지스트막을 막 두께 150nm로 형성하였다. 이어서, 레지스트막에 대하여, 차광막에 형성해야 할 패턴(차광대 패턴을 포함하는 패턴)인 제2 패턴을 노광 묘화하고, 또한 현상 처리 등의 소정의 처리를 행하여, 차광 패턴을 갖는 레지스트 패턴(6b)을 형성하였다(도 2의 (e) 참조). 이어서, 레지스트 패턴(6b)을 마스크로 하여, 염소 가스(Cl<sub>2</sub>)와 산소 가스(O<sub>2</sub>)의 혼합 가스(가스 유량비 Cl<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=4:1)를 사용한 드라이 에칭을 행하고, 차광막(3)에 제2 패턴(차광 패턴(3b))을 형성하였다(도 2의 (f) 참조). 또한, 레지스트 패턴(6b)을 제거하고, 세정 등의 소정의 처리를 거쳐서 위상 시프트 마스크(200)를 얻었다(도 2의 (g) 참조).

[0154] [패턴 전사 성능의 평가]

[0155] 이상의 수순으로 제작된 위상 시프트 마스크(200)에 대하여, AIMS193(칼 자이스(Carl Zeiss)사제)을 사용하여, 파장 193nm의 노광광으로 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사했을 때에 있어서의 전사상의 시뮬레이션을 행하였다. 이 시뮬레이션의 노광 전사상을 검증한 바, 설계 사양을 충분히 만족시키고 있었다. 이 결과로부터, 이 실시예 1의 위상 시프트 마스크(200)를 노광 장치의 마스크 스테이지에 세트하고, 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사했다고 해도, 최종적으로 반도체 디바이스 상에 형성되는 회로 패턴은 고정밀도로 형성할 수 있다고 할 수 있다.

[0156] <실시예 2>

[0157] [마스크 블랭크의 제조]

[0158] 실시예 2의 마스크 블랭크(100)는, 차광막(3) 이외에 대해서는 실시예 1과 마찬가지로 제조하였다. 이 실시예 2의 차광막(3)은, 실시예 1의 차광막(3)과는 성막 조건을 변경하였다. 구체적으로는, 매엽식 DC 스퍼터링 장치 내에 위상 시프트막(2)이 형성된 투광성 기판(1)을 설치하고, 크롬(Cr) 타깃을 사용하여, 아르곤(Ar), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 및 헬륨(He)의 혼합 가스 분위기에서의 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)을 행하였다. 이에 의해, 위상 시프트막(2)에 접하여, 크롬, 산소 및 탄소를 포함하는 차광막(CrOC막)(3)을 43nm의 막 두께로

형성하였다.

- [0159] 이어서, 상기 차광막(CrOC막)(3)이 형성된 투광성 기판(1)에 대하여, 실시예 1의 경우와 동일한 조건으로 가열 처리를 실시하였다. 가열 처리 후, 위상 시프트막(2) 및 차광막(3)이 적층된 투광성 기판(1)에 대하여, 분광 광도계(아질렌트 테크놀로지사제 Cary4000)를 사용하여, 위상 시프트막(2)과 차광막(3)의 적층 구조의 ArF 엑시머 레이저의 광의 파장(약 193nm)에 있어서의 광학 농도를 측정할 때, 3.0이상인 것을 확인할 수 있었다.
- [0160] 별도의 투광성 기판(1)의 주표면 상에 동일한 조건으로 차광막(3)만을 형성하고, 가열 처리를 행한 것을 준비하였다. 그 차광막(3)에 대하여, X선 광전자 분광법(XPS, RBS 보정 있음)으로 분석을 하였다. 그 결과, 차광막(3)의 투광성 기판(1)측과는 반대측의 표면 근방의 영역(표면으로부터 2nm 정도의 깊이까지의 영역)은, 그 이외의 영역보다도 산소 함유량이 많은 조성 경사부(산소 함유량이 40원자% 이상)를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 차광막(3)의 조성 경사부를 제외한 영역에서의 각 구성 원소의 함유량은, 평균값으로 Cr: 55원자%, O: 30원자%, C: 15원자%인 것을 알 수 있었다. 또한, 차광막(3)의 조성 경사부를 제외한 영역의 두께 방향에 있어서의 각 구성 원소의 차는 모두 3원자% 이하이고, 두께 방향의 조성 경사는 실질적으로 없는 것을 확인할 수 있었다.
- [0161] 또한, 실시예 1의 경우와 마찬가지로, 실시예 2의 차광막(3)에 대해서도 Cr2 p 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과(도 8 참조), O1s 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과(도 9 참조), N1s 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과(도 10 참조), C1s 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과(도 11 참조) 및 Si2p 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과(도 12 참조)를 각각 취득하였다.
- [0162] 도 8 내지 도 12에 있어서의 각 깊이 방향 화학 결합 상태 분석에서는, Ar 가스 스퍼터링을 하기 전(스퍼터링 시간: 0min)에 있어서의 차광막(3)의 최표면의 분석 결과가 "0.00min의 플롯"에, 차광막(3)의 최표면으로부터 0.40min만큼 Ar 가스 스퍼터링으로 새겨 넣은 후에 있어서의 차광막(3)의 막 두께 방향의 위치에서의 분석 결과가 "0.40min의 플롯"에, 차광막(3)의 최표면으로부터 0.80min만큼 Ar 가스 스퍼터링으로 새겨 넣은 후에 있어서의 차광막(3)의 막 두께 방향의 위치에서의 분석 결과가 "0.80min의 플롯"에, 차광막(3)의 최표면으로부터 1.60min만큼 Ar 가스 스퍼터링으로 새겨 넣은 후에 있어서의 차광막(3)의 막 두께 방향의 위치에서의 분석 결과가 "1.60min의 플롯"에, 차광막(3)의 최표면으로부터 2.80min만큼 Ar 가스 스퍼터링으로 새겨 넣은 후에 있어서의 차광막(3)의 막 두께 방향의 위치에서의 분석 결과가 "2.80min의 플롯"에, 차광막(3)의 최표면으로부터 3.20min만큼 Ar 가스 스퍼터링으로 새겨 넣은 후에 있어서의 차광막(3)의 막 두께 방향의 위치에서의 분석 결과가 "3.20min의 플롯"에 각각 나타나 있다.
- [0163] 또한, 차광막(3)의 최표면으로부터 0.40min만큼 Ar 가스 스퍼터링으로 새겨 넣은 후에 있어서의 차광막(3)의 막 두께 방향의 위치는, 조성 경사부보다도 깊은 위치이다. 즉, "0.40min의 플롯" 이후의 깊이의 위치 플롯은 모두, 차광막(3)의 조성 경사부를 제외한 부분의 측정 결과이다.
- [0164] 도 8의 Cr2p 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 실시예 2의 차광막(3)은, 최표면(0.00min의 플롯)을 제외하고 결합 에너지가 574eV에서 최대 피크를 갖고 있는 것을 알 수 있었다. 이 결과는, 질소, 산소 등의 원자와 미결합된 크롬 원자가 일정 비율 이상 존재하고 있는 것을 의미하고 있다.
- [0165] 도 9의 O1s 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 실시예 2의 차광막(3)은, 최표면(0.00min의 플롯)을 제외하고 결합 에너지가 약 530eV에서 최대 피크를 갖고 있는 것을 알 수 있었다. 이 결과는, Cr-O 결합이 일정 비율 이상 존재하고 있는 것을 의미하고 있다.
- [0166] 도 10의 N1s 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 실시예 2의 차광막(3)은, 모든 깊이의 영역에서 최대 피크가 검출 하한값 이하인 것을 알 수 있었다. 이 결과는, 차광막(3)에서는 Cr-N 결합을 포함하고, 질소와 결합한 원자의 존재 비율이 검출되지 않은 것을 의미하고 있다.
- [0167] 도 11의 C1s 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 실시예 2의 차광막(3)은, 최표면(0.00min의 플롯)을 제외하고 결합 에너지가 282 내지 283eV에서 최대 피크를 갖고 있는 것을 알 수 있었다. 이 결과는, Cr-C 결합이 일정 비율 이상 존재하고 있는 것을 의미하고 있다.
- [0168] 도 12의 Si2p 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 실시예 2의 차광막(3)은, 모든 깊이의 영역에서 최대 피크가 검출 하한값 이하인 것을 알 수 있었다. 이 결과는, 차광막(3)에서는 Cr-Si 결합을 포함하고, 규소와 결합한 원자의 존재 비율이 검출되지 않은 것을 의미하고 있다.

- [0169] [위상 시프트 마스크의 제조]
- [0170] 이어서, 이 실시예 2의 마스크 블랭크(100)를 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로 실시예 2의 위상 시프트 마스크(200)를 제조하였다. 실시예 1의 경우와 마찬가지로, 하드 마스크 패턴(4a)이 형성된 후(도 2의 (b) 참조)와, 위상 시프트 패턴(2a)이 형성된 후(도 2의 (d) 참조) 각각에 대하여, 라인·앤드·스페이스 패턴이 형성되어 있는 영역에서 측정 SEM(CD-SEM: Critical Dimension-Scanning Electron Microscope)으로 스페이스 폭의 측장을 행하였다. 그리고, 동일한 라인·앤드·스페이스 패턴이 형성되어 있는 영역 내의 복수 개소에서, 하드 마스크 패턴(4a)의 스페이스 폭과 위상 시프트 패턴(2a)의 스페이스 폭 사이의 변화량인 에칭 바이어스를 각각 산출하고, 또한 에칭 바이어스의 평균값을 산출하였다. 그 결과, 에칭 바이어스의 평균값은 8nm 정도이며, 종래보다도 충분히 작은 값이었다. 이것은, 실시예 2의 마스크 블랭크(100)는, 위상 시프트막(2)에 형성해야 할 미세한 전사 패턴을 갖는 하드 마스크 패턴(4a)을 에칭 마스크로 하는 고바이어스 에칭으로 차광막(3)을 패터닝하여도, 고정밀도로 그 미세한 전사 패턴을 차광막(3)에 형성할 수 있는 것을 나타내고 있다.
- [0171] [패턴 전사 성능의 평가]
- [0172] 실시예 2의 위상 시프트 마스크(200)에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로 AIMS193(칼 자이스사제)을 사용하여, 파장 193nm의 노광광으로 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사했을 때에 있어서의 전사상의 시물레이션을 행하였다. 이 시물레이션의 노광 전사상을 검증한 바, 설계 사양을 충분히 만족시키고 있었다. 이 결과로부터, 이 실시예 2의 위상 시프트 마스크(200)를 노광 장치의 마스크 스테이지에 세트하고, 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사했다고 해도, 최종적으로 반도체 디바이스 상에 형성되는 회로 패턴은 고정밀도로 형성할 수 있다고 할 수 있다.
- [0173] <실시예 3>
- [0174] [마스크 블랭크의 제조]
- [0175] 실시예 3의 마스크 블랭크(100)는, 차광막(3) 이외에 대해서는 실시예 1과 마찬가지로 제조하였다. 이 실시예 3의 차광막(3)은, 실시예 1의 차광막(3)과는 막 두께를 18nm로 변경한 것 이외에는 동일한 것을 적용하였다. 따라서, 이 실시예 3의 차광막(3)에 대하여, X선 광전자 분광법(XPS, RBS 보정 있음)으로 분석을 한 결과는 실시예 1의 차광막(3)과 동일하다. 또한, Cr2p, O1s, N1s, C1s, Si2p의 각 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과도 실시예 1의 차광막(3)과 동일하다.
- [0176] 실시예 1과 마찬가지로 가열 처리를 행한 후, 위상 시프트막(2) 및 실시예 3의 차광막(3)이 적층된 투광성 기판(1)에 대하여, 분광 광도계(아질렌트 테크놀로지사제 Cary4000)를 사용하여, 위상 시프트막(2)과 차광막(3)의 적층 구조의 ArF 엑시머 레이저의 광의 파장(약 193nm)에 있어서의 광학 농도를 측정할 때, 2.1이었다.
- [0177] [위상 시프트 마스크의 제조]
- [0178] 이어서, 이 실시예 3의 마스크 블랭크(100)를 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로 실시예 3의 위상 시프트 마스크(200)를 제조하였다. 단, 실시예 3의 위상 시프트 마스크(200)의 제조에서는, 하드 마스크 패턴(4a)을 에칭 마스크로 하는 고바이어스 에칭으로 차광막(3)에 제1 패턴을 형성할 때, 오버 에칭 타임을 저스트 에칭 타임의 100%의 시간으로 하였다. 실시예 3의 차광막(3)의 막 두께가 실시예 1의 차광막(3)에 비해 약 1/2의 얇기가 된 점에서, 실시예 3에 있어서의 저스트 에칭 타임은 실시예 1에 있어서의 저스트 에칭 타임의 약 1/2로 대폭으로 단축된다. 이에 비해, 실시예 3에 있어서의 오버 에칭 타임은, 실시예 1과 같이 저스트 에칭 타임의 약 1/2(즉 실시예 1에 있어서의 저스트 에칭 타임의 약 1/4)까지 단축되어버리면, 차광막(3)의 패턴 측벽 형상의 수직성이 높아지지 않는다.
- [0179] 실시예 1의 경우와 마찬가지로, 하드 마스크 패턴(4a)이 형성된 후(도 2의 (b) 참조)와, 위상 시프트 패턴(2a)이 형성된 후(도 2의 (d) 참조) 각각에 대하여, 라인·앤드·스페이스 패턴이 형성되어 있는 영역에서 측정 SEM(CD-SEM: Critical Dimension-Scanning Electron Microscope)으로 스페이스 폭의 측장을 행하였다. 그리고, 동일한 라인·앤드·스페이스 패턴이 형성되어 있는 영역 내의 복수 개소에서, 하드 마스크 패턴(4a)의 스페이스 폭과 위상 시프트 패턴(2a)의 스페이스 폭 사이의 변화량인 에칭 바이어스를 각각 산출하고, 또한 에칭 바이어스의 평균값을 산출하였다. 그 결과, 에칭 바이어스의 평균값은 3nm 정도이며, 종래보다도 대폭으로 작은 값이었다. 이것은, 실시예 3의 마스크 블랭크(100)는, 위상 시프트막(2)에 형성해야 할 미세한 전사 패턴을 갖는 하드 마스크 패턴(4a)을 에칭 마스크로 하는 고바이어스 에칭으로 차광막(3)을 패터닝하여도, 고정밀도로 그 미세한 전사 패턴을 차광막(3)에 형성할 수 있는 것을 나타내고 있다.

- [0180] [패턴 전사 성능의 평가]
- [0181] 실시예 3의 위상 시프트 마스크(200)에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로 AIMS193(칼 자이스사제)을 사용하여, 파장 193nm의 노광광으로 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사했을 때에 있어서의 전사상의 시뮬레이션을 행하였다. 이 시뮬레이션의 노광 전사상을 검증한 바, 실제 사양을 충분히 만족시키고 있었다. 이 결과로부터, 이 실시예 3의 위상 시프트 마스크(200)를 노광 장치의 마스크 스테이지에 세트하고, 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사했다고 해도, 최종적으로 반도체 디바이스 상에 형성되는 회로 패턴은 고정밀도로 형성할 수 있다고 할 수 있다.
- [0182] <실시예 4>
- [0183] [마스크 블랭크의 제조]
- [0184] 실시예 4의 마스크 블랭크(100)는, 차광막(3) 이외에 대해서는 실시예 2와 마찬가지로의 수순으로 제조하였다. 이 실시예 4의 차광막(3)은, 실시예 2의 차광막(3)과는 막 두께를 23nm로 변경한 것 이외에는 동일한 것을 적용하였다. 따라서, 이 실시예 4의 차광막(3)에 대하여, X선 광전자 분광법(XPS, RBS 보정 있음)으로 분석을 한 결과는 실시예 2의 차광막(3)과 동일하다. 또한, Cr2p, O1s, N1s, C1s, Si2p의 각 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과도 실시예 2의 차광막(3)과 동일하다.
- [0185] 실시예 1과 마찬가지로의 가열 처리를 행한 후, 위상 시프트막(2) 및 실시예 4의 차광막(3)이 적층된 투광성 기판(1)에 대하여, 분광 광도계(아질렌트 테크놀로지사제 Cary4000)를 사용하여, 위상 시프트막(2)과 차광막(3)의 적층 구조의 ArF 엑시머 레이저의 광의 파장(약 193nm)에 있어서의 광학 농도를 측정할 때, 2.1이었다.
- [0186] [위상 시프트 마스크의 제조]
- [0187] 이어서, 이 실시예 4의 마스크 블랭크(100)를 사용하여, 실시예 2와 마찬가지로의 수순으로 실시예 4의 위상 시프트 마스크(200)를 제조하였다. 단, 실시예 4의 위상 시프트 마스크(200)의 제조에서는, 하드 마스크 패턴(4a)을 에칭 마스크로 하는 고바이어스 에칭으로 차광막(3)에 제1 패턴을 형성할 때, 오버 에칭 타임을 저스트 에칭 타임의 100%의 시간으로 하였다. 실시예 4의 차광막(3)의 막 두께가 실시예 2의 차광막(3)에 비해 약 1/2의 얇기가 된 점에서, 실시예 4에 있어서의 저스트 에칭 타임은 실시예 2에 있어서의 저스트 에칭 타임의 약 1/2로 대폭으로 단축된다. 이에 대해, 오버 에칭 타임은 약 1/2까지 단축되어버리면, 차광막(3)의 패턴 측벽 형상의 수직성이 높아지지 않는다.
- [0188] 실시예 1의 경우와 마찬가지로, 하드 마스크 패턴(4a)이 형성된 후(도 2의 (b) 참조)와, 위상 시프트 패턴(2a)이 형성된 후(도 2의 (d) 참조) 각각에 대하여, 라인·앤드·스페이스 패턴이 형성되어 있는 영역에서 측정 SEM(CD-SEM: Critical Dimension-Scanning Electron Microscope)으로 스페이스 폭의 측정을 행하였다. 그리고, 동일한 라인·앤드·스페이스 패턴이 형성되어 있는 영역 내의 복수 개소에서, 하드 마스크 패턴(4a)의 스페이스 폭과 위상 시프트 패턴(2a)의 스페이스 폭 사이의 변화량인 에칭 바이어스를 각각 산출하고, 또한 에칭 바이어스의 평균값을 산출하였다. 그 결과, 에칭 바이어스의 평균값은 7nm 정도이며, 종래보다도 충분히 작은 값이었다. 이것은, 실시예 4의 마스크 블랭크(100)는, 위상 시프트막(2)에 형성해야 할 미세한 전사 패턴을 갖는 하드 마스크 패턴(4a)을 에칭 마스크로 하는 고바이어스 에칭으로 차광막(3)을 패터닝하여도, 고정밀도로 그 미세한 전사 패턴을 차광막(3)에 형성할 수 있는 것을 나타내고 있다.
- [0189] [패턴 전사 성능의 평가]
- [0190] 실시예 4의 위상 시프트 마스크(200)에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로 AIMS193(칼 자이스사제)을 사용하여, 파장 193nm의 노광광으로 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사했을 때에 있어서의 전사상의 시뮬레이션을 행하였다. 이 시뮬레이션의 노광 전사상을 검증한 바, 실제 사양을 충분히 만족시키고 있었다. 이 결과로부터, 이 실시예 4의 위상 시프트 마스크(200)를 노광 장치의 마스크 스테이지에 세트하고, 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사했다고 해도, 최종적으로 반도체 디바이스 상에 형성되는 회로 패턴은 고정밀도로 형성할 수 있다고 할 수 있다.
- [0191] <비교예 1>
- [0192] [마스크 블랭크의 제조]
- [0193] 비교예 1의 마스크 블랭크는, 차광막(3) 이외에 대해서는 실시예 1과 마찬가지로의 수순으로 제조하였다. 이 비교예 1의 차광막은, 실시예 1의 차광막(3)과는 성막 조건을 변경하였다. 구체적으로는, 매엽식 DC 스퍼터링 장

치 내에 위상 시프트막(2)이 형성된 투광성 기관(1)을 설치하고, 크롬(Cr) 타깃을 사용하여, 아르곤(Ar), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 질소(N<sub>2</sub>) 및 헬륨(He)의 혼합 가스 분위기에서의 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)을 행하였다. 이에 의해, 위상 시프트막(2)에 접하여, 크롬, 산소, 탄소 및 질소를 포함하는 차광막(CrOCN막)을 43nm의 막 두께로 형성하였다.

[0194] 이어서, 상기 차광막(CrOCN막)이 형성된 투광성 기관에 대하여, 실시예 1의 경우와 동일한 조건으로 가열 처리를 실시하였다. 가열 처리 후, 위상 시프트막 및 차광막이 적층된 투광성 기관에 대하여, 분광 광도계(아질렌트 테크놀로지사제 Cary4000)를 사용하여, 위상 시프트막과 차광막의 적층 구조의 ArF 엑시머 레이저의 광의 파장(약 193nm)에 있어서의 광학 농도를 측정할 바, 3.0 이상인 것을 확인할 수 있었다.

[0195] 별도의 투광성 기관의 주표면 상에 동일한 조건으로 차광막만을 형성하고, 가열 처리를 행한 것을 준비하였다. 그 차광막에 대하여, X선 광전자 분광법(XPS, RBS 보정 있음)으로 분석을 하였다. 그 결과, 차광막의 투광성 기관측과는 반대측의 표면 근방의 영역(표면으로부터 2nm 정도의 깊이까지의 영역)은, 그 이외의 영역보다도 산소 함유량이 많은 조성 경사부(산소 함유량이 40원자% 이상)를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 차광막의 조성 경사부를 제외한 영역에서의 각 구성 원소의 함유량은, 평균값으로 Cr: 55원자%, O: 22원자%, C: 12원자%, N: 11원자%인 것을 알 수 있었다. 또한, 차광막의 조성 경사부를 제외한 영역의 두께 방향에 있어서의 각 구성 원소의 차는 모두 3원자% 이하이고, 두께 방향의 조성 경사는 실질적으로 없는 것을 확인할 수 있었다.

[0196] 별도의 투광성 기관의 주표면 상에 동일한 조건으로 차광막만을 형성하여 가열 처리를 행하고, 또한 그 가열 처리 후의 차광막의 표면에 접하여 하드 마스크막을 형성한 것을 준비하였다. 그 비교예 1의 하드 마스크막과 차광막에 대하여, 실시예 1의 경우와 마찬가지로 측정 조건으로 Cr2p 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과(도 13 참조), O1s 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과(도 14 참조), N1s 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과(도 15 참조), C1s 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석(도 16 참조) 및 Si2p 내로 스펙트럼(도 17 참조)의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과를 각각 취득하였다.

[0197] 도 13 내지 도 17에 있어서의 각 깊이 방향 화학 결합 상태 분석에서는, Ar 가스 스퍼터링을 하기 전(스퍼터링 시간: 0min)에 있어서의 하드 마스크막의 분석 결과가 "0.00min의 플롯"에, 하드 마스크막의 최표면으로부터 0.40min만큼 Ar 가스 스퍼터링으로 새겨 넣은 위치에서의 분석 결과가 "0.40min의 플롯"에, 하드 마스크막의 최표면으로부터 1.60min만큼 Ar 가스 스퍼터링으로 새겨 넣은 위치에서의 분석 결과가 "1.60min의 플롯"에, 하드 마스크막의 최표면으로부터 3.00min만큼 Ar 가스 스퍼터링으로 새겨 넣은 위치에서의 분석 결과가 "3.00min의 플롯"에, 하드 마스크막의 최표면으로부터 5.00min만큼 Ar 가스 스퍼터링으로 새겨 넣은 위치에서의 분석 결과가 "5.00min의 플롯"에, 하드 마스크막의 최표면으로부터 8.40min만큼 Ar 가스 스퍼터링으로 새겨 넣은 위치에서의 분석 결과가 "8.40min의 플롯"에 각각 나타나 있다.

[0198] 또한, 하드 마스크막의 최표면으로부터 1.60min만큼 Ar 가스 스퍼터링으로 새겨 넣은 위치는 차광막의 내부이며, 또한 조성 경사부보다도 깊은 위치이다. 즉, "1.60min의 플롯" 이후의 깊이의 위치 플롯은 모두, 비교예 1에 있어서의 차광막의 조성 경사부를 제외한 부분의 측정 결과이다.

[0199] 도 13의 Cr2p 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 비교예 1의 차광막은, "1.60min의 플롯" 이후의 깊이의 영역에서는 574eV보다도 큰 결합 에너지에서 최대 피크를 갖고 있는 것을 알 수 있었다. 이 결과는, 소위 화학적으로 이동하고 있다고 해도, 질소, 산소 등의 원자와 미결합된 크롬 원자의 존재 비율이 상당히 적은 것을 의미하고 있다.

[0200] 도 14의 O1s 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 비교예 1의 차광막은, "1.60min의 플롯" 이후의 깊이의 영역에서는 결합 에너지가 약 530eV에서 최대 피크를 갖고 있는 것을 알 수 있었다. 이 결과는, Cr-O 결합이 일정 비율 이상 존재하고 있는 것을 의미하고 있다.

[0201] 도 15의 N1s 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 비교예 1의 차광막은, "1.60min의 플롯" 이후의 깊이의 영역에서는 결합 에너지가 약 397eV에서 최대 피크를 갖고 있는 것을 알 수 있었다. 이 결과는, Cr-N 결합이 일정 비율 이상 존재하고 있는 것을 의미하고 있다.

[0202] 도 16의 C1s 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 비교예 1의 차광막은, "1.60min의 플롯" 이후의 깊이의 영역에서는 결합 에너지가 283eV에서 최대 피크를 갖고 있는 것을 알 수 있었다. 이 결과는, Cr-C 결합이 일정 비율 이상 존재하고 있는 것을 의미하고 있다.

- [0203] 도 17의 Si2p 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 비교예 1의 차광막은, "1.60min의 플롯" 이후의 깊이의 영역에서는 최대 피크가 검출 하한값 이하인 것을 알 수 있었다. 이 결과는, 비교예 1의 차광막에서는 Cr-Si 결합을 포함하고, 규소와 결합한 원자의 존재 비율이 검출되지 않은 것을 의미하고 있다.
- [0204] [위상 시프트 마스크의 제조]
- [0205] 이어서, 이 비교예 1의 마스크 블랭크를 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로의 수순으로 비교예 1의 위상 시프트 마스크를 제조하였다. 실시예 1의 경우와 마찬가지로, 하드 마스크 패턴이 형성된 후(도 2의 (b) 참조)와, 위상 시프트 패턴이 형성된 후(도 2의 (d) 참조) 각각에 대하여, 라인·앤드·스페이스 패턴이 형성되어 있는 영역에서 측정 SEM(CD-SEM: Critical Dimension-Scanning Electron Microscope)으로 스페이스 폭의 측장을 행하였다. 그리고, 동일한 라인·앤드·스페이스 패턴이 형성되어 있는 영역 내의 복수 개소에서, 하드 마스크 패턴의 스페이스 폭과 위상 시프트 패턴의 스페이스 폭 사이의 변화량인 에칭 바이어스를 각각 산출하고, 또한 에칭 바이어스의 평균값을 산출하였다. 그 결과, 에칭 바이어스의 평균값은 15nm이며, 비교적 큰 값이었다. 이것은, 비교예 1의 마스크 블랭크는, 위상 시프트막에 형성해야 할 미세한 전사 패턴을 갖는 하드 마스크 패턴을 에칭 마스크로 하는 고바이어스 에칭으로 차광막을 패터닝한 경우, 고정밀도로 그 미세한 전사 패턴을 차광막에 형성하는 것이 곤란한 것을 의미하고 있다.
- [0206] [패턴 전사 성능의 평가]
- [0207] 비교예 1의 위상 시프트 마스크에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로 AIMS193(칼 자이스사제)을 사용하여, 파장 193nm의 노광광으로 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사했을 때에 있어서의 전사상의 시뮬레이션을 행하였다. 이 시뮬레이션의 노광 전사상을 검증한 바, 전사 불량률이 확인되었다. 이것은, 차광 패턴의 패턴 측벽의 사이드 에칭량이 큰 것에 기인하여 형상의 수직성이 나쁘고, 또한 면 내의 CD 균일성도 낮은 것이 전사 불량의 발생 요인으로 추정된다. 이 결과로부터, 이 비교예 1의 위상 시프트 마스크를 노광 장치의 마스크 스테이지에 세트하고, 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사한 경우, 최종적으로 반도체 디바이스 상에 형성되는 회로 패턴에 불량 개소가 발생해버린다고 할 수 있다.
- [0208] <비교예 2>
- [0209] [마스크 블랭크의 제조]
- [0210] 비교예 2의 마스크 블랭크는, 차광막(3) 이외에 대해서는 실시예 1과 마찬가지로의 수순으로 제조하였다. 이 비교예(2)의 차광막은, 실시예 1의 차광막(3)과는 성막 조건을 변경하였다. 구체적으로는, 매엽식 DC 스퍼터링 장치 내에 위상 시프트막(2)이 형성된 투광성 기관(1)을 설치하고, 크롬(Cr) 타깃을 사용하여, 아르곤(Ar), 일산화질소(NO) 및 헬륨(He)의 혼합 가스 분위기에서의 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)을 행하였다. 이에 의해, 위상 시프트막(2)에 접하여, 크롬, 산소 및 질소를 포함하는 차광막(CrON막)을 43nm의 막 두께로 형성하였다.
- [0211] 이어서, 상기 차광막(CrON막)이 형성된 투광성 기관에 대하여, 실시예 1의 경우와 동일한 조건으로 가열 처리를 실시하였다. 가열 처리 후, 위상 시프트막 및 차광막이 적층된 투광성 기관에 대하여, 분광 광도계(아질렌트 테크놀로지사제 Cary4000)를 사용하고, 위상 시프트막과 차광막의 적층 구조의 ArF 엑시머 레이저의 광의 파장(약 193nm)에 있어서의 광학 농도를 측정하는 바, 3.0 이상인 것을 확인할 수 있었다.
- [0212] 별도의 투광성 기관의 주표면 상에 동일한 조건으로 차광막만을 형성하고, 가열 처리를 행한 것을 준비하였다. 그 차광막에 대하여, X선 광전자 분광법(XPS, RBS 보정 있음)으로 분석을 하였다. 그 결과, 차광막의 투광성 기관측과는 반대측의 표면 근방의 영역(표면으로부터 2nm 정도의 깊이까지의 영역)은, 그 이외의 영역보다도 산소 함유량이 많은 조성 경사부(산소 함유량이 40원자% 이상)를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 차광막의 조성 경사부를 제외한 영역에서의 각 구성 원소의 함유량은, 평균값으로 Cr: 58원자%, O: 17원자%, N: 25원자%인 것을 알 수 있었다. 또한, 차광막의 조성 경사부를 제외한 영역의 두께 방향에 있어서의 각 구성 원소의 차는 모두 3원자% 이하이고, 두께 방향의 조성 경사는 실질적으로 없는 것을 확인할 수 있었다.
- [0213] 실시예 1의 경우와 마찬가지로, 이 비교예 2의 차광막에 대해서도 Cr2p 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과, O1s 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과, N1s 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과, C1s 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석 및 Si2p 내로 스펙트럼의 깊이 방향 화학 결합 상태 분석의 결과를 각각 취득하였다.
- [0214] Cr2p 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 비교예 2의 차광막은, 최표면을 포함하는 모든 깊이의 영역에서 574eV보다도 큰 결합 에너지에서 최대 피크를 갖고 있는 것을 알 수 있었다. 이 결과는, 소위 화학적으로 이동하고 있

다고 해도, 질소, 산소 등의 원자와 미결합된 크롬 원자의 존재 비율이 상당히 적은 것을 의미하고 있다. 01s 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 비교예 2의 차광막은, 최표면을 포함하는 모든 깊이의 영역에서 결합 에너지가 약 530eV에서 최대 피크를 갖고 있는 것을 알 수 있었다. 이 결과는, Cr-O 결합이 일정 비율 이상 존재하고 있는 것을 의미하고 있다.

[0215] N1s 내로 스펙트럼의 결과로부터, 최표면을 제외하고 결합 에너지가 약 397eV에서 최대 피크를 갖고 있는 것을 알 수 있었다. 이 결과는, Cr-N 결합이 일정 비율 이상 존재하고 있는 것을 의미하고 있다.

[0216] C1s 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 비교예 2의 차광막은, 최표면을 제외하고 최대 피크가 검출 하한값 이하인 것을 알 수 있었다. 또한, 최표면은 유기물 등의 콘타미네이션의 영향을 크게 받기 때문에, 최표면에 관해서는 탄소에 관한 측정 결과는 참고로 하기 어렵다. 이 결과는, 비교예 2의 차광막에서는 Cr-C 결합을 포함하고, 탄소와 결합한 원자의 존재 비율이 검출되지 않은 것을 의미하고 있다.

[0217] Si2p 내로 스펙트럼의 결과로부터, 이 비교예 2의 차광막은, 모든 깊이의 영역에서 최대 피크가 검출 하한값 이하인 것을 알 수 있었다. 이 결과는, 이 비교예 2의 차광막에서는 Cr-Si 결합을 포함하고, 규소와 결합한 원자의 존재 비율이 검출되지 않은 것을 의미하고 있다.

[0218] [위상 시프트 마스크의 제조]

[0219] 이어서, 이 비교예 2의 마스크 블랭크를 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로의 수순으로 비교예 2의 위상 시프트 마스크를 제조하였다. 실시예 2의 경우와 마찬가지로, 하드 마스크 패턴이 형성된 후(도 2의 (b) 참조)와, 위상 시프트 패턴이 형성된 후(도 2의 (d) 참조) 각각에 대하여, 라인·앤드·스페이스 패턴이 형성되어 있는 영역에서 측정 SEM(CD-SEM: Critical Dimension-Scanning Electron Microscope)으로 스페이스 폭의 측정을 행하였다. 그리고, 동일한 라인·앤드·스페이스 패턴이 형성되어 있는 영역 내의 복수 개소에서, 하드 마스크 패턴의 스페이스 폭과 위상 시프트 패턴의 스페이스 폭 사이의 변화량인 에칭 바이어스를 각각 산출하고, 또한 에칭 바이어스의 평균값을 산출하였다. 그 결과, 에칭 바이어스의 평균값은 25nm이며, 대단히 큰 값이었다. 이것은, 비교예 2의 마스크 블랭크는, 위상 시프트막에 형성해야 할 미세한 전사 패턴을 갖는 하드 마스크 패턴을 에칭 마스크로 하는 고바이어스 에칭으로 차광막을 패터닝한 경우, 고정밀도로 그 미세한 전사 패턴을 차광막에 형성하는 것이 곤란한 것을 의미하고 있다.

[0220] [패턴 전사 성능의 평가]

[0221] 비교예 2의 위상 시프트 마스크에 대하여, 실시예 1과 마찬가지로 AIMS193(칼 자이스사제)을 사용하여, 파장 193nm의 노광광으로 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사했을 때에 있어서의 전사상의 시뮬레이션을 행하였다. 이 시뮬레이션의 노광 전사상을 검증한 바, 전사 불량률이 확인되었다. 이것은, 차광 패턴의 패턴 측벽의 사이드 에칭량이 큰 것에 기인하여 형상의 수직성이 나쁘고, 또한 면 내의 CD 균일성도 낮은 것이 전사 불량률의 발생 요인으로 추정된다. 이 결과로부터, 이 비교예 2의 위상 시프트 마스크를 노광 장치의 마스크 스테이지에 세트하고, 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사한 경우, 최종적으로 반도체 디바이스 상에 형성되는 회로 패턴에 불량 개소가 발생해버린다고 할 수 있다.

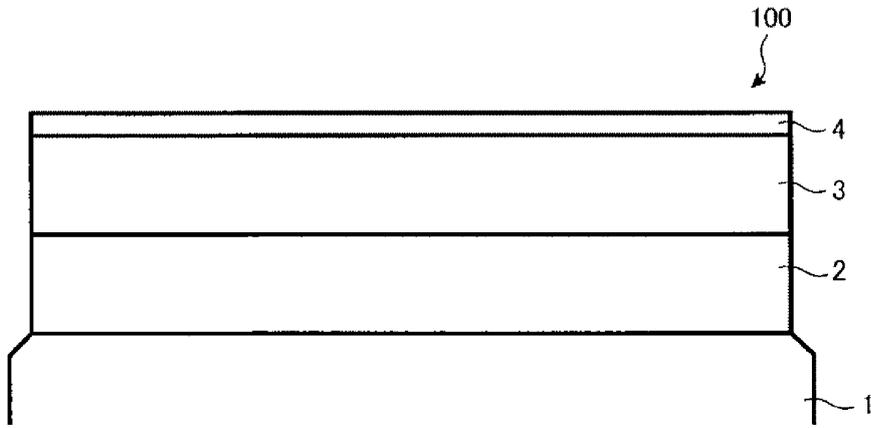
**부호의 설명**

- [0222] 1: 투광성 기관
- 2: 위상 시프트막
- 2a: 위상 시프트 패턴
- 3: 차광막
- 3a, 3b: 차광 패턴
- 4: 하드 마스크막
- 4a: 하드 마스크 패턴
- 5a: 레지스트 패턴
- 6b: 레지스트 패턴
- 100: 마스크 블랭크

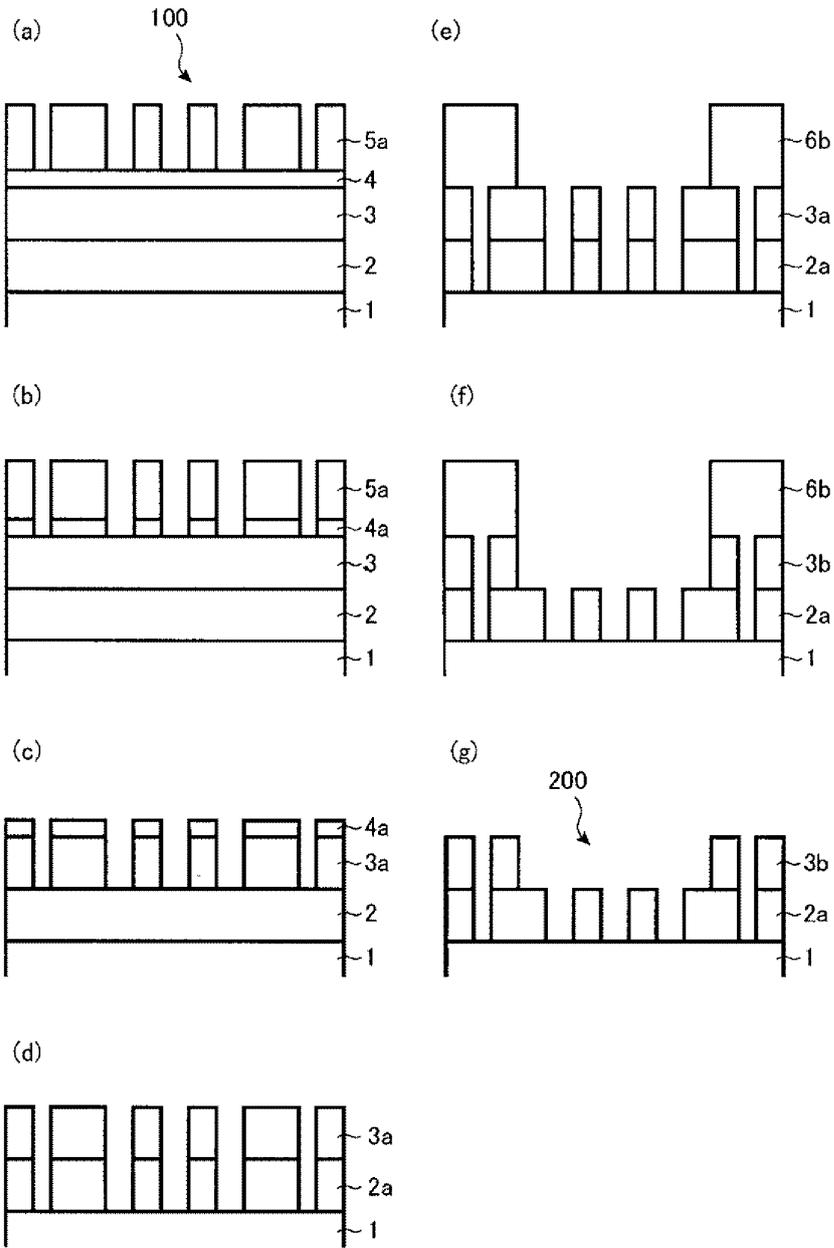
200: 위상 시프트 마스크

도면

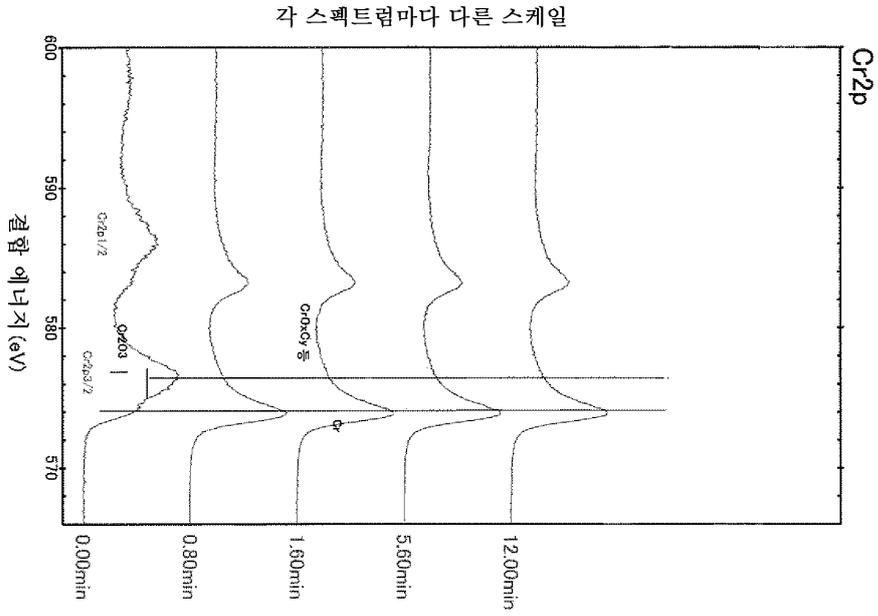
도면1



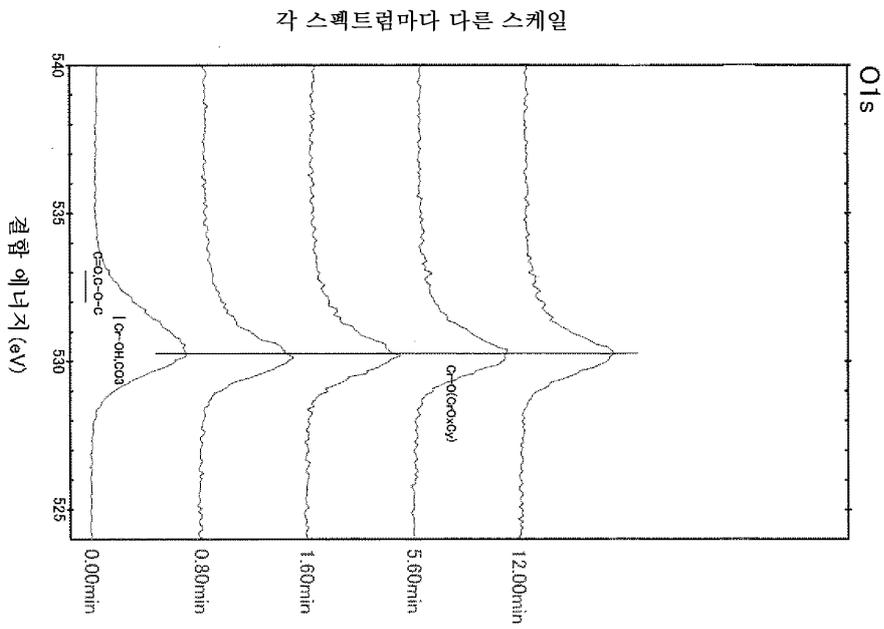
도면2



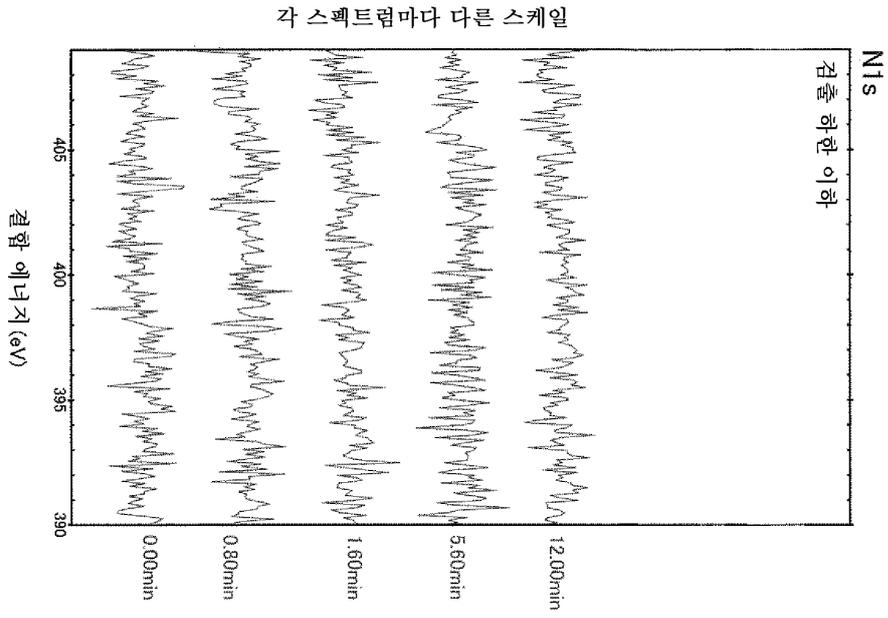
도면3



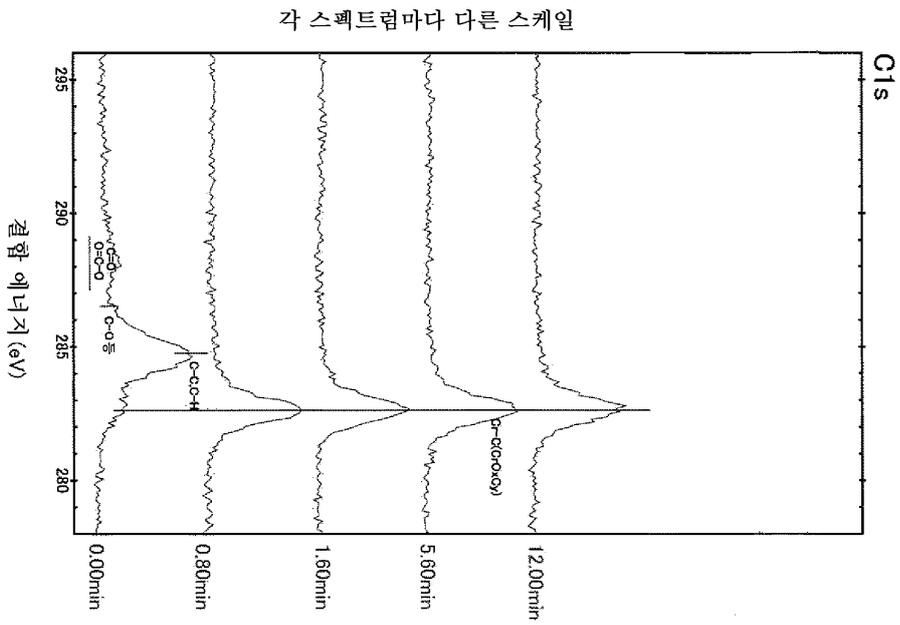
도면4



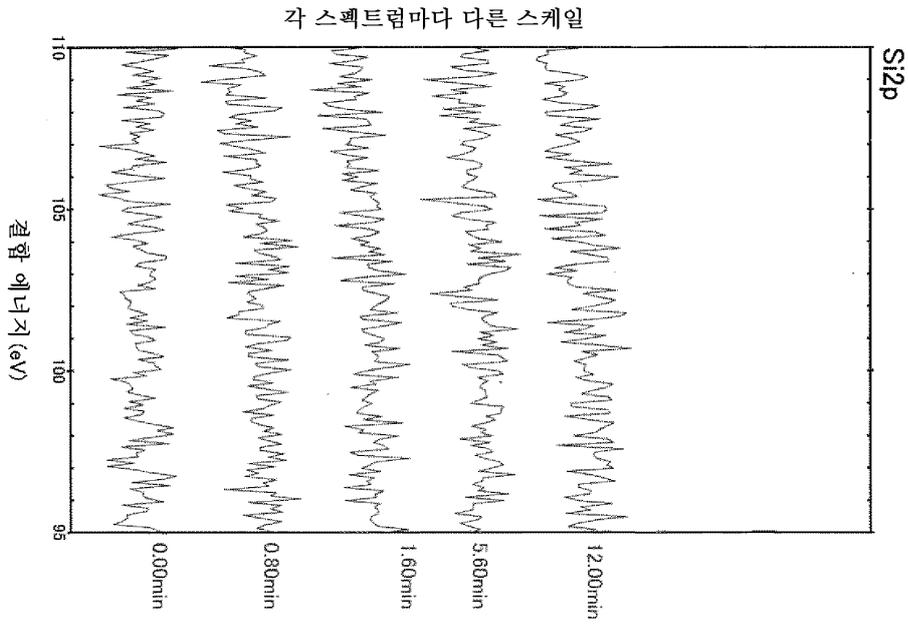
도면5



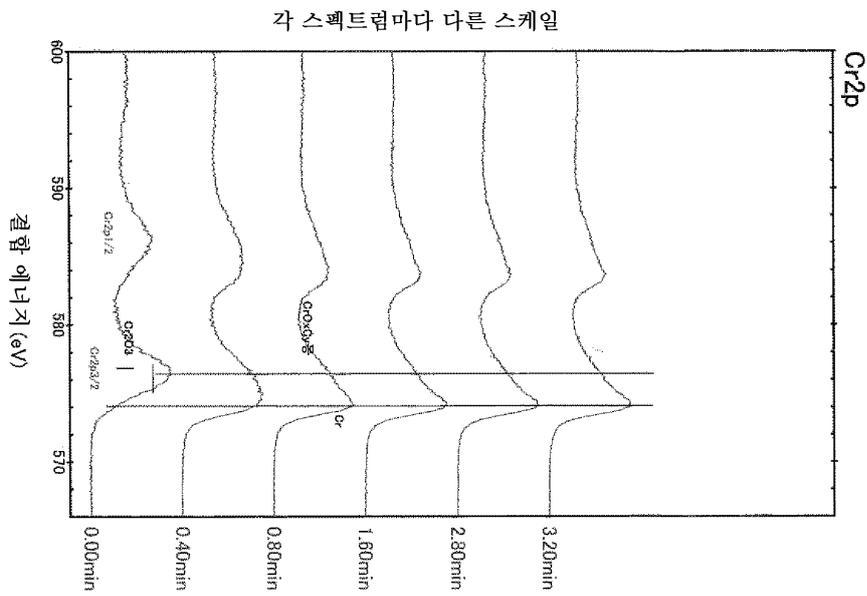
도면6



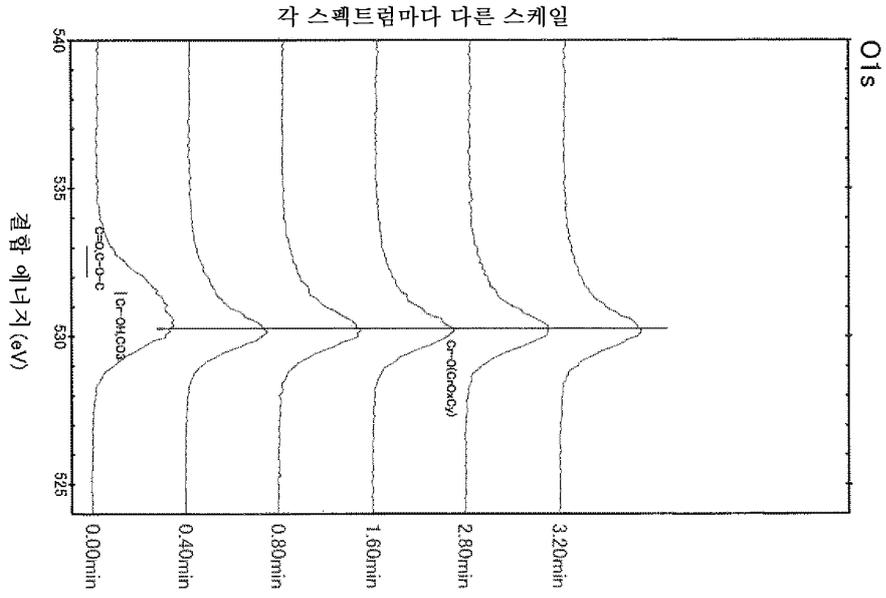
도면7



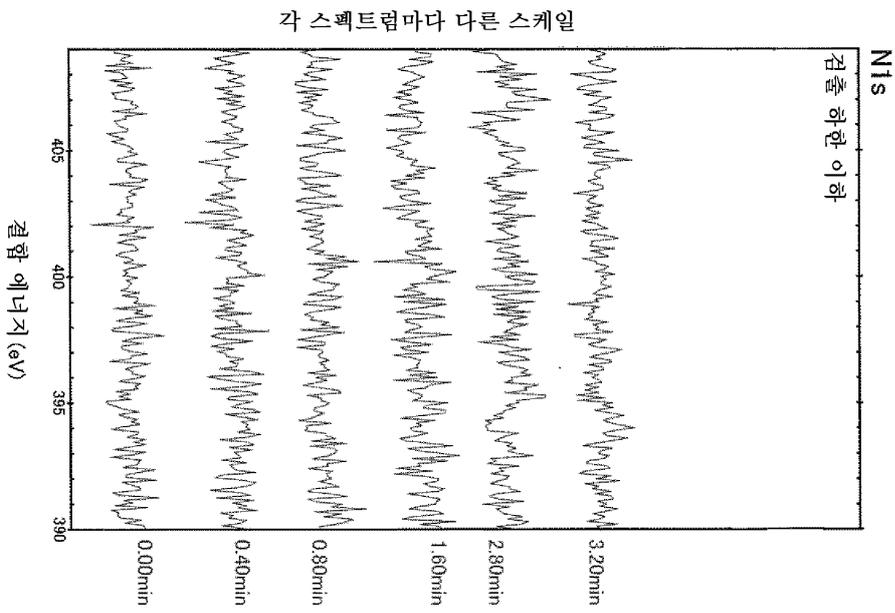
도면8



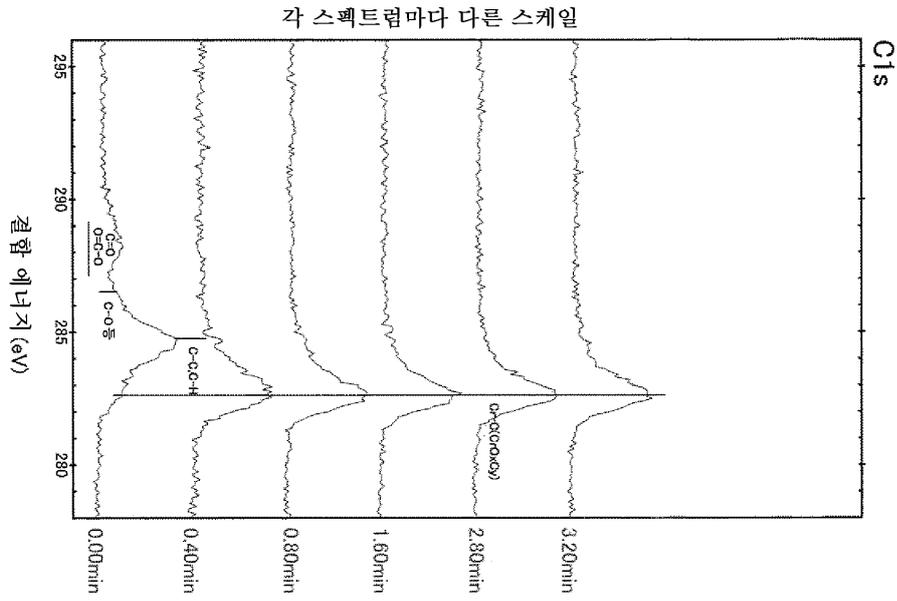
도면9



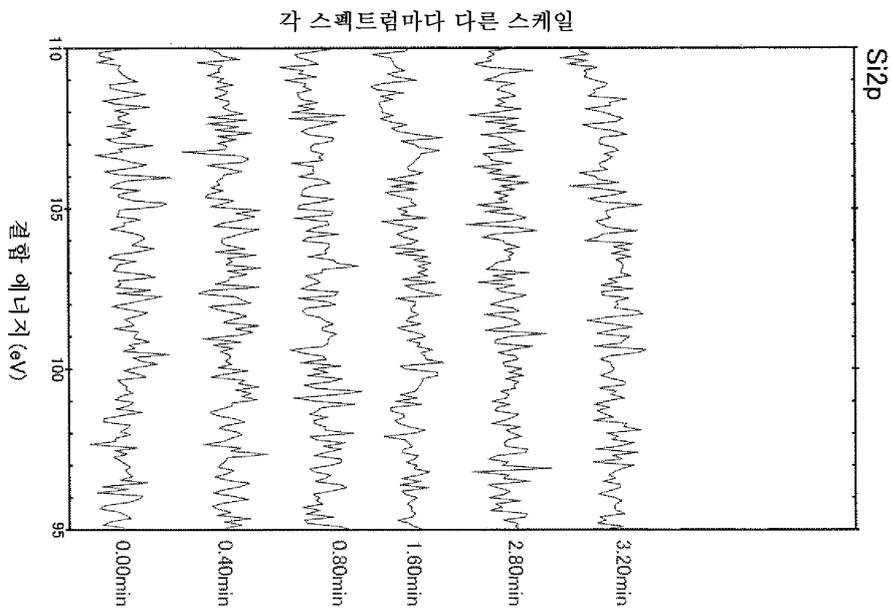
도면10



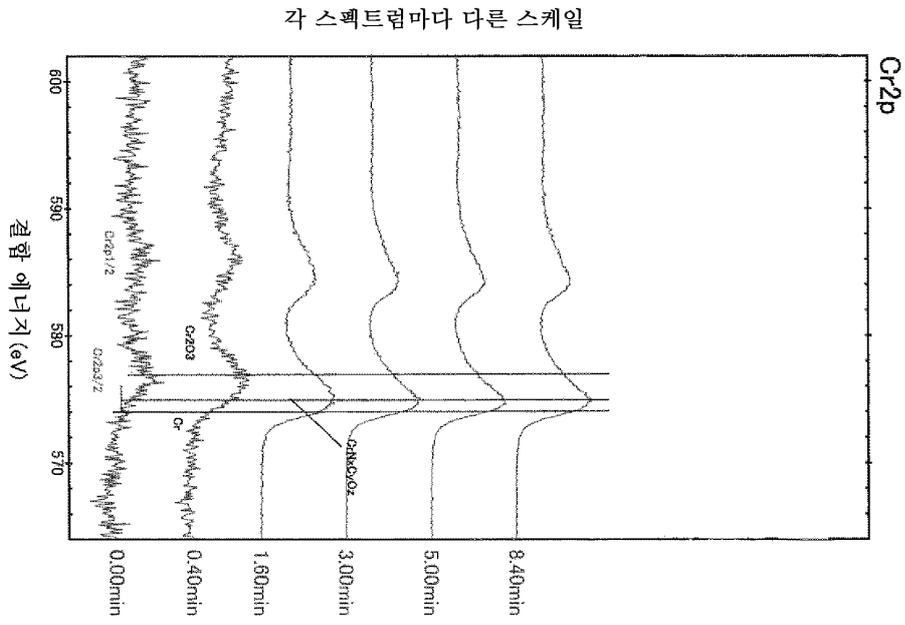
도면11



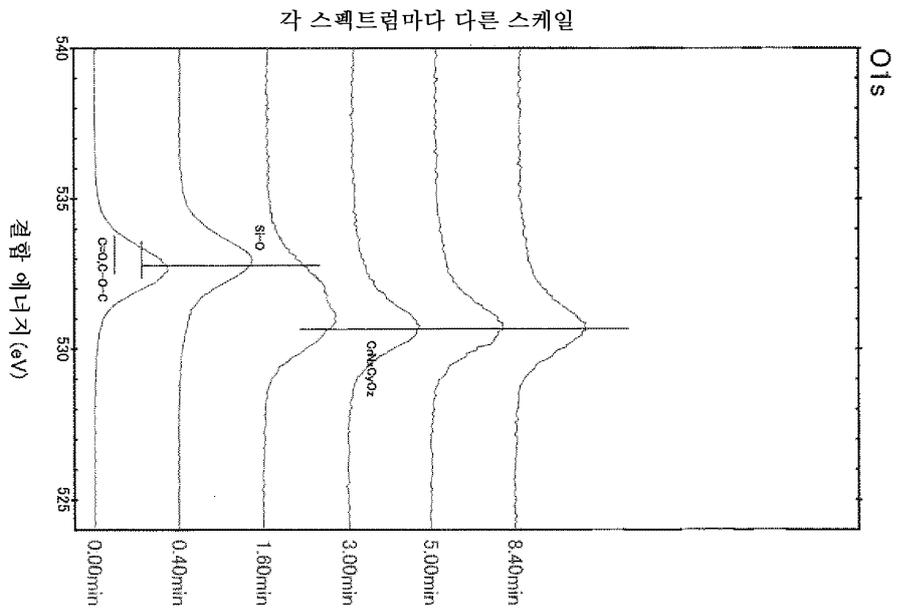
도면12



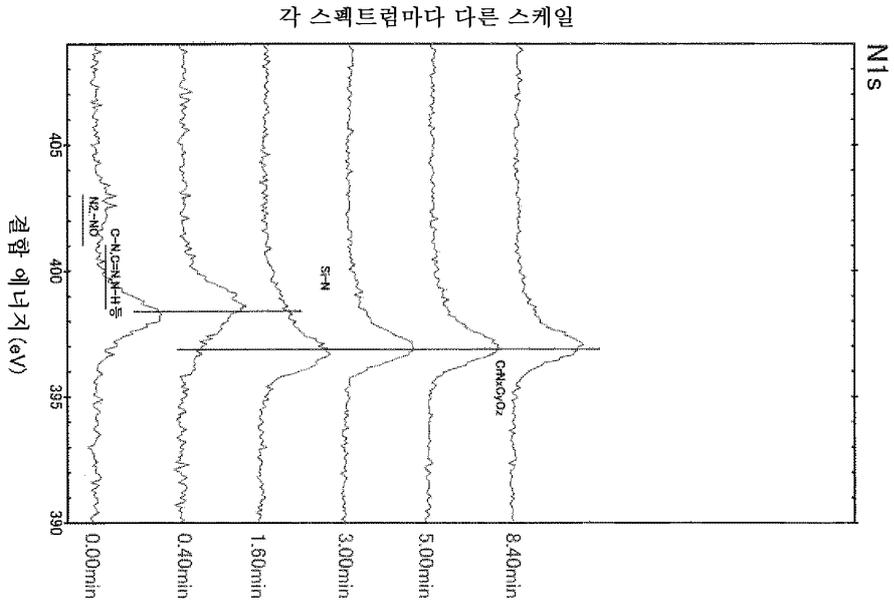
도면13



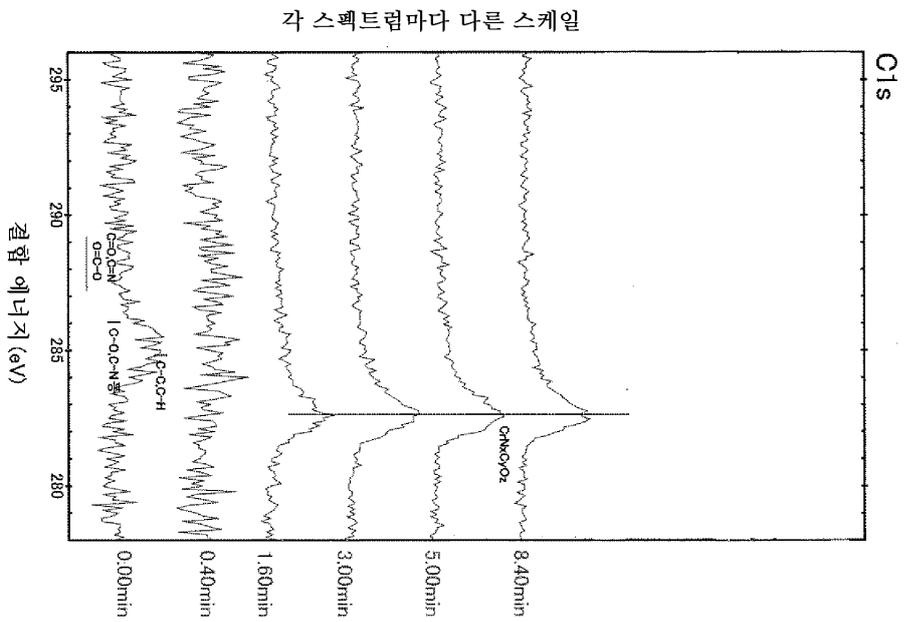
도면14



도면15



도면16



도면17

각 스펙트럼마다 다른 스케일

