



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0128021  
(43) 공개일자 2020년11월11일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) G03F 1/34 (2012.01) C23C 14/06 (2006.01) H01L 21/3065 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 G03F 1/34 (2013.01) C23C 14/06 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7025381</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2019년02월20일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년09월02일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/006251</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/176481 국제공개일자 2019년09월19일</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2018-046507 2018년03월14일 일본(JP)</p>	<p>(71) 출원인 호야 가부시키키가이샤 일본 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6초메 10-1</p> <p>(72) 발명자 시시도, 히로아끼 일본 1608347 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6-10-1 호야 가부시키키가이샤 내 다니구찌, 가즈따께 일본 1608347 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6-10-1 호야 가부시키키가이샤 내</p> <p>(74) 대리인 양영준, 이중희</p>
---	--

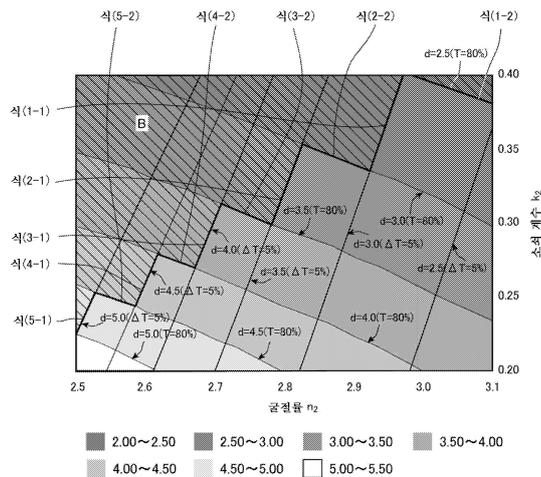
전체 청구항 수 : 총 27 항

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

(57) 요약

ArF 노광광에 대하여 80% 이상의 높은 투과율을 가짐과 함께, 투광부에 있어서 5% 이상의 투과율차를 얻을 수 있는 에칭 스톱퍼막을 구비하는 위상 시프트 마스크용 마스크 블랭크를 제공한다. 투광성 기관 상에, 에칭 스톱퍼막과 위상 시프트막이 이 순으로 적층된 구조를 구비하는 마스크 블랭크이며, 위상 시프트막은, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지고, 위상 시프트막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_1$ 이 1.5 이상이고, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_1$ 이 0.1 이하이고, 에칭 스톱퍼막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_2$ 가 2.5 이상 3.1 이하, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_2$ 가 0.4 이하이고, 또한 상기 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 가 (조건 1)부터 (조건 5) 중 1 이상의 조건을 충족하는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

대표도



(52) CPC특허분류  
*H01L 21/3065* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

투광성 기관 상에, 에칭 스톱퍼막과 위상 시프트막이 이 순으로 적층된 구조를 구비하는 마스크 블랭크이며, 상기 위상 시프트막은, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지고, 상기 위상 시프트막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_1$ 이 1.5 이상이고, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_1$ 이 0.1 이하이고,

상기 에칭 스톱퍼막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_2$ 가 2.5 이상 3.1 이하, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_2$ 가 0.4 이하이고, 또한 상기 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 가 (조건 1)부터 (조건 5) 중 1 이상의 조건을 충족하는

것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

(조건 1)  $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  또한  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$

(조건 2)  $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  또한  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$

(조건 3)  $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  또한  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$

(조건 4)  $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  또한  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$

(조건 5)  $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  또한  $k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$

**청구항 2**

투광성 기관 상에, 에칭 스톱퍼막과 위상 시프트막이 이 순으로 적층된 구조를 구비하는 마스크 블랭크이며, 상기 위상 시프트막은, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지고, 상기 위상 시프트막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_1$ 이 1.5 이상이고, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_1$ 이 0.1 이하이고,

상기 에칭 스톱퍼막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_2$ 가 2.3 이상 3.1 이하, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_2$ 가 0.4 이하이고, 또한 상기 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 가 (조건 1)부터 (조건 8) 중 1 이상의 조건을 충족하는

것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

(조건 1)  $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  또한  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$

(조건 2)  $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  또한  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$

(조건 3)  $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  또한  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$

(조건 4)  $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  또한  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$

(조건 5)  $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  또한  $k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$

(조건 6)  $k_2 \leq 0.899 \times n_2 - 1.964$  또한  $k_2 \leq -0.138 \times n_2 + 0.569$

(조건 7)  $k_2 \leq 1.133 \times n_2 - 2.462$  또한  $k_2 \leq -0.186 \times n_2 + 0.657$

(조건 8)  $k_2 \leq -0.201 \times n_2 + 0.665$

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 에칭 스톱퍼막은, 상기 소외 계수  $k_2$ 가 0.05 이상인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 위상 시프트막은, 상기 굴절률  $n_1$ 이 1.6 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 투광성 기관은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_3$ 이 1.5 이상 1.6 이하이고, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_3$ 이 0.1 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭 스톱퍼막 및 상기 위상 시프트막의 적층 구조에서의 파장 193nm의 광에 대한 투과율이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭 스톱퍼막 및 상기 위상 시프트막의 적층 구조에서의 파장 193nm의 광에 대한 투과율과, 상기 에칭 스톱퍼막만에서의 파장 193nm의 광에 대한 투과율의 사이의 차가, 5% 이상인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭 스톱퍼막은, 하프늄 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭 스톱퍼막은, 상기 투광성 기관의 주표면에 접하여 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭 스톱퍼막은, 두께가 2nm 이상 10nm 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 위상 시프트막은, 상기 위상 시프트막을 투과한 파장 193nm의 광에 대하여 상기 위상 시프트막의 두께와 동일한 거리만큼 공기 중을 통과한 파장 193nm의 광과의 사이에서 150도 이상 210도 이하의 위상차를 생기게 하는 기능을 갖는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 위상 시프트막 상에, 차광막을 구비하는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

**청구항 13**

제12항에 있어서,  
상기 차광막은, 크롬을 함유하는 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

**청구항 14**

투광성 기관 상에, 에칭 스톱퍼막과 위상 시프트 패턴을 갖는 위상 시프트막이 이 순으로 적층된 구조를 구비하는 위상 시프트 마스크이며,

상기 위상 시프트막은, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지고,

상기 위상 시프트막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_1$ 이 1.5 이상이고, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_1$ 이 0.1 이하이고,

상기 에칭 스톱퍼막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_2$ 가 2.5 이상 3.1 이하, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_2$ 가 0.4 이하이고, 또한 상기 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 가 (조건 1)부터 (조건 5) 중 1 이상의 조건을 충족하는

것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

(조건 1)  $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  또한  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$

(조건 2)  $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  또한  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$

(조건 3)  $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  또한  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$

(조건 4)  $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  또한  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$

(조건 5)  $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  또한  $k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$

**청구항 15**

투광성 기관 상에, 에칭 스톱퍼막과 위상 시프트 패턴을 갖는 위상 시프트막이 이 순으로 적층된 구조를 구비하는 위상 시프트 마스크이며,

상기 위상 시프트막은, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지고,

상기 위상 시프트막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_1$ 이 1.5 이상이고, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_1$ 이 0.1 이하이고,

상기 에칭 스톱퍼막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_2$ 가 2.3 이상 3.1 이하, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_2$ 가 0.4 이하이고, 또한 상기 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 가 (조건 1)부터 (조건 8) 중 1 이상의 조건을 충족하는

것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

(조건 1)  $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  또한  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$

(조건 2)  $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  또한  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$

(조건 3)  $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  또한  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$

(조건 4)  $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  또한  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$

(조건 5)  $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  또한  $k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$

(조건 6)  $k_2 \leq 0.899 \times n_2 - 1.964$  또한  $k_2 \leq -0.138 \times n_2 + 0.569$

(조건 7)  $k_2 \leq 1.133 \times n_2 - 2.462$  또한  $k_2 \leq -0.186 \times n_2 + 0.657$

(조건 8)  $k_2 \leq -0.201 \times n_2 + 0.665$

**청구항 16**

제14항 또는 제15항에 있어서,

상기 에칭 스톱퍼막은, 상기 소외 계수  $k_2$ 가 0.05 이상인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 17**

제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 위상 시프트막은, 상기 굴절률  $n_1$ 이 1.6 이하인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 18**

제14항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 투광성 기관은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_3$ 이 1.5 이상 1.6 이하이고, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_3$ 이 0.1 이하인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 19**

제14항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭 스톱퍼막 및 상기 위상 시프트막의 적층 구조에서의 파장 193nm의 광에 대한 투과율이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 20**

제14항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭 스톱퍼막 및 상기 위상 시프트막의 적층 구조에서의 파장 193nm의 광에 대한 투과율과, 상기 에칭 스톱퍼막만에서의 파장 193nm의 광에 대한 투과율의 사이의 차가, 5% 이상인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 21**

제14항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭 스톱퍼막은, 하프늄 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 22**

제14항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭 스톱퍼막은, 상기 투광성 기관의 주표면에 접하여 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 23**

제14항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에칭 스톱퍼막은, 두께가 2nm 이상 10nm 이하인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 24**

제14항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 위상 시프트막은, 상기 위상 시프트막을 투과한 파장 193nm의 광에 대하여 상기 위상 시프트막의 두께와 동일한 거리만큼 공기 중을 통과한 파장 193nm의 광과의 사이에서 150도 이상 210도 이하의 위상차를 생기게 하는 기능을 갖는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 25**

제14항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 위상 시프트막 상에, 차광대를 포함하는 차광 패턴을 갖는 차광막을 구비하는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 26**

제25항에 있어서,

상기 차광막은, 크롬을 함유하는 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 27**

제14항 내지 제26항 중 어느 한 항에 기재된 위상 시프트 마스크를 사용하여, 반도체 기판 상의 레지스트막에 위상 시프트 마스크 상의 패턴을 노광 전사하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 반도체 디바이스의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 마스크 블랭크, 그 마스크 블랭크를 사용하여 제조된 위상 시프트 마스크에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 상기 위상 시프트 마스크를 사용한 반도체 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 일반적으로, 반도체 디바이스의 제조 공정에서는, 포토리소그래피법을 사용하여 미세 패턴의 형성이 행해지고 있다. 이 패턴의 형성에는, 통상 몇 매나 되는 전사용 마스크가 사용되고 있으며, 특히 미세한 패턴을 형성하는 경우에는, 광의 위상차를 이용함으로써 해상도를 대표로 하는 전사 성능을 높은 위상 시프트 마스크가 다용되고 있다. 또한, 반도체 디바이스의 패턴을 미세화함에 있어서는, 위상 시프트 마스크로 대표되는 전사용 마스크의 개량, 개선에 추가하여, 포토리소그래피에서 사용되는 노광 광원의 파장의 단파장화가 필요하게 된다. 따라서, 반도체 디바이스의 제조 시에 사용되는 노광 광원은, 근년에는 KrF 엑시머 레이저(파장 248nm)로부터, ArF 엑시머 레이저(파장 193nm)로 단파장화가 진행되고 있다.

[0003] 이들 위상 시프트 마스크용 마스크 블랭크의 종별로서는, 시프터 상측 거치 레벤슨형, 시프터 하측 거치 레벤슨형, 하프톤형 등의 형식이 있다. 예를 들어, 특허문헌 1에는, 시프터 상측 거치 레벤슨형의 마스크 블랭크가 개시되어 있다. 이 마스크 블랭크는, 투명 기판 상에 마련된 위상 시프터층의 건식 에칭을 위한 에칭 스톱퍼층을 투명 기판과 위상 시프터층의 사이에 갖는다. 이 에칭 스톱퍼층은 산화하프늄으로 이루어지는 층에 의해 구성되어 있다.

[0004] 또한, 특허문헌 2에는, 노광광에 대하여 투명한 기판에 굴입부를 마련하여, 투과하는 광의 위상을 제어한 크롬리스 위상 시프트 마스크용 마스크 블랭크가 개시되어 있다. 기판의 굴입부에 인접하는 부분 또는 기판 주변부에 마련된 차광막이, 불소계 가스를 주체로 하는 에칭 가스를 사용한 에칭 프로세스에 있어서 에칭 가능한 재료로 이루어지는 막 A를 포함하는 것이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 제3301556호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2007-241136호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0006] 특허문헌 2에 기재되어 있는 바와 같은, 노광광에 대하여 투명한 기관 자체에 굴입부를 마련한 크롬리스 위상 시프트 마스크의 경우, 위상 시프트 마스크의 각 굴입부는, 기관에 건식 에칭을 행함으로써 동시에 형성한다. 종래 행해지고 있는 투광성 기관에 굴입부를 형성하는 건식 에칭에서는, 투광성 기관 상에 마련된 위상 시프트막을 에칭으로 패터닝하는 경우와 달리, 에칭 중점을 검출하기가 어렵다. 위상 시프트 마스크에 있어서의 각 굴입부의 패턴의 저면 형상이나 깊이를 에칭 시간으로 제어하려고 해도, 마이크로 트렌치 현상이나 마이크로 로딩 현상 등의 영향을 받는다. 이 때문에, 건식 에칭으로 각 굴입부의 저면 형상이나 깊이를 제어하기는 용이하지 않다.
- [0007] 한편, 크롬리스 위상 시프트 마스크용 마스크 블랭크로서, 기관 상에 에칭 스토퍼막을 마련하고, 이 에칭 스토퍼막 상에, 규소 및 산소로 이루어지고, 투광성 기관과 거의 동등한 투과율을 갖는 위상 시프트막을 마련한 구성으로 한 것이 검토되기 시작하고 있다. 이 마스크 블랭크는, 위상 시프트 마스크를 제작하였을 때, 에칭 스토퍼막 상에 위상 시프트막이 존재하는 부분(비굴입부)을 투과하는 노광광과, 그 에칭 스토퍼막 상에 위상 시프트막이 존재하지 않는 부분(굴입부)을 투과하는 노광광의 사이에서 위상 시프트 효과가 생기는 것이 요구된다.
- [0008] 크롬리스 위상 시프트 마스크의 경우, 비굴입부를 투과한 노광광과 굴입부를 투과한 노광광의 사이에서 생기는 위상 시프트 효과만으로 노광광의 패턴을 구성하기 때문에, 높은 위상 시프트 효과를 생기게 하는 것이 요구된다. 이 때문에, 에칭 스토퍼막에는, 그 위에 형성된 위상 시프트막과의 적층 구조에 있어서, ArF 노광광에 대하여 80% 이상의 투과율을 갖고 있는 것이 요망되고 있다.
- [0009] 에칭 스토퍼막은, 위상 시프트막의 투광부에 있어서의, 패턴이 형성된 부분(굴입부)과 형성되어 있지 않은 부분(비굴입부)의 어느 것에도 남겨지는 것이다. 위상 시프트 마스크의 투광부에 있어서의 노광광의 투과율이 저하되는 것은, 단위 시간당 전사 대상물에 대한 노광광의 적산 조사량이 저하되는 것으로 이어진다. 이 때문에, 노광 시간을 길게 할 필요가 생겨, 반도체 디바이스의 제조에 있어서의 노광 전사 공정의 스루풋의 저하로 이어진다. 이러한 관점에서, 에칭 스토퍼막에는, 그 위에 형성된 위상 시프트막과의 적층 구조에 있어서, ArF 노광광에 대하여 80% 이상의 투과율을 갖고 있는 것이 요망되고 있다.
- [0010] 선행 기술 1에 기재된 위상 시프트 포토마스크 블랭크에 사용되는 에칭 스토퍼막은, 비교적 파장이 긴 수은등의 i선(365nm)이나 KrF 엑시머 레이저의 파장(248nm)에서의 투과성은 갖고 있다. 그러나, 보다 미세한 패턴의 형성에 사용되는 ArF 엑시머 레이저의 파장에 있어서는, 충분한 투과율을 갖는 것은 아니었다.
- [0011] 또한, 웨이퍼에 전사상을 형성하기 위해 사용되는 레지스트막에는, 감광하는 노광광의 조사량(도우즈양)의 역치가 존재한다. 웨이퍼 상의 레지스트막에 미세한 패턴을 형성하기 위해서는, 그 레지스트막에 전사되어야 할 패턴의 설계 선폭과, 실제로 위상 시프트 마스크를 사용하여 노광 전사를 행하였을 때 레지스트막이 받는 노광광의 조사량이 역치를 초과하는 패턴의 조사 선폭의 차를 일정 이내로 하는 것이 요망된다. 그러나, 크롬리스 위상 시프트 마스크 등과 같이, 투과율이 높은 위상 시프트 마스크를 사용하여 웨이퍼 노광할 때에는, 위상 시프트막의 투광부에 있어서의, 굴입부의 투과율과 비굴입부의 투과율의 차(이하, 「굴입부와 비굴입부의 투과율차」 또는 간단히 「투과율차」라고 함)가 작으면, 상기 설계 선폭과 상기 역치를 초과하는 패턴의 조사 선폭의 조정이 어려워진다. 특히 미세한 패턴을 묘화할 때에는 레지스트 표면 상에 선명한 패턴을 결상하기가 곤란해진다. 투광부에 있어서의 투과율차가 5% 이상인 것이 웨이퍼에의 미세 패턴의 형성의 관점에서 요망된다.

**과제의 해결 수단**

- [0012] 상기 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 이하의 구성을 갖는다.
- [0013] (구성 1)
- [0014] 투광성 기관 상에, 에칭 스토퍼막과 위상 시프트막이 이 순으로 적층된 구조를 구비하는 마스크 블랭크이며,
- [0015] 상기 위상 시프트막은, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지고,

- [0016] 상기 위상 시프트막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_1$ 이 1.5 이상이고, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_1$ 이 0.1 이하이고,
- [0017] 상기 에칭 스톱퍼막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_2$ 가 2.5 이상 3.1 이하, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_2$ 가 0.4 이하이고, 또한 상기 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 가 (조건 1)부터 (조건 5) 중 1 이상의 조건을 충족하는
- [0018] 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.
- [0019] (조건 1)  $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  또한  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$
- [0020] (조건 2)  $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  또한  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$
- [0021] (조건 3)  $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  또한  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$
- [0022] (조건 4)  $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  또한  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$
- [0023] (조건 5)  $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  또한  $k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$
- [0024] (구성 2)
- [0025] 투광성 기판 상에, 에칭 스톱퍼막과 위상 시프트막이 이 순으로 적층된 구조를 구비하는 마스크 블랭크이며,
- [0026] 상기 위상 시프트막은, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지고,
- [0027] 상기 위상 시프트막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_1$ 이 1.5 이상이고, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_1$ 이 0.1 이하이고,
- [0028] 상기 에칭 스톱퍼막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_2$ 가 2.3 이상 3.1 이하, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_2$ 가 0.4 이하이고, 또한 상기 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 가 (조건 1)부터 (조건 8) 중 1 이상의 조건을 충족하는
- [0029] 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.
- [0030] (조건 1)  $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  또한  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$
- [0031] (조건 2)  $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  또한  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$
- [0032] (조건 3)  $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  또한  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$
- [0033] (조건 4)  $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  또한  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$
- [0034] (조건 5)  $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  또한  $k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$
- [0035] (조건 6)  $k_2 \leq 0.899 \times n_2 - 1.964$  또한  $k_2 \leq -0.138 \times n_2 + 0.569$
- [0036] (조건 7)  $k_2 \leq 1.133 \times n_2 - 2.462$  또한  $k_2 \leq -0.186 \times n_2 + 0.657$
- [0037] (조건 8)  $k_2 \leq -0.201 \times n_2 + 0.665$
- [0038] (구성 3)
- [0039] 상기 에칭 스톱퍼막은, 상기 소외 계수  $k_2$ 가 0.05 이상인 것을 특징으로 하는 구성 1 또는 2에 기재된 마스크 블랭크.
- [0040] (구성 4)
- [0041] 상기 위상 시프트막은, 상기 굴절률  $n_1$ 이 1.6 이하인 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 3 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.

- [0042] (구성 5)
- [0043] 상기 투광성 기관은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_3$ 이 1.5 이상 1.6 이하이고, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_3$ 이 0.1 이하인 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 4 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.
- [0044] (구성 6)
- [0045] 상기 에칭 스톱퍼막 및 상기 위상 시프트막의 적층 구조에서의 파장 193nm의 광에 대한 투과율이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 5 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.
- [0046] (구성 7)
- [0047] 상기 에칭 스톱퍼막 및 상기 위상 시프트막의 적층 구조에서의 파장 193nm의 광에 대한 투과율과, 상기 에칭 스톱퍼막에서의 파장 193nm의 광에 대한 투과율의 사이의 차가, 5% 이상인 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 6 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.
- [0048] (구성 8)
- [0049] 상기 에칭 스톱퍼막은, 하프늄 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 7 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.
- [0050] (구성 9)
- [0051] 상기 에칭 스톱퍼막은, 상기 투광성 기관의 주표면에 접하여 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 8 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.
- [0052] (구성 10)
- [0053] 상기 에칭 스톱퍼막은, 두께가 2nm 이상 10nm 이하인 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 9 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.
- [0054] (구성 11)
- [0055] 상기 위상 시프트막은, 상기 위상 시프트막을 투과한 파장 193nm의 광에 대하여 상기 위상 시프트막의 두께와 동일한 거리만큼 공기 중을 통과한 파장 193nm의 광과의 사이에서 150도 이상 210도 이하의 위상차를 생기게 하는 기능을 갖는 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 10 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.
- [0056] (구성 12)
- [0057] 상기 위상 시프트막 상에, 차광막을 구비하는 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 11 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.
- [0058] (구성 13)
- [0059] 상기 차광막은, 크롬을 함유하는 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 구성 12에 기재된 마스크 블랭크.
- [0060] (구성 14)
- [0061] 투광성 기관 상에, 에칭 스톱퍼막과, 위상 시프트 패턴을 갖는 위상 시프트막이 이 순으로 적층된 구조를 구비하는 위상 시프트 마스크이며,
- [0062] 상기 위상 시프트막은, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지고,
- [0063] 상기 위상 시프트막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_1$ 이 1.5 이상이고, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_1$ 이 0.1 이하이고,
- [0064] 상기 에칭 스톱퍼막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_2$ 가 2.5 이상 3.1 이하, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_2$ 가 0.4 이하이고, 또한 상기 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 가 (조건 1)부터 (조건 5) 중 1 이상의 조건을 충족하는
- [0065] 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

- [0066] (조건 1)  $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  또한  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$
- [0067] (조건 2)  $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  또한  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$
- [0068] (조건 3)  $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  또한  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$
- [0069] (조건 4)  $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  또한  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$
- [0070] (조건 5)  $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  또한  $k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$
- [0071] (구성 15)
- [0072] 투광성 기관 상에, 에칭 스톱퍼막과, 위상 시프트 패턴을 갖는 위상 시프트막이 이 순으로 적층된 구조를 구비하는 위상 시프트 마스크이며,
- [0073] 상기 위상 시프트막은, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지고,
- [0074] 상기 위상 시프트막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_1$ 이 1.5 이상이고, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_1$ 이 0.1 이하이고,
- [0075] 상기 에칭 스톱퍼막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_2$ 가 2.3 이상 3.1 이하, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_2$ 가 0.4 이하이고, 또한 상기 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 가 (조건 1)부터 (조건 8) 중 1 이상의 조건을 충족하는
- [0076] 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.
- [0077] (조건 1)  $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  또한  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$
- [0078] (조건 2)  $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  또한  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$
- [0079] (조건 3)  $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  또한  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$
- [0080] (조건 4)  $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  또한  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$
- [0081] (조건 5)  $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  또한  $k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$
- [0082] (조건 6)  $k_2 \leq 0.899 \times n_2 - 1.964$  또한  $k_2 \leq -0.138 \times n_2 + 0.569$
- [0083] (조건 7)  $k_2 \leq 1.133 \times n_2 - 2.462$  또한  $k_2 \leq -0.186 \times n_2 + 0.657$
- [0084] (조건 8)  $k_2 \leq -0.201 \times n_2 + 0.665$
- [0085] (구성 16)
- [0086] 상기 에칭 스톱퍼막은, 상기 소외 계수  $k_2$ 가 0.05 이상인 것을 특징으로 하는 구성 14 또는 15에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0087] (구성 17)
- [0088] 상기 위상 시프트막은, 상기 굴절률  $n_1$ 이 1.6 이하인 것을 특징으로 하는 구성 14 내지 16 중 어느 것에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0089] (구성 18)
- [0090] 상기 투광성 기관은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_3$ 이 1.5 이상 1.6 이하이고, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_3$ 이 0.1 이하인 것을 특징으로 하는 구성 14 내지 17 중 어느 것에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0091] (구성 19)
- [0092] 상기 에칭 스톱퍼막 및 상기 위상 시프트막의 적층 구조에서의 파장 193nm의 광에 대한 투과율이 80% 이상인

것을 특징으로 하는 구성 14 내지 18 중 어느 것에 기재된 위상 시프트 마스크.

- [0093] (구성 20)
- [0094] 상기 에칭 스톱퍼막 및 상기 위상 시프트막의 적층 구조에서의 파장 193nm의 광에 대한 투과율과, 상기 에칭 스톱퍼막만에서의 파장 193nm의 광에 대한 투과율의 사이의 차가, 5% 이상인 것을 특징으로 하는 구성 14 내지 19 중 어느 것에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0095] (구성 21)
- [0096] 상기 에칭 스톱퍼막은, 하프늄 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 구성 14 내지 20 중 어느 것에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0097] (구성 22)
- [0098] 상기 에칭 스톱퍼막은, 상기 투광성 기관의 주표면에 접하여 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 구성 14 내지 21 중 어느 것에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0099] (구성 23)
- [0100] 상기 에칭 스톱퍼막은, 두께가 2nm 이상 10nm 이하인 것을 특징으로 하는 구성 14 내지 22 중 어느 것에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0101] (구성 24)
- [0102] 상기 위상 시프트막은, 상기 위상 시프트막을 투과한 파장 193nm의 광에 대하여 상기 위상 시프트막의 두께와 동일한 거리만큼 공기 중을 통과한 파장 193nm의 광과의 사이에서 150도 이상 210도 이하의 위상차를 생기게 하는 기능을 갖는 것을 특징으로 하는 구성 14 내지 23 중 어느 것에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0103] (구성 25)
- [0104] 상기 위상 시프트막 상에, 차광대를 포함하는 차광 패턴을 갖는 차광막을 구비하는 것을 특징으로 하는 구성 14 내지 24 중 어느 것에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0105] (구성 26)
- [0106] 상기 차광막은, 크롬을 함유하는 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 구성 25에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0107] (구성 27)
- [0108] 구성 14 내지 26 중 어느 것에 기재된 위상 시프트 마스크를 사용하여, 반도체 기관 상의 레지스트막에 위상 시프트 마스크 상의 패턴을 노광 전사하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 반도체 디바이스의 제조 방법.
- [0109] (구성 A1)
- [0110] 투광성 기관 상에, 에칭 스톱퍼막과 위상 시프트막이 이 순으로 적층된 구조를 구비하는 마스크 블랭크이며,
- [0111] 상기 위상 시프트막은, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지고,
- [0112] 상기 에칭 스톱퍼막은, 하프늄과 산소를 함유하는 재료로 이루어지고,
- [0113] 상기 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$ 와 소쇠 계수  $k_2$ 는, (조건 A)를 충족하는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.
- [0114] (조건 A)  $k_2 \leq -0.059 \times n_2^2 + 0.148 \times n_2 + 0.404$
- [0115] (구성 A2)
- [0116] 상기 에칭 스톱퍼막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_2$ 가 2.5 이상 3.1 이하, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소쇠 계수  $k_2$ 가 0.2 이상 0.4 이하인, 구성 A1에 기재된 마스크 블랭크.
- [0117] (구성 A3)
- [0118] 투광성 기관 상에, 에칭 스톱퍼막과, 위상 시프트 패턴을 갖는 위상 시프트막이 이 순으로 적층된 구조를 구비하는 위상 시프트 마스크이며,

- [0119] 상기 위상 시프트막은, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지고,
- [0120] 상기 에칭 스톱퍼막은, 하프늄과 산소를 함유하는 재료로 이루어지고,
- [0121] 상기 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$ 와 소외 계수  $k_2$ 는, (조건 A)를 충족하는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.
- [0122] (구성 A4)
- [0123] 상기 에칭 스톱퍼막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_2$ 가 2.5 이상 3.1 이하, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_2$ 가 0.2 이상 0.4 이하인, 구성 A3에 기재된 마스크 블랭크.
- [0124] (구성 A5)
- [0125] 구성 A3 또는 A4에 기재된 위상 시프트 마스크를 사용하여, 반도체 기판 상의 레지스트막에 위상 시프트 마스크 상의 패턴을 노광 전사하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 반도체 디바이스의 제조 방법.

**발명의 효과**

- [0126] 본 발명의 마스크 블랭크는, 투광성 기판 상에, 에칭 스톱퍼막과 위상 시프트막이 이 순으로 적층된 구조를 구비하는 마스크 블랭크이며, 상기 위상 시프트막은, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지고, 상기 위상 시프트막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_1$ 이 1.5 이상이고, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_1$ 이 0.1 이하이고, 상기 에칭 스톱퍼막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_2$ 가 2.5 이상 3.1 이하, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_2$ 가 0.4 이하이고, 또한 상기 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 가 (조건 1)부터 (조건 5) 중 1 이상의 조건을 충족하는 것을 특징으로 한다.
- [0127] (조건 1)  $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  또한  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$
- [0128] (조건 2)  $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  또한  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$
- [0129] (조건 3)  $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  또한  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$
- [0130] (조건 4)  $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  또한  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$
- [0131] (조건 5)  $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  또한  $k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$
- [0132] 또한, 본 발명의 마스크 블랭크는, 투광성 기판 상에, 에칭 스톱퍼막과 위상 시프트막이 이 순으로 적층된 구조를 구비하는 마스크 블랭크이며, 상기 위상 시프트막은, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지고, 상기 위상 시프트막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_1$ 이 1.5 이상이고, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_1$ 이 0.1 이하이고, 상기 에칭 스톱퍼막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_2$ 가 2.3 이상 3.1 이하, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_2$ 가 0.4 이하이고, 또한 상기 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 가 (조건 1)부터 (조건 8) 중 1 이상의 조건을 충족하는 것을 특징으로 한다.
- [0133] (조건 1)  $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  또한  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$
- [0134] (조건 2)  $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  또한  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$
- [0135] (조건 3)  $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  또한  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$
- [0136] (조건 4)  $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  또한  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$
- [0137] (조건 5)  $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  또한  $k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$
- [0138] (조건 6)  $k_2 \leq 0.899 \times n_2 - 1.964$  또한  $k_2 \leq -0.138 \times n_2 + 0.569$
- [0139] (조건 7)  $k_2 \leq 1.133 \times n_2 - 2.462$  또한  $k_2 \leq -0.186 \times n_2 + 0.657$

[0140] (조건 8)  $k_2 \leq -0.201 \times n_2 + 0.665$

[0141] 이들 발명에 따르면, 193nm의 파장을 갖는 ArF 노광광에 대하여 80% 이상의 높은 투과율을 가짐과 함께, 투광부에 있어서의 굴입부와 비굴입부의 투과율차를 5% 이상으로 할 수 있는 에칭 스톱퍼막을 구비한 위상 시프트 마스크용 마스크 블랭크를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0142] 도 1은, 본 발명의 실시 형태에 있어서의 마스크 블랭크의 구성을 도시하는 단면도이다.

도 2는, 본 발명의 실시 형태에 있어서의 위상 시프트 마스크의 구성을 도시하는 단면도이다.

도 3은, 본 발명의 실시 형태에 있어서의 위상 시프트 마스크의 제조 공정을 도시하는 단면 모식도이다.

도 4는, 시뮬레이션 결과로부터 도출된, 투과율차 5%를 충족하는 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$ (굴절률  $n_2$ 의 범위는 2.5부터 3.1) 및 소외 계수  $k_2$ (소외 계수  $k_2$ 의 범위는 0.20부터 0.40)와, 최소 막 두께  $d$ 의 관계, 그리고 투과율 80%를 충족하는 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 와, 최대 막 두께  $d$ 의 관계를 나타내는 도면이다.

도 5는, 시뮬레이션 결과로부터 도출된, 투과율차 5%를 충족하는 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$ (굴절률  $n_2$ 의 범위는 2.3부터 3.1) 및 소외 계수  $k_2$ (소외 계수  $k_2$ 의 범위는 0.05부터 0.40)와, 최소 막 두께  $d$ 의 관계, 그리고 투과율 80%를 충족하는 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 와, 최대 막 두께  $d$ 의 관계를 나타내는 도면이다.

도 6은, 시뮬레이션 결과로부터 도출된, 투과율 80%를 충족하는 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 와, 최대 막 두께  $d$ 의 관계를 나타내는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0143] 우선, 본 발명의 완성에 이른 경위를 설명한다. 본 발명자들은, CPL 마스크를 제조하기 위한 마스크 블랭크의 에칭 스톱퍼막 및 위상 시프트막이, ArF 노광광에 대하여 80% 이상의 높은 투과율을 가짐과 함께, 투광부에 있어서의 굴입부와 비굴입부의 투과율차를 5% 이상으로 할 수 있는 에칭 스톱퍼막을 구비한 위상 시프트 마스크용 마스크 블랭크를 얻기 위해, 예의 검토를 행하였다.

[0144] 투광성 기관 상에, 에칭 스톱퍼막과 위상 시프트막이 이 순으로 적층된 구조를 구비하는 마스크 블랭크에 있어서, 위상 시프트막은, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지고, 그 굴절률  $n_1$ 이나 소외 계수  $k_1$ , 막 두께는, CPL 마스크로서의 기능상의 제약을 받는다. 이 때문에, 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$ 와 소외 계수  $k_2$ 를 소정의 범위로 되도록 제어할 필요가 있다.

[0145] 여기서, 본 발명자들은, 굴입부와 비굴입부의 투과율차가 5% 이상으로 되기 위한, 에칭 스톱퍼막의 최소 막 두께와, 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 의 관계에 착안하여, 에칭 스톱퍼막 및 위상 시프트막에 대하여 광학 시뮬레이션을 행하였다. 투과율차는, 투광성 기관에 에칭 스톱퍼막만을 형성한 상태에서의 투과율과, 에칭 스톱퍼막 상에 위상 시프트막을 형성한 상태에서의 투과율을 구하고, 각각의 투과율의 차를 취함으로써 산출하였다. 광학 시뮬레이션에서는, 굴절률  $n_2$ 를 2.5부터 3.1의 범위 및 소외 계수  $k_2$ 를 0.20부터 0.40의 범위에 있어서, 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 의 각각의 값을 바꾸면서, 굴입부와 비굴입부의 투과율차가 5%로 될 때의 에칭 스톱퍼막의 최소 막 두께  $d$ 를 산출하였다. 여기서, 위상 시프트막의 막 두께는 177(nm), 굴절률  $n_1$ 은 1.56, 소외 계수  $k_1$ 은 0.00으로 하였다.

[0146] 그 후, 이 시뮬레이션 결과를 바탕으로, 굴입부와 비굴입부의 투과율차가 5% 이상으로 되는, 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 와 최소 막 두께  $d$ 의 관계를 각각 정리하였다. 도 4에는, 투과율차가 5% 이상으로 되는, 에칭 스톱퍼막의 최소 막 두께  $d=2.5\text{nm}$ ,  $3.0\text{nm}$ ,  $3.5\text{nm}$ ,  $4.0\text{nm}$ ,  $4.5\text{nm}$ ,  $5.0\text{nm}$ 의 경우에 있어서의 근사 곡선을,  $d=2.5(\Delta T=5\%)$ ,  $d=3.0(\Delta T=5\%)$ ,  $d=3.5(\Delta T=5\%)$ ,  $d=4.0(\Delta T=5\%)$ ,  $d=4.5(\Delta T=5\%)$ ,  $d=5.0(\Delta T=5\%)$ 으로 나타내고 있다. 각각의 근사 곡선은, 우측 상승으로 되어 있다. 이와 같이, 투과율차가 5% 이상으로 되는

에칭 스토퍼막에 대하여, 굴절률  $n_2$ 와 소쇠 계수  $k_2$ 의 사이에는 정의 상관 관계가 있음을 알아냈다. 그리고, 도 4 중의 그래프에 있어서, 우측 하단 부분으로부터 좌측 상단 부분을 향하여, 에칭 스토퍼막의 최소 막 두께의 두께가 커짐을 알아냈다.

[0147] 또한, 상술한 바와 같이, 투광성 기관에 에칭 스토퍼막만을 형성한 상태에서의 투과율과, 에칭 스토퍼막 상에 위상 시프트막을 형성한 상태에서의 투과율을 구한바, 에칭 스토퍼막만을 형성한 상태에서의 투과율(굴입부의 투과율에 대응함)보다, 에칭 스토퍼막 상에 위상 시프트막을 형성한 상태에서의 투과율(비굴입부의 투과율에 대응함) 쪽이, 높은 값으로 된다고 하는 놀라운 지견을 얻었다(통상, 에칭 스토퍼막 상에 위상 시프트막이 형성되어 있지 않은 쪽이, 투과율이 높아진다고 생각되기 때문에). 후술하는 바와 같이, 투과율차를 크게 하는 것과, 투과율을 높이는 것은, 트레이드오프의 관계에 있다. 투과율이 상대적으로 낮은 굴입부를 투과율의 기준으로 하면, 상술한 투과율차가 5% 이상으로 되는 에칭 스토퍼막의 작성이 매우 곤란하게 된다. 또한, 투광부에 있어서 굴입부보다 비굴입부 쪽이 많은 영역을 차지하는 것을 고려하면, 위상 시프트막과의 적층 구조에 있어서 투과율 80%를 충족하는 에칭 스토퍼막이라면, 필요한 위상 시프트 효과가 얻어진다.

[0148] 여기서, 본 발명자들은, 에칭 스토퍼막 및 위상 시프트막의 적층 구조에서의 파장 193nm의 광에 대한 투과율이 80% 이상인 것을 충족하기 위한, 에칭 스토퍼막의 최대 막 두께  $d$ 와, 에칭 스토퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소쇠 계수  $k_2$ 의 관계에 착안하여, 에칭 스토퍼막 및 위상 시프트막에 대하여 광학 시뮬레이션을 행하였다. 광학 시뮬레이션에서는, 굴절률  $n_2$ 를 2.5부터 3.1의 범위 및 소쇠 계수  $k_2$ 를 0.20부터 0.40의 범위에 있어서, 에칭 스토퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소쇠 계수  $k_2$ 의 각각의 값을 바꾸면서, 투과율이 80%로 될 때의 에칭 스토퍼막의 최대 막 두께  $d$ 를 산출하였다. 광학 시뮬레이션에 있어서의, 굴절률  $n_2$  및 소쇠 계수  $k_2$ 의 범위, 위상 시프트막의 막 두께, 굴절률  $n_1$ , 소쇠 계수  $k_1$ 에 대해서는, 상술한 투과율에 관한 시뮬레이션과 마찬가지로 하였다.

[0149] 그리고, 본 발명자들은, 위상 시프트막과의 적층 구조에 있어서 투과율 80%를 충족하는 에칭 스토퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소쇠 계수  $k_2$ 와 최대 막 두께  $d$ 의 관계를 정리하였다. 도 4에는, 위상 시프트막과의 적층 구조에 있어서 투과율 80%를 충족하는 에칭 스토퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소쇠 계수  $k_2$ 와, 최대 막 두께  $d$ 의 관계를 나타낸다.

[0150] 도 4 중에 있어서, 에칭 스토퍼막의 최대 막 두께  $d$ 가 2.5nm, 3.0nm, 3.5nm, 4.0nm, 4.5nm, 5.0nm일 때의, 투과율 80%를 충족하는 근사 곡선을,  $d=2.5(T=80\%)$ ,  $d=3.0(T=80\%)$ ,  $d=3.5(T=80\%)$ ,  $d=4.0(T=80\%)$ ,  $d=4.5(T=80\%)$ ,  $d=5.0(T=80\%)$ 으로 나타내고 있다. 각각의 근사 곡선은, 우측 하강으로 되어 있다. 이와 같이, 투과율 80%를 충족하는 에칭 스토퍼막에 대하여, 굴절률  $n_2$ 와 소쇠 계수  $k_2$ 의 사이에는 부의 상관 관계가 있음을 알아냈다. 그리고, 도 4 중의 그래프에 있어서, 우측 상단 부분으로부터 좌측 하단 부분을 향하여, 에칭 스토퍼막의 최대 막 두께의 두께가 커짐을 알아냈다.

[0151] 또한, 굴입부와 비굴입부의 투과율차가 5% 이상으로 되는, 에칭 스토퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소쇠 계수  $k_2$ 와 최소 막 두께  $d$ 의 관계와, 위상 시프트막과의 적층 구조에 있어서 투과율 80%를 충족하는 에칭 스토퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소쇠 계수  $k_2$ 와 최대 막 두께  $d$ 의 관계를 각각 정리하고, 각각의 조건을 양립시키는 구성에 대하여 검토하였다. 도 4의 그래프에 있어서, 투과율 80%를 충족하는 최대 막 두께  $d$ 가 2.5nm로 되는 근사 곡선  $d=2.5(T=80\%)$ 와 투과율차가 5% 이상으로 되는 최소 막 두께  $d$ 가 2.5nm로 되는 근사 곡선  $d=2.5(\Delta T=5\%)$ 의 교점을 구하였다. 계속해서, 투과율 80%를 충족하는 최대 막 두께  $d$ 가 2.5nm로 되는 근사 곡선  $d=2.5(T=80\%)$ 와 최소 막 두께  $d$ 가 3.0nm로 되는 근사 곡선  $d=3.0(\Delta T=5\%)$ 의 교점을 구하였다. 그리고, 이들 2개의 교점을 통과하도록 직선 근사를 행하여, 식 (1-2)를 얻었다. 투과율 80%를 충족하는 다른 근사 곡선  $d=3.0(T=80\%)$ , ...  $d=5.0(T=80\%)$ 에 대해서도, 투과율차가 5% 이상으로 되는 근사 곡선  $d=3.0(\Delta T=5\%)$ , ...  $d=5.0(\Delta T=5\%)$ 과의 교점을 각각 구하여 마찬가지로 직선 근사를 행하여, 식 (2-2), ... 식 (5-2)를 얻었다. 마찬가지로, 투과율차가 5% 이상으로 되는 각각의 근사 곡선  $d=3.0(\Delta T=5\%)$ , ...  $d=5.0(\Delta T=5\%)$ 에 대해서도, 투과율 80%를 충족하는 각각의 근사 곡선  $d=2.5(T=80\%)$ ,  $d=3.0(T=80\%)$ , ...  $d=5.0(T=80\%)$ 과의 교점을 각각 구하여 마찬가지로 직선 근사를 행하여, 식 (1-1), ... 식 (5-1)을 얻었다.

[0152] 그 결과, 도 4의 그래프에 있어서, 각 최대 막 두께에 있어서의 투과율 80%를 충족하는 식 (1-2), (2-2), (3-2), (4-2), (5-2)보다 하측의 영역이며, 각 최소 막 두께에 있어서의 투과율차가 5% 이상으로 되는 식 (1-1), (2-1), (3-1), (4-1), (5-1)보다 우측의 영역에 있어서의  $n_2$  및  $k_2$ 의 값(도 4에 있어서의 영역 B를 제외한 영역

의  $n_2$  및  $k_2$ 의 값)이라면, 투과율 80% 이상의 조건과 투과율차 5% 이상의 조건을 양립시킬 수 있음을 알아냈다.

[0153] 즉, 에칭 스톱퍼막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_2$ 가 2.5 이상 3.1 이하, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_2$ 가 0.4 이하이고,

[0154] 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 가,

[0155] (조건 1)  $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  또한  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$

[0156] (조건 2)  $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  또한  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$

[0157] (조건 3)  $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  또한  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$

[0158] (조건 4)  $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  또한  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$

[0159] (조건 5)  $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  또한  $k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$

[0160] 의 5개의 조건 중 적어도 어느 것을 충족할 때, 투과율 80% 이상의 조건과 투과율차 5% 이상의 조건을 양립시킬 수 있음을 알아냈다. 여기서, (조건 1)부터 (조건 5)의 제1 식의 등식 부분이, 식 (1-1), (2-1), (3-1), (4-1), (5-1)에 대응하고 있고, (조건 1)부터 (조건 5)의 제2 식의 등식 부분이, 식 (1-2), (2-2), (3-2), (4-2), (5-2)에 대응하고 있다.

[0161] 한편, 상기 2개의 광학 시뮬레이션(굴입부와 비굴입부의 투과율차가 5% 이상으로 되는 에칭 스톱퍼막의 최소 막 두께를 산출하기 위한 광학 시뮬레이션과, 에칭 스톱퍼막 및 위상 시프트막의 적층 구조에서의 파장 193nm의 광에 대한 투과율이 80% 이상으로 되는 에칭 스톱퍼막의 최대 막 두께  $d$ 를 산출하기 위한 광학 시뮬레이션)을 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 의 값의 범위를 넓혀 각각 행하였다. 구체적으로는, 굴절률  $n_2$ 를 2.3부터 3.1의 범위로 설정하고, 소외 계수  $k_2$ 를 0.05부터 0.40의 범위로 설정하여 이들 광학 시뮬레이션을 행하였다.

[0162] 그 후, 이들 광학 시뮬레이션의 결과를 바탕으로, 굴입부와 비굴입부의 투과율차가 5% 이상으로 되는 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 와 최소 막 두께  $d$ 의 관계와, 위상 시프트막과의 적층 구조에 있어서 투과율 80%를 충족하는 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 와 최대 막 두께  $d$ 의 관계를 상기와 마찬가지로 정리하였다.

[0163] 도 5에는, 투과율차가 5% 이상으로 되는, 에칭 스톱퍼막의 최소 막 두께  $d=2.5\text{nm}$ ,  $3.0\text{nm}$ ,  $3.5\text{nm}$ ,  $4.0\text{nm}$ ,  $4.5\text{nm}$ ,  $5.0\text{nm}$ ,  $5.5\text{nm}$ ,  $6.0\text{nm}$ ,  $6.5\text{nm}$ ,  $7.0\text{nm}$ ,  $7.5\text{nm}$ ,  $8.0\text{nm}$ 의 경우에 있어서의 근사 곡선을,  $d=2.5(\Delta T=5\%)$ ,  $d=3.0(\Delta T=5\%)$ ,  $d=3.5(\Delta T=5\%)$ ,  $d=4.0(\Delta T=5\%)$ ,  $d=4.5(\Delta T=5\%)$ ,  $d=5.0(\Delta T=5\%)$ ,  $d=5.5(\Delta T=5\%)$ ,  $d=6.0(\Delta T=5\%)$ ,  $d=6.5(\Delta T=5\%)$ ,  $d=7.0(\Delta T=5\%)$ ,  $d=7.5(\Delta T=5\%)$ ,  $d=8.0(\Delta T=5\%)$ 으로 나타내고 있다.

[0164] 또한, 도 5에는, 에칭 스톱퍼막의 최대 막 두께  $d$ 가  $2.5\text{nm}$ ,  $3.0\text{nm}$ ,  $3.5\text{nm}$ ,  $4.0\text{nm}$ ,  $4.5\text{nm}$ ,  $5.0\text{nm}$ ,  $5.5\text{nm}$ ,  $6.0\text{nm}$ ,  $6.5\text{nm}$ ,  $7.0\text{nm}$ ,  $7.5\text{nm}$ ,  $8.0\text{nm}$ ,  $8.5\text{nm}$ ,  $9.0\text{nm}$ ,  $9.5\text{nm}$ 일 때의, 투과율 80%를 충족하는 근사 곡선을,  $d=2.5(T=80\%)$ ,  $d=3.0(T=80\%)$ ,  $d=3.5(T=80\%)$ ,  $d=4.0(T=80\%)$ ,  $d=4.5(T=80\%)$ ,  $d=5.0(T=80\%)$ ,  $d=5.5(T=80\%)$ ,  $d=6.0(T=80\%)$ ,  $d=6.5(T=80\%)$ ,  $d=7.0(T=80\%)$ ,  $d=7.5(T=80\%)$ ,  $d=8.0(T=80\%)$ ,  $d=8.5(T=80\%)$ ,  $d=9.0(T=80\%)$ ,  $d=9.5(T=80\%)$ 로 나타내고 있다.

[0165] 이 도 5에 있어서, 굴절률  $n_2$ 가 2.5부터 3.1의 범위이고, 또한 소외 계수  $k_2$ 가 0.20부터 0.40의 범위인 영역은, 도 4와 동일한 결과로 되어 있다. 이 때문에, 도 5의 경우에 있어서도, 굴절률  $n_2$ 가 2.5부터 3.1의 범위 내이고, 또한 소외 계수  $k_2$ 가 0.20부터 0.40의 범위 내에서는, 상기 투과율 80% 이상의 조건과 투과율차 5% 이상의 조건을 동시에 충족하는 굴절률  $n_2$ 와 소외 계수  $k_2$ 의 각 값은, 도 4의 결과로부터 도출한 (조건 1), (조건 2), (조건 3), (조건 4) 및 (조건 5)의 5개의 조건 중 어느 것을 충족하면 된다고 하는 결론으로 된다.

[0166] 도 5의 굴절률  $n_2$ 가 2.5부터 3.1의 범위이고, 또한 소외 계수  $k_2$ 가 0.05부터 0.20의 범위인 영역에서는, 어느 굴절률  $n_2$ 와 소외 계수  $k_2$ 의 조합에서도 상기 투과율 80% 이상으로 되는 에칭 스톱퍼막의 최대 막 두께가, 상기

투과율차 5% 이상의 조건을 충족하는 에칭 스톱퍼막의 최소 막 두께를 항상 상회한다. 이 때문에, 굴절률  $n_2$ 가 2.5부터 3.1의 범위이고, 또한 소외 계수  $k_2$ 가 0.05부터 0.20의 범위인 영역에서는, 상기 투과율 80% 이상의 조건과 투과율차 5% 이상의 조건을 동시에 충족하는 에칭 스톱퍼막을 설계하는 것이 가능하다고 할 수 있다.

[0167] 도 5의 굴절률  $n_2$ 가 2.3부터 2.5의 범위이고, 또한 소외 계수  $k_2$ 가 0.05부터 0.40의 범위인 영역은, 상기 투과율 80% 이상의 조건과 투과율차 5% 이상의 조건을 동시에 충족하는 에칭 스톱퍼막을 설계할 수 없는 영역이 존재한다. 그러한 에칭 스톱퍼막을 설계할 수 없는 영역을 도 4의 경우와 마찬가지로의 수순으로 도출하였다. 구체적으로는, 도 5의 그래프에 있어서, 투과율 80%를 충족하는 최대 막 두께  $d$ 가 5.0nm로 되는 근사 곡선  $d=5.0(T=80\%)$ 과 투과율차가 5% 이상으로 되는 최소 막 두께  $d$ 가 5.0nm로 되는 근사 곡선  $d=5.0(\Delta T=5\%)$ 의 교점을 구하였다. 계속해서, 투과율 80%를 충족하는 최대 막 두께  $d$ 가 5.0nm로 되는 근사 곡선  $d=5.0(T=80\%)$ 과 최소 막 두께  $d$ 가 5.5nm로 되는 근사 곡선  $d=5.5(\Delta T=5\%)$ 의 교점을 구하였다. 그리고, 이들 2개의 교점을 통과하도록 직선 근사를 행하여, 식 (6-2)를 얻었다.

[0168] 다음에, 투과율 80%를 충족하는 최대 막 두께  $d$ 가 5.5nm로 되는 근사 곡선  $d=5.5(T=80\%)$ 와 투과율차가 5% 이상으로 되는 최소 막 두께  $d$ 가 5.5nm로 되는 근사 곡선  $d=5.5(\Delta T=5\%)$ 의 교점을 구하였다. 그리고, 그 교점과 이미 구한 투과율 80%를 충족하는 최대 막 두께  $d$ 가 5.0nm로 되는 근사 곡선  $d=5.0(T=80\%)$ 과 최소 막 두께  $d$ 가 5.5nm로 되는 근사 곡선  $d=5.5(\Delta T=5\%)$ 의 교점을 통과하도록 직선 근사를 행하여, 식 (6-1)을 얻었다.

[0169] 다음에, 투과율 80%를 충족하는 최대 막 두께  $d$ 가 5.5nm로 되는 근사 곡선  $d=5.5(T=80\%)$ 와 투과율차가 5% 이상으로 되는 최소 막 두께  $d$ 가 6.0nm로 되는 근사 곡선  $d=6.0(\Delta T=5\%)$ 의 교점을 구하였다. 그리고, 그 교점과 이미 구한 투과율 80%를 충족하는 최대 막 두께  $d$ 가 5.5nm로 되는 근사 곡선  $d=5.5(T=80\%)$ 와 최소 막 두께  $d$ 가 5.5nm로 되는 근사 곡선  $d=5.5(\Delta T=5\%)$ 의 교점을 통과하도록 직선 근사를 행하여, 식 (7-2)를 얻었다.

[0170] 다음에, 투과율 80%를 충족하는 최대 막 두께  $d$ 가 6.0nm로 되는 근사 곡선  $d=6.0(T=80\%)$ 과 투과율차가 5% 이상으로 되는 최소 막 두께  $d$ 가 6.0nm로 되는 근사 곡선  $d=6.0(\Delta T=5\%)$ 의 교점을 구하였다. 그리고, 그 교점과 이미 구한 투과율 80%를 충족하는 최대 막 두께  $d$ 가 5.5nm로 되는 근사 곡선  $d=5.5(T=80\%)$ 와 최소 막 두께  $d$ 가 6.0nm로 되는 근사 곡선  $d=6.0(\Delta T=5\%)$ 의 교점을 통과하도록 직선 근사를 행하여, 식 (7-1)을 얻었다.

[0171] 다음에, 투과율 80%를 충족하는 최대 막 두께  $d$ 가 6.0nm로 되는 근사 곡선  $d=6.0(T=80\%)$ 과 투과율차가 5% 이상으로 되는 최소 막 두께  $d$ 가 6.5nm로 되는 근사 곡선  $d=6.5(\Delta T=5\%)$ 의 교점을 구하였다. 그리고, 그 교점과 이미 구한 투과율 80%를 충족하는 최대 막 두께  $d$ 가 6.0nm로 되는 근사 곡선  $d=6.0(T=80\%)$ 과 최소 막 두께  $d$ 가 6.0nm로 되는 근사 곡선  $d=6.0(\Delta T=5\%)$ 의 교점을 통과하도록 직선 근사를 행하여, 식 (8)을 얻었다. 또한, 도 5로부터, 투과율 80%를 충족하는 최대 막 두께  $d$ 가 6.0nm를 초과하는 범위에서는, 투과율차가 5% 이상으로 되는 최소 막 두께  $d$ 가 투과율 80%를 충족하는 최대 막 두께  $d$ 를 상회하는 일은 없음도 알 수 있었다.

[0172] 이들 결과로부터, 도 5의 그래프에 있어서, 각 최대 막 두께에 있어서의 투과율 80%를 충족하는 식 (1-2), (2-2), (3-2), (4-2), (5-2), (6-2), (7-2), (8)보다 하측의 영역이며, 각 최소 막 두께에 있어서의 투과율차가 5% 이상으로 되는 식 (1-1), (2-1), (3-1), (4-1), (5-1), (6-1), (7-1)보다 우측의 영역에 있어서의  $n_2$  및  $k_2$ 의 값(도 5에 있어서의 영역 B를 제외한 영역의  $n_2$  및  $k_2$ 의 값)이라면, 투과율 80% 이상의 조건과 투과율차 5% 이상의 조건을 양립시킬 수 있음을 알아냈다.

[0173] 즉, 에칭 스톱퍼막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_2$ 가 2.3 이상 3.1 이하, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_2$ 가 0.4 이하이고,

[0174] 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 가,

[0175] (조건 1)  $k_2 \leq 1.333 \times n_2 - 3.564$  또한  $k_2 \leq -0.200 \times n_2 + 0.998$

[0176] (조건 2)  $k_2 \leq 1.212 \times n_2 - 3.073$  또한  $k_2 \leq -0.174 \times n_2 + 0.841$

[0177] (조건 3)  $k_2 \leq 1.143 \times n_2 - 2.783$  또한  $k_2 \leq -0.194 \times n_2 + 0.839$

[0178] (조건 4)  $k_2 \leq 1.070 \times n_2 - 2.520$  또한  $k_2 \leq -0.182 \times n_2 + 0.755$

[0179] (조건 5)  $k_2 \leq 0.978 \times n_2 - 2.220$  또한  $k_2 \leq -0.154 \times n_2 + 0.640$

- [0180] (조건 6)  $k_2 \leq 0.899 \times n_2 - 1.964$  또한  $k_2 \leq -0.138 \times n_2 + 0.569$
- [0181] (조건 7)  $k_2 \leq 1.133 \times n_2 - 2.462$  또한  $k_2 \leq -0.186 \times n_2 + 0.657$
- [0182] (조건 8)  $k_2 \leq -0.201 \times n_2 + 0.665$
- [0183] 의 8개의 조건 중 적어도 어느 것을 충족할 때, 투과율 80% 이상의 조건과 투과율차 5% 이상의 조건을 양립시킬 수 있음을 알아냈다. 여기서, (조건 1)부터 (조건 7)의 제1 식의 등식 부분이, 식 (1-1), (2-1), (3-1), (4-1), (5-1), (6-1), (7-1)에 대응하고 있다. 또한, (조건 1)부터 (조건 7)의 제2 식의 등식 부분이, 식 (1-2), (2-2), (3-2), (4-2), (5-2), (6-2), (7-2)에 대응하고 있다. 또한, (조건 8)의 식의 등식 부분이, 식 (8)에 대응하고 있다.
- [0184] 본 발명은 이상과 같이 예의 검토한 결과, 이루어진 것이다. 또한, 도 4 및 도 5에 도시한 근사 곡선은, 산출 방식에 따라 다소 변동된다. 그러나, 그 변동으로 생기는 굴절률  $n_2$  및 소쇠 계수  $k_2$ 의 범위의 변동이, 에칭 스톱퍼막의 투과율차, 막 두께, 투과율에 끼치는 영향은 작으며, 허용되는 범위이다.
- [0185] <제1 실시 형태>
- [0186] [마스크 블랭크와 그 제조]
- [0187] 이하, 실시 형태에 대하여 도면을 참조하면서 설명을 행한다.
- [0188] 본 발명의 제1 실시 형태에 관한 마스크 블랭크는, CPL(Chromeless Phase Lithography) 마스크, 즉 크롬리스 위상 시프트 마스크를 제조하기 위해 사용되는 마스크 블랭크이다. CPL 마스크는, 전사 패턴 형성 영역 내는, 큰 패턴의 영역을 제외하고, 기본적으로 차광막은 마련되지 않고, 투광성 기관의 굴입부와 비굴입부에 의해 전사 패턴을 구성하는 타입의 위상 시프트 마스크이다.
- [0189] 도 1에, 이 제1 실시 형태의 마스크 블랭크의 구성을 도시한다. 이 제1 실시 형태에 관한 마스크 블랭크(100)는, 투광성 기관(1)의 주표면 상에, 에칭 스톱퍼막(2), 위상 시프트막(3), 차광막(4) 및 하드마스크막(5)을 구비하고 있다.
- [0190] 투광성 기관(1)은, 노광광에 대하여 높은 투과율을 갖고, 충분한 강성을 갖는 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 본 발명에서는, 합성 석영 유리 기관, 기타 각종 유리 기관(예를 들어, 소다석회 유리, 알루미늄노실리케이트 유리 등)을 사용할 수 있다. 이들 기관 중에서도 특히 합성 석영 유리 기관은, ArF 엑시머 레이저광(파장 193nm) 또는 그보다 단파장의 영역에서 투과율이 높으므로, 고정밀의 전사 패턴 형성에 사용되는 본 발명의 마스크 블랭크의 기관으로서 적합하다. 투광성 기관(1)은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_3$ 이 1.5 이상 1.6 이하이고, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소쇠 계수  $k_3$ 이 0.1 이하인 것이 바람직하다. 또한, 투광성 기관(1)의 소쇠 계수  $k_3$ 의 하한값은 0.0이다.
- [0191] 에칭 스톱퍼막(2)은, 상술한 (조건 1)부터 (조건 8) 중 어느 것을 충족하는 재료로 형성된다. 또한, 에칭 스톱퍼막(2)은, 위상 시프트막(3)을 패터닝할 때 행해지는 불소계 가스를 사용하는 건식 에칭에 대하여, 위상 시프트막(3)과의 사이에서 에칭 선택성이 얻어지는 재료로 형성된다. 이 에칭 스톱퍼막(2)은, 위상 시프트 마스크(200)가 완성된 단계에 있어서, 전사 패턴 형성 영역(101)의 전체면에서 제거되지 않고 남겨지는 것이다(도 2 참조). 즉, 투광부에 있어서의 위상 시프트 패턴(3b)이 없는 영역인 굴입부에도 에칭 스톱퍼막(2)이 잔존한 형태를 취한다. 이 때문에, 에칭 스톱퍼막(2)은, 투광성 기관(1)과의 사이에 다른 막을 개재시키지 않고, 투광성 기관(1)의 주표면에 접하여 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0192] 노광광에 대한 투광성 기관(1)의 투과율을 100%라고 하였을 때의 적층 구조에서의 에칭 스톱퍼막(2)의 투과율은, 80% 이상인 것이 바람직하고, 85% 이상이면 보다 바람직하다. 또한, 에칭 스톱퍼막(2) 및 위상 시프트막(3)의 적층 구조에서의 파장 193nm의 광에 대한 투과율과, 에칭 스톱퍼막(2)만에서의 파장 193nm의 광에 대한 투과율의 사이의 차가, 5% 이상인 것이 바람직하고, 6% 이상이면 보다 바람직하다.
- [0193] 에칭 스톱퍼막(2)은, 산소 함유량이 50원자% 이상인 것이 바람직하다. 노광광에 대한 투과율을 상기 수치 이상으로 하기 위해서는, 에칭 스톱퍼막(2) 중에 산소를 많이 함유시키는 것이 요구되기 때문이다. 한편, 에칭 스톱퍼막(2)은, 산소 함유량이 67원자% 이하인 것이 바람직하다.
- [0194] 에칭 스톱퍼막(2)은, 하프늄 및 산소를 함유하는 재료로 이루어지는 것이, 약액 내성이나 세정 내성의 관점에서

바람직하다. 에칭 스톱퍼막(2)은, 불소계 가스를 사용한 건식 에칭에 대하여, 위상 시프트막(3)과의 사이에서의 에칭 선택성을 저하시키는 원소(예를 들어, 규소)는 함유하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 에칭 스톱퍼막(2)은, 하프늄 및 산소로 이루어지는 재료로 형성되어 있으면 보다 바람직하다. 여기서, 하프늄 및 산소로 이루어지는 재료란, 이들 구성 원소 외에, 스퍼터링법으로 성막할 때, 에칭 스톱퍼막(2)에 함유되는 것이 불가피한 원소(헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar), 크립톤(Kr) 및 크세논(Xe) 등의 희 가스, 수소(H), 탄소(C) 등)만을 함유하는 재료를 말한다. 에칭 스톱퍼막(2) 중에 하프늄과 결합하는 다른 원소의 존재를 극소로 함으로써, 에칭 스톱퍼막(2) 중에 있어서의 하프늄 및 산소의 결합의 비율을 대폭 높일 수 있다. 이 때문에, 에칭 스톱퍼막(2)에 함유되는 것이 불가피한 상기 원소(희 가스, 수소, 탄소 등)에 있어서도 함께 함유량은 3원자% 이하가 바람직하다. 에칭 스톱퍼막(2)은, 아몰퍼스 구조로 하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 에칭 스톱퍼막(2)의 표면 조도를 양호한 것으로 할 수 있으면서, 노광광에 대한 투과율을 높일 수 있다.

[0195] 한편, 에칭 스톱퍼막(2)은, 하프늄뿐만 아니라, 에칭 스톱퍼막(2)의 소외 계수  $k_2$ 를 내리는 작용을 갖는 금속 원소도 함유하는 것이, 에칭 스톱퍼막(2)의 ArF 노광광에 대한 투과율을 올리는 관점에서 바람직하다. 그 관점에서 에칭 스톱퍼막(2)에 함유시키는 금속 원소로서는, 알루미늄, 지르코늄, 인듐, 주석 등을 들 수 있다. 예를 들어, 에칭 스톱퍼막(2)을 하프늄, 알루미늄 및 산소를 함유하는 재료로 형성하는 경우, 에칭 스톱퍼막(2)의 하프늄(Hf)과 알루미늄(Al)의 합계 함유량[원자%]에 대한 하프늄(Hf)의 함유량[원자%]의 비율(Hf/[Hf+Al] 비율)은, 0.86 이하이면 바람직하다. 또한, 그 경우에 있어서의 에칭 스톱퍼막(2)의 Hf/[Hf+Al] 비율은, 0.60 이상이면 바람직하다.

[0196] 에칭 스톱퍼막(2)은, 상술한 (조건 1)부터 (조건 8) 중 어느 것을 충족하는 것을 전제로 한 후, 두께가 1nm 이상인 것이 바람직하다. 마스크 블랭크(100)로부터 위상 시프트 마스크(200)를 제조할 때까지 행해지는 불소계 가스에 의한 건식 에칭에 의한 영향, 약액 세정에 의한 영향을 고려하면, 에칭 스톱퍼막(2)의 두께는 1nm 이상인 것이 요망된다. 에칭 스톱퍼막(2)의 두께는 2nm 이상이면 보다 바람직하다.

[0197] 에칭 스톱퍼막(2)은, 노광광에 대한 투과율이 높은 재료를 적용하고는 있지만, 두께가 두꺼워짐에 따라 투과율은 저하된다. 또한, 에칭 스톱퍼막(2)은, 투광성 기관(1)을 형성하는 재료보다 굴절률이 높고, 에칭 스톱퍼막(2)의 두께가 두껍게 될수록, 위상 시프트막(3)에 실제로 형성하는 마스크 패턴을 설계할 때 끼치는 영향이 커진다. 이러한 점들을 고려하면, 에칭 스톱퍼막(2)은, 10nm 이하인 것이 요망되고, 5nm 이하이면 바람직하고, 4nm 이하이면 보다 바람직하다.

[0198] 에칭 스톱퍼막(2)은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_2$ 가 3.1 이하이면 바람직하고, 3.0 이하이면 보다 바람직하다. 위상 시프트막(3)에 실제로 형성하는 마스크 패턴을 설계할 때 끼치는 영향을 작게 하기 위해서이다. 에칭 스톱퍼막(2)은, 굴절률  $n_2$ 가 2.5 이상으로 형성된다. 한편, 에칭 스톱퍼막(2)은, 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_2$ (이하, 간단히 소외 계수  $k_2$ 라고 함)가 0.4 이하이면 바람직하다. 에칭 스톱퍼막(2)의 노광광에 대한 투과율을 높이기 위해서이다. 에칭 스톱퍼막(2)은, 소외 계수  $k_2$ 가 0.05 이상이면 바람직하고, 0.1 이상이면 보다 바람직하고, 0.2 이상이면 더욱 바람직하다.

[0199] 에칭 스톱퍼막(2)은, 두께 방향으로 조성의 균일성이 높은(즉, 두께 방향에 있어서의 각 구성 원소의 함유량의 차가 5원자% 이내의 변동폭에 수렴되어 있는) 것이 바람직하다. 한편, 에칭 스톱퍼막(2)을, 두께 방향으로 조성 경사진 막 구조로 해도 된다.

[0200] 위상 시프트막(3)은, 규소와 산소를 함유하는 노광광에 대하여 투명한 재료로 이루어지고, 소정의 위상차를 갖는 것이다. 구체적으로는, 투광부의 위상 시프트막(3)을 패터닝하여, 위상 시프트막(3)이 존재하는 비굴입부와 존재하지 않는 굴입부를 형성하고, 위상 시프트막(3)이 존재하지 않는 굴입부를 투과한 노광광(ArF 엑시머 레이저의 노광광)에 대하여, 위상 시프트막(3)이 존재하는 비굴입부를 투과한 노광광의 위상이 실질적으로 반전된 관계(소정의 위상차)로 되도록 한다. 이와 같이 함으로써, 회절 현상에 의해 서로 상대의 영역으로 돌아 들어간 광이 서로 상쇄되도록 하여, 경계부에 있어서의 광 강도를 거의 제로로 하여, 해상도를 향상시키는 것이다.

[0201] 위상 시프트막(3)은, 파장 193nm의 광을 95% 이상의 투과율로 투과시키는 기능(투과율)과, 위상 시프트막(3)을 투과한 상기 노광광에 대하여 상기 위상 시프트막(3)의 두께와 동일한 거리만큼 공기 중을 통과한 상기 광과의 사이에서 150도 이상 210도 이하의 위상차를 생기게 하는 기능을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 이 위상 시프트막(3)의 위상차는, 150도 이상 200도 이하이면 보다 바람직하고, 150도 이상 190도 이하이면 더욱 바람직하다. 위상 시프트막(3)의 노광광 투과율은, 노광 효율 향상의 관점에서, 96% 이상이면 보다 바람직하고, 97% 이상

이런 더욱 바람직하다.

- [0202] 위상 시프트막(3)의 두께는 200nm 이하인 것이 바람직하고, 190nm 이하이면 보다 바람직하다. 한편, 위상 시프트막(3)의 두께는 143nm 이상인 것이 바람직하고, 153nm 이상이면 보다 바람직하다.
- [0203] 위상 시프트막(3)에 있어서, 상기 광학 특성과 막의 두께에 관한 여러 조건을 충족하기 위해, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_1$ 은, 1.5 이상인 것이 요구되며, 1.52 이상이면 바람직하고, 1.54 이상이면 보다 바람직하다. 또한, 위상 시프트막(3)의 굴절률  $n_1$ 은, 1.68 이하이면 바람직하고, 1.63 이하이면 보다 바람직하고, 1.60 이하이면 더욱 바람직하다. 위상 시프트막(3)의 파장 193nm의 광에 대한 소외 계수  $k_1$ 은, 0.1 이하인 것이 요구되며, 0.02 이하가 바람직하고, 0에 가까운 것이 보다 바람직하다.
- [0204] 또한, 위상 시프트막(3)을 포함하는 박막의 굴절률  $n$ 과 소외 계수  $k$ 는, 그 박막의 조성만으로 결정되는 것은 아니다. 그 박막의 막 밀도나 결정 상태 등도 굴절률  $n$ 이나 소외 계수  $k$ 를 좌우하는 요소이다. 이 때문에, 반응성 스퍼터링으로 박막을 성막할 때의 여러 조건을 조정하여, 그 박막이 소정의 굴절률  $n$  및 소외 계수  $k$ 로 되도록 성막한다. 위상 시프트막(3)을 반응성 스퍼터링으로 성막하는 경우, 상기 굴절률  $n_1$ 과 소외 계수  $k_1$ 의 범위로 하기 위해서는, 희 가스와 반응성 가스(산소 가스)의 혼합 가스의 비율을 조정하는 것이 유효하지만, 그것만으로 한정되지 않는다. 반응성 스퍼터링으로 성막할 때의 성막실 내의 압력, 스퍼터링 타겟에 인가하는 전력, 타겟과 투광성 기관(1)의 사이의 거리 등의 위치 관계 등 다방면에 걸친다. 또한, 이들 성막 조건은 성막 장치에 고유한 것이며, 형성되는 위상 시프트막(3)이 소정의 굴절률  $n_1$  및 소외 계수  $k_1$ 로 되도록 적절하게 조정되는 것이다.
- [0205] 위상 시프트막(3)은, 단층으로 구성해도 되고, 또한 복수층의 적층으로 구성해도 되지만, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어진다. 규소에 산소를 함유시킴으로써, 노광광에 대하여 높은 투명도를 확보할 수 있고, 위상 시프트막(3)으로서 바람직한 광학 특성을 얻을 수 있다.
- [0206] 위상 시프트막(3)은, 상술한 바와 같이 규소와 산소를 함유하는 재료로 이루어진다. 노광광에 대한 투과율이나 내광성을 높이고, 또한 건식 에칭에 의한 가공성을 높이기 위해서는, 위상 시프트막(3)은, 규소와 산소 이외의 원소의 함유량을 5원자% 이하로 하는 것이 바람직하고, 3원자% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 위상 시프트막(3)은, 규소와 산소로 이루어지는 재료, 예를 들어  $SiO_2$ 가 바람직하다. 위상 시프트막(3)을 스퍼터링법으로 성막하는 경우에는, 이 막에 버퍼 가스로서 사용된 헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar), 크립톤(Kr) 및 크세논(Xe) 등의 희 가스나, 진공 중에 존재하는 수소(H), 탄소(C) 등이 불가피하게 함유된다. 그 경우에도, 성막 조건을 최적화하거나, 성막 후에 어닐링을 행함으로써, 위상 시프트막(3)에 포함되는 규소와 산소 이외의 이들 원소의 합계 함유량을 5원자% 이하로 하는 것이 바람직하고, 3원자% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0207] 산화규소계 재료의 위상 시프트막(3)은, 스퍼터링에 의해 형성되는데, DC 스퍼터링, RF 스퍼터링 및 이온 빔 스퍼터링 등의 어느 스퍼터링도 적용 가능하다. 도전성이 낮은 타겟(규소 타겟,  $SiO_2$  타겟 등)을 사용하는 경우에 있어서는, RF 스퍼터링이나 이온 빔 스퍼터링을 적용하는 것이 바람직하다. 성막 레이트를 고려하면, RF 스퍼터링을 적용하는 것이 바람직하다.
- [0208] 차광막(4)은, 단층 구조 및 2층 이상의 적층 구조 모두 적용 가능하다. 또한, 단층 구조의 차광막 및 2층 이상의 적층 구조의 차광막의 각 층은, 막 또는 층의 두께 방향으로 거의 동일한 조성인 구성이어도 되고, 층의 두께 방향으로 조성 경사진 구성이어도 된다.
- [0209] 차광막(4)은, 노광광을 높은 차광률로 차광하는 기능이 요구된다. 차광막(4)은, 2.0보다 큰 광학 농도(OD)를 확보하는 것이 요구되며, 2.8 이상의 OD가 있으면 바람직하고, 3.0 이상의 OD가 있으면 보다 바람직하다. 여기서, 도 2에 도시되어 있는 바와 같이, 차광대 형성 영역(102)이란, 노광 전사의 대상으로 되는 패턴(회로 패턴)이 형성되어 있는 전사 패턴 형성 영역(101)의 외측에 형성된 차광 영역을 말한다. 차광대 형성 영역(102)은, 웨이퍼에의 노광 전사 시에 인접 노광에 의한 악영향(노광광을 받음)을 방지할 목적으로 형성된다.
- [0210] 도 1에 기재된 형태에 있어서의 마스크 블랭크(100)는, 위상 시프트막(3) 상에, 다른 막을 개재시키지 않고 차광막(4)을 적층한 구성으로 되어 있다. 이 구성의 경우의 차광막(4)은, 위상 시프트막(3)에 패턴을 형성할 때 사용되는 에칭 가스에 대하여 충분한 에칭 선택성을 갖는 재료를 적용할 필요가 있다. 이 경우의 차광막(4)은, 크롬을 함유하는 재료로 형성하는 것이 바람직하다. 차광막(4)을 형성하는 크롬을 함유하는 재료로서는, 크롬

금속 외에, 크롬에 산소, 질소, 탄소, 붕소 및 불소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료를 들 수 있다.

- [0211] 일반적으로, 크롬계 재료는, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스로 에칭되지만, 크롬 금속은 이 에칭 가스에 대한 에칭 레이트가 그다지 높지 않다. 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스의 에칭 가스에 대한 에칭 레이트를 높이는 점을 고려하면, 차광막(4)을 형성하는 재료로서는, 크롬에 산소, 질소, 탄소, 붕소 및 불소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료가 바람직하다. 또한, 차광막(4)을 형성하는 크롬을 함유하는 재료에 몰리브덴, 인듐 및 주석 중 1 이상의 원소를 함유시켜도 된다. 몰리브덴, 인듐 및 주석 중 1 이상의 원소를 함유 시킴으로써, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스에 대한 에칭 레이트를 보다 빠르게 할 수 있다.
- [0212] 마스크 블랭크(100)에 있어서, 차광막(4)을 에칭할 때 사용되는 에칭 가스에 대하여 에칭 선택성을 갖는 재료로 형성된 하드마스크막(5)을 차광막(4) 상에 더 적층시킨 구성으로 하면 바람직하다. 하드마스크막(5)은, 기본적으로 광학 농도의 제한을 받지 않기 때문에, 하드마스크막(5)의 두께는 차광막(4)의 두께에 비하여 대폭 얇게 할 수 있다. 그리고, 유기계 재료의 레지스트막은, 이 하드마스크막(5)에 패턴을 형성하는 건식 에칭이 끝날 때까지의 동안, 에칭 마스크로서 기능할 만큼의 막의 두께가 있으면 충분하다. 이 때문에, 레지스트막을 종래보다 대폭적으로 두께를 얇게 할 수 있다. 레지스트막의 박막화는, 레지스트 해상도의 향상과 패턴 도피 방지에 효과가 있으며, 미세화 요구에 대응해 가는 데 있어서 매우 중요하다.
- [0213] 이 하드마스크막(5)은, 차광막(4)이 크롬을 함유하는 재료로 형성되어 있는 경우에는, 규소를 함유하는 재료로 형성되는 것이 바람직하다. 또한, 이 경우의 하드마스크막(5)은, 유기계 재료의 레지스트막과의 밀착성이 낮은 경향이 있다. 이 때문에, 하드마스크막(5)의 표면을 HMDS(Hexamethyldisilazane) 처리를 실시하여, 표면의 밀착성을 향상시키는 것이 바람직하다. 또한, 이 경우의 하드마스크막(5)은, SiO<sub>2</sub>, SiN, SiON 등으로 형성되면 보다 바람직하다.
- [0214] 또한, 차광막(4)이 크롬을 함유하는 재료로 형성되어 있는 경우에 있어서의 하드마스크막(5)의 재료로서, 상기 규소를 함유하는 재료 외에, 탄탈을 함유하는 재료도 적용 가능하다. 이 경우에 있어서의 탄탈을 함유하는 재료로서는, 탄탈 금속 외에, 탄탈에 질소, 산소, 붕소 및 탄소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유시킨 재료 등을 들 수 있다.
- [0215] 한편, 차광막(4)으로서, 위상 시프트막(3)측으로부터 크롬을 함유하는 재료로 이루어지는 층과 전이 금속과 규소를 함유하는 재료로 이루어지는 층이 이 순으로 적층된 구조를 구비해도 된다. 이 경우에 있어서의 크롬을 함유하는 재료의 구체적인 사항에 대해서는, 상기 차광막(4)의 경우와 마찬가지로이다. 또한, 전이 금속과 규소를 함유하는 재료로 이루어지는 층에 있어서, 그 층에 함유시키는 전이 금속으로서는, 몰리브덴(Mo), 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 하프늄(Hf), 니켈(Ni), 바나듐(V), 지르코늄(Zr), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 아연(Zn), 니오븀(Nb), 팔라듐(Pd) 등 중 어느 하나의 금속 또는 이들 금속의 합금을 들 수 있다. 그 층에 함유시키는 전이 금속 원소 이외의 금속 원소로서는, 알루미늄(Al), 인듐(In), 주석(Sn) 및 갈륨(Ga) 등을 들 수 있다.
- [0216] 상기 크롬을 함유하는 재료로 이루어지는 층과 전이 금속과 규소를 함유하는 재료로 이루어지는 층이 적층된 구조의 차광막(4)의 경우, 하드마스크막(5)은, 크롬을 함유하는 재료로 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0217] 마스크 블랭크(100)에 있어서, 하드마스크막(5)의 표면에 접하여, 유기계 재료의 레지스트막이 100nm 이하의 막 두께로 형성되어 있는 것이 바람직하다. DRAM hp32nm 세대에 대응하는 미세 패턴의 경우, 하드마스크막(5)에 형성해야 할 전사용 패턴(위상 시프트 패턴)에, 선폭이 40nm인 SRAF(Sub-Resolution Assist Feature)가 마련되는 경우가 있다. 이러한 경우라도, 레지스트 패턴의 단면 에스펙트비는 1:2.5로 낮아지므로, 레지스트막의 현상 시, 린스 시 등에 레지스트 패턴이 도피되거나 탈리되는 것이 억제된다. 또한, 레지스트막의 막 두께는, 80nm 이하이면, 레지스트 패턴의 도피나 탈리가 더 억제되기 때문에, 보다 바람직하다.
- [0218] 에칭 스톱퍼막(2), 위상 시프트막(3), 차광막(4), 하드마스크막(5)은, 스퍼터링에 의해 형성되는데, DC 스퍼터링, RF 스퍼터링 및 이온 빔 스퍼터링 등의 어느 스퍼터링도 적용 가능하다. 도전성이 낮은 타깃을 사용하는 경우에 있어서는, RF 스퍼터링이나 이온 빔 스퍼터링을 적용하는 것이 바람직하다. 성막 레이트를 고려하면, RF 스퍼터링을 적용하면 보다 바람직하다.
- [0219] 에칭 스톱퍼막(2)의 성막 방법에 관해서는, 성막실 내에 하프늄을 함유하는 타깃(표층을 제외하고 산소를 실질적으로 함유하지 않는 하프늄 타깃, 또는 하프늄과 산소를 함유하는 타깃)을 배치하고, 투광성 기관(1) 상에 에칭 스톱퍼막(2)을 형성하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 그 성막실 내의 기관 스테이지에 투광성 기관(1)

을 배치하고, 아르곤 가스 등의 희 가스 분위기 하(혹은, 산소 가스 또는 산소를 함유하는 가스와의 혼합 가스 분위기)에서, 타깃에 소정의 전압을 인가한다(이 경우, RF 전원이 바람직함). 이에 의해, 플라즈마화된 희 가스 입자가 타깃에 충돌하여 스퍼터링 현상이 일어나고, 투광성 기관(1)의 표면에 하프늄 및 산소를 함유하는 에칭 스톱퍼막(2)이 형성된다. 이때, 에칭 스톱퍼막(2)의 막 두께, 굴절률  $n_2$ , 소외 계수  $k_2$ 는, 상술한 (조건 1)부터 (조건 5) 중 어느 것을 충족하도록, 성막 조건이 설정된다.

[0220] 이상과 같이, 이 제1 실시 형태의 마스크 블랭크(100)는, ArF 노광광에 대하여 80% 이상의 높은 투과율을 가진다. 투광부에 있어서 5% 이상의 투과율차를 얻을 수 있는 에칭 스톱퍼막(2)을 구비한 위상 시프트 마스크용 마스크 블랭크(100)를 제공할 수 있다.

[0221] [위상 시프트 마스크와 그 제조]

[0222] 이 제1 실시 형태에 관한 위상 시프트 마스크(200)(도 2 참조)에서는, 마스크 블랭크(100)의 에칭 스톱퍼막(2)은 투광성 기관(1)의 주 표면 상의 전체면에서 남겨지고, 위상 시프트막(3)에 위상 시프트 패턴(3a)이 형성되고, 차광막(4)에 차광 패턴(4b)이 형성되어 있는 것을 특징으로 하고 있다. 또한, 이 위상 시프트 마스크(200)의 제작 도상에서 하드마스크막(5)은 제거된다(도 3 참조).

[0223] 즉, 이 제1 실시 형태에 관한 위상 시프트 마스크(200)는, 투광성 기관(1) 상에, 에칭 스톱퍼막(2), 위상 시프트 패턴(3a) 및 차광 패턴(4b)이 이 순으로 적층된 구조를 구비한다. 위상 시프트 패턴(3a)은, 규소 및 산소를 함유하는 재료로 이루어진다. 에칭 스톱퍼막(2)은, 상술한 (조건 1)부터 (조건 5) 중 어느 것을 충족하는 재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 것이다. 그리고, 에칭 스톱퍼막(2)은, 위상 시프트막(3)을 패터닝할 때 행해지는 불소계 가스를 사용하는 건식 에칭에 대하여, 위상 시프트막(3)과의 사이에서 에칭 선택성이 얻어지는 재료로 형성되어 있다. 또한, 이 위상 시프트 마스크(200)에 있어서의, 투광성 기관(1), 에칭 스톱퍼막(2), 위상 시프트 패턴(3a) 및 차광 패턴(4b)의 구체적인 구성에 대해서는, 마스크 블랭크(100)의 경우와 마찬가지로이다.

[0224] 이하, 주요부 단면 구조도인 도 3에 도시하는 제조 공정에 따라, 이 제1 실시 형태에 관한 위상 시프트 마스크(200)의 제조 방법을 설명한다. 또한, 여기서는, 차광막(4)에는 크롬을 함유하는 재료를 적용하고, 하드마스크막(5)에는 규소를 함유하는 재료를 적용한 경우에 대하여 설명한다.

[0225] 우선, 마스크 블랭크(100)에 있어서의 하드마스크막(5)에 접하여, 레지스트막을 스핀 도포법에 의해 형성한다. 다음에, 레지스트막에 대하여, 위상 시프트막(3)에 형성해야 할 패턴을 전자선으로 묘화하고, 또한 현상 처리 등의 소정의 처리를 행함으로써 제1 레지스트 패턴(6a)을 형성한다(도 3의 (a) 참조). 계속해서, 제1 레지스트 패턴(6a)을 마스크로 하여, 불소계 가스를 사용한 건식 에칭을 행하여, 하드마스크막(5)에 하드마스크 패턴(5a)을 형성한다(도 3의 (b) 참조).

[0226] 다음에, 제1 레지스트 패턴(6a)을 제거한다. 그 후, 하드마스크 패턴(5a)을 마스크로 하여, 염소계 가스와 산소계 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭을 행하여, 차광막(4)에 차광 패턴(4a)을 형성한다(도 3의 (c) 참조). 계속해서, 차광 패턴(4a)을 마스크로 하여, 불소계 가스를 사용한 건식 에칭을 행하여, 위상 시프트막(3)에 위상 시프트 패턴(3a)을 형성한다(도 3의 (d) 참조). 이 건식 에칭에 의해, 하드마스크 패턴(5a)은 제거된다.

[0227] 계속해서, 레지스트막을 스핀 도포법에 의해 형성하고, 그 후, 레지스트막에 대하여, 차광막(4)에 형성해야 할 패턴(차광대를 포함하는 패턴)을 전자선으로 묘화하고, 또한 현상 처리 등의 소정의 처리를 행함으로써 제2 레지스트 패턴(7b)을 형성한다(도 3의 (e) 참조).

[0228] 그 후, 제2 레지스트 패턴(7b)을 마스크로 하여, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭을 행하여, 차광막(4)에 차광 패턴(4b)을 형성한다(도 3의 (f) 참조).

[0229] 그 후, 제2 레지스트 패턴(7b)을 제거하고 나서 세정 공정을 행한다. 세정 공정 후, 필요에 따라 파장 193nm의 광을 사용하여 마스크 결함 검사를 행한다. 또한, 결함 검사의 결과에 따라서는 필요에 따라 결함 수정을 행하여, 위상 시프트 마스크(200)가 제조된다(도 3의 (g) 참조). 에칭 스톱퍼막(2)은, 193nm의 파장을 갖는 ArF 노광광에 대하여 80% 이상의 높은 투과율을 가진다. 투광부에 있어서 5% 이상의 투과율차를 얻을 수 있는 것이다. 이 때문에, 높은 정밀도로의 패턴의 형성을 행하는 것이 가능하게 된다.

[0230] [반도체 디바이스의 제조]

- [0231] 제1 실시 형태의 반도체 디바이스의 제조 방법은, 제1 실시 형태의 위상 시프트 마스크(200) 또는 제1 실시 형태의 마스크 블랭크(100)를 사용하여 제조된 위상 시프트 마스크(200)를 사용하여, 반도체 기판 상의 레지스트막에 전사용 패턴을 노광 전사하는 것을 특징으로 하고 있다. 이 때문에, 제1 실시 형태의 위상 시프트 마스크(200)를 사용하여 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사하면, 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 설계 사양을 충분히 충족하는 정밀도로 패턴을 형성할 수 있다.
- [0232] 또한, 여기까지는 제1 실시 형태의 마스크 블랭크(100)를, CPL 마스크를 제조하기 위해 적용하는 양태에 대하여 설명해 왔다. 그러나, 본 발명의 마스크 블랭크의 적용 대상은, 특히 CPL 마스크에 한정되지 않고, 예를 들어 레벤슨형의 위상 시프트 마스크를 제조하는 용도에도 마찬가지로 적용할 수 있다.
- [0233] <다른 실시 형태>
- [0234] 이하에 다른 실시 형태에 대하여, 도 6을 사용하여 설명한다. 도 6은, 시뮬레이션 결과로부터 도출된, 투과율 80%를 충족하는 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소쇠 계수  $k_2$ 와, 최대 막 두께  $d$ 의 관계를 나타내는 도면이다. 요구되는 패턴의 선폭 등에 따라서는, 투과율치의 조건을 충족하지 않아도, 투과율 80% 이상이면 되는 경우가 있다. 그리고, 면 내의 막 두께 분포의 균일성의 점 등에서, 에칭 스톱퍼막의 최소 막 두께  $d$ 로서, 3nm 이상을 확보하는 것이 필요하게 되는 경우가 있다. 이러한 상황을 고려하여, 도 4에 관하여 설명한 바와 같이, 위상 시프트막과의 적층 구조에 있어서 투과율 80%를 충족하는 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소쇠 계수  $k_2$ 와 최대 막 두께  $d$ 의 관계를 정리하였다. 그리고, 적층 구조에 있어서 투과율 80%를 충족하는 에칭 스톱퍼막의 최소 막 두께  $d$ 가 3nm 이상으로 되는 근사 곡선(도 4에 도시하는  $d=3.0(T=80\%)$ )에 대응하는 관계식인 식 (A)를 산출하고, 이 식 (A)에 기초하여, (조건 A)를 산출하였다.
- [0235] (조건 A)  $k_2 \leq -0.590 \times n_2^2 + 0.148 \times n_2 + 0.404$
- [0236] 여기서, (조건 A)의 등식 부분이, 식 (A)에 대응하고 있다. 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소쇠 계수  $k_2$ 가, 상기 (조건 A)를 충족하는 경우에는, 최소 막 두께  $d$ 가 3nm인 경우에 있어서 투과율 80% 이상의 조건을 충족할 수 있다.
- [0237] 또한, 한정되는 것은 아니지만, 에칭 스톱퍼막은, 파장 193nm의 광에 대한 굴절률  $n_2$ 가 2.5 이상 3.1 이하, 또한 파장 193nm의 광에 대한 소쇠 계수  $k_2$ 가 0.2 이상 0.4 이하인 것이 바람직하다.
- [0238] 이 다른 실시 형태에 있어서의 마스크 블랭크의 각 구성은, 상술한 제1 실시 형태에 있어서의 마스크 블랭크(100)에 있어서, 에칭 스톱퍼막(2)이, 상술한 (조건 A)를 충족하는 재료로 구성되는 점 이외는, 공통되어 있다.
- [0239] <실시예>
- [0240] 이하, 실시예에 의해, 본 발명의 실시 형태를 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0241] (실시예 1)
- [0242] [마스크 블랭크의 제조]
- [0243] 주표면의 치수가 약 152mm×약 152mm이고, 두께가 약 6.35mm인 합성 석영 유리로 이루어지는 투광성 기판(1)을 준비하였다. 이 투광성 기판(1)은, 단부면 및 주표면이 소정의 표면 조도 이하(제곱 평균 평방근 조도  $R_q$ 로 0.2nm 이하)로 연마되고, 그 후, 소정의 세정 처리 및 건조 처리가 실시된 것이다. 분광 엘립소미터(J. A. Woollam사제 M-2000D)를 사용하여 이 투광성 기판(1)의 각 광학 특성을 측정한다. 파장 193nm의 광에 있어서의 굴절률  $n_3$ 은 1.556, 소쇠 계수  $k_3$ 은 0.00(측정 하한)이었다.
- [0244] 다음에, 투광성 기판(1)의 표면에 접하여, 하프늄 및 산소로 이루어지는 에칭 스톱퍼막(2)(HfO막)을 3.3nm의 두께로 형성하였다. 구체적으로는, 날장식 RF 스퍼터링 장치 내에 투광성 기판(1)을 설치하고, Hf 타깃을 방전시키고, 아르곤(Ar) 및 산소(O<sub>2</sub>)의 혼합 가스를 스퍼터링 가스로 하는 스퍼터링(RF 스퍼터링)에 의해, 에칭 스톱퍼막(2)을 형성하였다.
- [0245] 또한, 상기 분광 엘립소미터(J. A. Woollam사제 M-2000D)를 사용하여 에칭 스톱퍼막(2)의 각 광학 특성을 측정한다. 파장 193nm의 광에 있어서의 굴절률  $n_2$ 는 2.84, 소쇠 계수  $k_2$ 는 0.31이었다. 이 에칭 스톱퍼막의 굴절률  $n_2$  및 소쇠 계수  $k_2$ 는, 상술한 (조건 2)를 충족하는 것이다. 또한, 에칭 스톱퍼막(2)의 굴절률  $n_2$  및 소쇠 계수

$k_2$ 는, 상술한 (식 A)도 충족하는 것이다.

[0246] 다음에, 에칭 스톱퍼막(2)의 표면에 접하여, 규소와 산소를 함유한  $\text{SiO}_2$ 로 이루어지는 위상 시프트막(3)을 177nm의 두께로 형성하였다. 구체적으로는, 에칭 스톱퍼막(2)이 형성된 투광성 기관(1)을 날장식 RF 스퍼터링 장치 내에 설치하고, 이산화규소( $\text{SiO}_2$ ) 타깃을 사용하여, 아르곤(Ar) 가스를 스퍼터링 가스로 하는 RF 스퍼터링에 의해, 에칭 스톱퍼막(2) 상에,  $\text{SiO}_2$ 로 이루어지는 위상 시프트막(3)을 형성하였다. 또한, 다른 투광성 기관(1)의 주표면에 대하여, 동일한 조건에서  $\text{SiO}_2$ 로 이루어지는 위상 시프트막(3)만을 형성하고, 상기 분광 엘립소미터를 사용하여 이 최상층의 광학 특성을 측정할바, 파장 193nm에 있어서의 굴절률  $n_1$ 은 1.56, 소위 계수  $k_1$ 은 0.00(측정 하한)이었다.

[0247] 그 후, 위상 시프트막(3)의 표면에 접하여, 크롬을 함유하는 차광막(4)을 59nm의 두께로 형성하였다. 이 차광막(4)은, 크롬 외에 산소와 탄소를 함유하는 CrOC막이다. 구체적으로는, 날장식 DC 스퍼터링 장치 내에 위상 시프트막(3)이 형성된 후의 투광성 기관(1)을 설치하고, 크롬(Cr) 타깃을 사용하여, 이산화탄소( $\text{CO}_2$ ) 및 헬륨(He)의 혼합 가스 분위기에서의 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 차광막(4)을 형성하였다. 다음에, 상기 차광막(4)(CrOC막)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.

[0248] 가열 처리 후의 차광막(4)에 대하여, X선 광전자 분광 분석법(ESCA, RBS 보정 있음)으로 분석을 행하였다. 이 결과, 차광막(4)의 투광성 기관(1)측과는 반대측의 표면 근방의 영역(표면으로부터 2nm 정도의 깊이까지의 영역)은, 그 이외의 영역보다 산소 함유량이 많은 조성 경사부(산소 함유량이 40원자% 이상)를 가짐을 확인할 수 있었다. 또한, 차광막(4)의 조성 경사부를 제외한 영역에 있어서의 각 구성 원소의 함유량은, 평균값으로 Cr: 71원자%, O: 15원자%, C: 14원자%임을 알 수 있었다. 또한, 차광막(4)의 조성 경사부를 제외한 영역의 두께 방향에 있어서의 각 구성 원소의 차는, 모두 3원자% 이하이며, 두께 방향의 조성 경사는 실질적으로 없음을 확인할 수 있었다. 또한, 이하에 나타내는 것 이외의 막의 조성에 대해서도, 상기 차광막(4)과 마찬가지로, X선 광전자 분광 분석법(ESCA, RBS 보정 있음)에 의해 얻어진 것이다.

[0249] 또한, 가열 처리 후의 차광막(4)에 대하여, 분광 광도계(아질렌트 테크놀로지사제 Cary4000)를 사용하여 ArF 엑시머 레이저의 광의 파장(약 193nm)에 있어서의 광학 농도(OD)를 측정할바, 3.0 이상임을 확인할 수 있었다.

[0250] 다음에, 차광막(4)의 표면에 접하여, 규소와 산소를 함유한  $\text{SiO}_2$ 로 이루어지는 하드마스크막(5)을 12nm의 두께로 형성하였다. 구체적으로는, 날장식 RF 스퍼터링 장치 내에 차광막(4)이 형성된 후의 투광성 기관(1)을 설치하고, 이산화규소( $\text{SiO}_2$ ) 타깃을 사용하여, 아르곤(Ar) 가스를 스퍼터링 가스로 하는 RF 스퍼터링에 의해, 차광막(4) 상에,  $\text{SiO}_2$ 로 이루어지는 하드마스크막(5)을 형성하였다. 이상의 수순으로, 실시예 1의 마스크 블랭크(100)를 제조하였다.

[0251] 또한, 마찬가지로의 수순으로, 다른 투광성 기관에 에칭 스톱퍼막을 형성하고, 상기 분광 엘립소미터에 의해, 그 에칭 스톱퍼막만의 상태에서의 파장 193nm의 광에 있어서의 투과율을 측정하였다. 그 결과, 투광성 기관의 투과율을 100%라고 하였을 때의 투과율이 75.0%였다.

[0252] 계속해서, 마찬가지로의 수순으로, 그 에칭 스톱퍼막의 표면에 접하여 위상 시프트막을 형성하고, 상기 분광 엘립소미터에 의해, 그 에칭 스톱퍼막과 위상 시프트막의 적층 구조에서의 파장 193nm의 광에 있어서의 투과율을 측정하였다. 그 결과, 투광성 기관의 투과율을 100%라고 하였을 때의 투과율이 80.1%였다.

[0253] 이 결과로부터, 실시예 1의 에칭 스톱퍼막(2)은, 위상 시프트막(3)의 적층 구조에서의 투과율이 80.1%로서, 80% 이상임을 알 수 있었다. 한편, 에칭 스톱퍼막(2)과 위상 시프트막(3)의 적층 구조에서의 투과율과 에칭 스톱퍼막(2)만에서의 투과율의 투과율차는 5.1%로서, 5% 이상이었다. 이 실시예 1의 마스크 블랭크(100)로부터 위상 시프트 마스크(200)를 제작하였다고 해도, 필요한 미세한 패턴을 형성할 수 있다고 할 수 있다.

[0254] [위상 시프트 마스크의 제조와 평가]

[0255] 다음에, 이 실시예 1의 마스크 블랭크(100)를 사용하여, 이하의 수순으로 실시예 1의 위상 시프트 마스크(200)를 제작하였다. 처음에, 하드마스크막(5)의 표면에 HMDS 처리를 실시하였다. 계속해서, 스핀 도포법에 의해, 하드마스크막(5)의 표면에 접하여, 전자선 묘화용 화학 증폭형 레지스트로 이루어지는 레지스트막을 막 두께 80nm로 형성하였다. 다음에, 이 레지스트막에 대하여, 위상 시프트막(3)에 형성해야 할 패턴을 전자선 묘화하

고, 소정의 현상 처리를 행하여, 제1 레지스트 패턴(6a)을 형성하였다(도 3의 (a) 참조).

[0256] 다음에, 제1 레지스트 패턴(6a)을 마스크로 하여,  $CF_4$  가스를 사용한 건식 에칭을 행하여, 하드마스크막(5)에 하드마스크 패턴(5a)을 형성하였다(도 3의 (b) 참조).

[0257] 다음에, 잔존하는 제1 레지스트 패턴(6a)을 TMAH에 의해 제거하였다. 계속해서, 하드마스크 패턴(5a)을 마스크로 하여, 염소와 산소의 혼합 가스(가스 유량비  $Cl_2:O_2=20:1$ )를 사용한 고 바이어스 조건에서의 건식 에칭을 행하여, 차광막(4)에 차광 패턴(4a)을 형성하였다(도 3의 (c) 참조).

[0258] 다음에, 차광 패턴(4a)을 마스크로 하여,  $CF_4$  가스를 사용한 건식 에칭을 행하여, 위상 시프트막(3)에 위상 시프트 패턴(3a)을 형성하였다(도 3의 (d) 참조). 이 에칭의 초기 단계에서는, 차광 패턴(4a) 상에 형성되어 있는 하드마스크 패턴(5a)도 에칭 마스크로서 기능하였다. 그러나, 이 하드마스크막(5)의 재료와 위상 시프트막(3)의 재료가 동일한  $SiO_2$ 라는 점에서, 하드마스크 패턴(5a)은, 빠른 단계에서 제거되었다.

[0259] 다음에, 스핀 도포법에 의해, 차광 패턴(4a)의 표면에 접하여, 전자선 묘화용 화학 증폭형 레지스트로 이루어지는 레지스트막을 막 두께 200nm로 형성하였다. 다음에, 이 레지스트막에 대하여, 차광막(4)에 형성해야 할 패턴을 전자선 묘화하고, 소정의 현상 처리를 행하여, 제2 레지스트 패턴(7b)을 형성하였다(도 3의 (e) 참조). 계속해서, 제2 레지스트 패턴(7b)을 마스크로 하여, 염소와 산소의 혼합 가스(가스 유량비  $Cl_2:O_2=4:1$ )를 사용한 건식 에칭을 행하여, 차광막(4)에 차광 패턴(4b)을 형성하였다(도 3의 (f) 참조). 다음에, 제2 레지스트 패턴(7b)을 애싱에 의해 제거하고, 세정 처리를 행하여, 실시예 1의 위상 시프트 마스크(CPL 마스크)(200)를 제작하였다(도 3의 (g) 참조).

[0260] 이 실시예 1의 위상 시프트 마스크(200)에 대하여, AIMS193(Carl Zeiss사제)을 사용하여, 파장 193nm의 노광광으로 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사하였을 때에 있어서의 전사상의 시뮬레이션을 행하였다. 이 시뮬레이션의 노광 전사상을 검증한바, 설계 사양을 충분히 충족하고 있었다. 에칭 스토퍼막(2)을 마련함에 따른 투광부의 투과율의 저하가 노광 전사에 끼치는 영향은 미소하였다. 이 결과로부터, 실시예 1의 위상 시프트 마스크(200)를 노광 장치의 마스크 스테이지에 세트하고, 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사하였다고 해도, 최종적으로 반도체 디바이스 상에 형성되는 회로 패턴을 고정밀도로 형성할 수 있다고 할 수 있다.

[0261] (실시예 2)

[0262] [마스크 블랭크의 제조]

[0263] 이 실시예 2의 마스크 블랭크(100)는, 에칭 스토퍼막(2)의 구성을 제외하고, 실시예 1의 마스크 블랭크(100)와 마찬가지로 하여 제조하였다. 구체적으로는, 이 실시예 2의 마스크 블랭크(100)에서는, 에칭 스토퍼막(2)에, 파장 193nm의 광에 있어서의 굴절률  $n_2$ 는 2.70, 소외 계수  $k_2$ 는 0.25인 재료를 사용하여, 4nm의 막 두께로 형성하였다. 따라서, 이 에칭 스토퍼막(2)은, 상술한 (조건 3) 및 (조건 4)의 양쪽을 충족하는 것이다. 또한, 에칭 스토퍼막(2)의 굴절률  $n_2$  및 소외 계수  $k_2$ 는, 상술한 (조건 A)도 충족하는 것이다. 투광성 기관(1) 상에 에칭 스토퍼막(2), 위상 시프트막(3) 및 차광막(4)이 이 순으로 적층된 마스크 블랭크(100)의 구조와, 투광성 기관(1), 위상 시프트막(3), 차광막(4)의 재료나 제법은 실시예 1과 동일한 것이다.

[0264] 실시예 1의 경우와 마찬가지로의 수순으로, 실시예 2의 에칭 스토퍼막(2)만의 상태에서의 파장 193nm의 광에 있어서의 투과율을 측정하면, 투광성 기관(1)의 투과율을 100%라고 하였을 때의 투과율이 75.2%였다. 또한, 에칭 스토퍼막(2)과 위상 시프트막(3)의 적층 상태에서의 파장 193nm의 광에 있어서의 투과율을 측정하면, 투광성 기관(1)의 투과율을 100%라고 하였을 때의 투과율이 80.4%로서, 80% 이상임을 알 수 있었다. 이 결과로부터, 실시예 2의 에칭 스토퍼막(2)을 마련함으로써 생기는 투과율의 저하의 영향은 작음을 알 수 있었다. 한편, 에칭 스토퍼막(2)과 위상 시프트막(3)의 적층 구조에서의 투과율과 에칭 스토퍼막(2)만에서의 투과율의 투과율차는 5.2%로서, 5% 이상이었다. 이 실시예 2의 마스크 블랭크(100)로부터 위상 시프트 마스크(200)를 제작하였다고 해도, 필요한 미세한 패턴을 형성할 수 있다고 할 수 있다.

[0265] [위상 시프트 마스크의 제조와 평가]

[0266] 다음에, 이 실시예 1과 마찬가지로의 수순으로, 실시예 2의 마스크 블랭크(100)를 사용하여, 실시예 2의 위상 시프트 마스크(200)를 제작하였다.

[0267] 실시예 2의 위상 시프트 마스크(200)에 대하여, AIMS193(Carl Zeiss사제)을 사용하여, 파장 193nm의 노광광으로

반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사하였을 때에 있어서의 전사상의 시뮬레이션을 행하였다. 이 시뮬레이션의 노광 전사상을 검증한바, 설계 사양을 충분히 충족하고 있었다. 에칭 스톱퍼막(2)을 마련함에 따른 투광부의 투과율의 저하가 노광 전사에 끼치는 영향은 미소하였다. 이 결과로부터, 실시예 2의 위상 시프트 마스크(200)를 노광 장치의 마스크 스테이지에 세트하고, 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사하였다고 해도, 최종적으로 반도체 디바이스 상에 형성되는 회로 패턴을 고정밀도로 형성할 수 있다고 할 수 있다.

[0268] (비교예 1)

[0269] [마스크 블랭크의 제조]

[0270] 이 비교예 1의 마스크 블랭크는, 에칭 스톱퍼막의 구성을 제외하고, 실시예 1의 마스크 블랭크(100)와 마찬가지로 하여 제조하였다. 구체적으로는, 이 비교예 1의 마스크 블랭크에서는, 에칭 스톱퍼막에, 파장 193nm의 광에 있어서의 굴절률  $n_2$ 는 2.60, 소실 계수  $k_2$ 는 0.40인 재료를 사용하여, 2.5nm의 막 두께로 형성하였다. 따라서, 이 에칭 스톱퍼막은, 상술한 (조건 1) 내지 (조건 8) 모두 충족하는 것은 아니다. 또한, 이 에칭 스톱퍼막은, 상술한 (조건 A)도 충족하는 것은 아니다. 투광성 기관 상에 에칭 스톱퍼막, 위상 시프트막 및 차광막이 이 순으로 적층된 마스크 블랭크의 구조와, 투광성 기관, 위상 시프트막, 차광막의 재료나 제법은 실시예 1과 동일한 것이다.

[0271] 실시예 1의 경우와 마찬가지로의 수순으로, 비교예 1의 에칭 스톱퍼막만의 상태에서의 파장 193nm의 광에 있어서의 투과율을 측정한다, 투광성 기관의 투과율을 100%라고 하였을 때의 투과율이 78.5%였다. 또한, 에칭 스톱퍼막과 위상 시프트막의 적층 상태에서의 파장 193nm의 광에 있어서의 투과율을 측정한다, 투광성 기관의 투과율을 100%라고 하였을 때의 투과율이 81.7%였다. 한편, 에칭 스톱퍼막과 위상 시프트막의 적층 구조에서의 투과율과 에칭 스톱퍼막만에서의 투과율의 투과율차는 3.2%로서, 5% 미만이었다. 이것으로부터, 이 비교예 1의 마스크 블랭크로부터 위상 시프트 마스크를 제작한 경우, 필요한 미세한 패턴을 형성하는 것이 곤란하다고 할 수 있다.

[0272] [위상 시프트 마스크의 제조와 평가]

[0273] 다음에, 실시예 1과 마찬가지로의 수순으로, 비교예 1의 마스크 블랭크를 사용하여, 비교예 1의 위상 시프트 마스크를 제작하였다.

[0274] 비교예 1의 위상 시프트 마스크에 대하여, AIMS193(Carl Zeiss사제)을 사용하여, 파장 193nm의 노광광으로 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사하였을 때에 있어서의 전사상의 시뮬레이션을 행하였다. 이 시뮬레이션의 노광 전사상을 검증한바, 설계 사양을 충분히 충족하는 것은 아니었다. 이 결과로부터, 비교예 1의 위상 시프트 마스크를 노광 장치의 마스크 스테이지에 세트하고, 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사한 경우, 최종적으로 반도체 디바이스 상에 형성되는 회로 패턴에 단선이나 단락이 다발할 것이 예상된다.

### 부호의 설명

- [0275]
- 1: 투광성 기관
  - 2: 에칭 스톱퍼막
  - 3: 위상 시프트막
  - 3a: 위상 시프트 패턴
  - 4: 차광막
  - 4a, 4b: 차광 패턴
  - 5: 하드마스크막
  - 5a: 하드마스크 패턴
  - 6a: 레지스트 패턴
  - 7b: 레지스트 패턴
  - 100: 마스크 블랭크

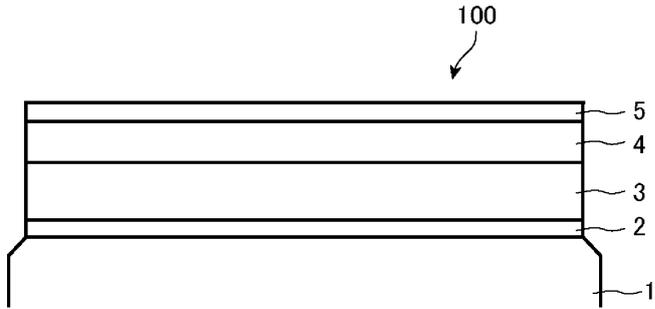
200: 위상 시프트 마스크

101: 패턴 형성 영역

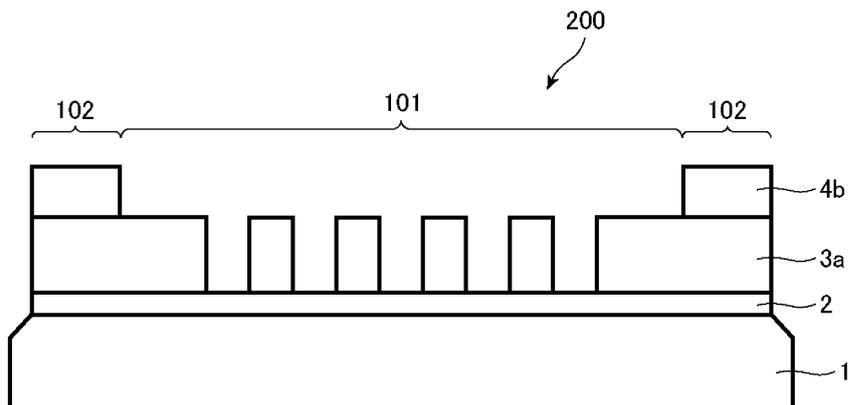
102: 차광대 형성 영역

도면

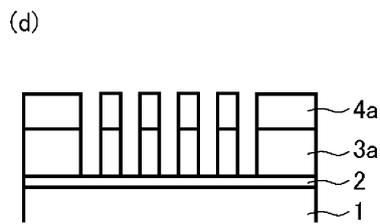
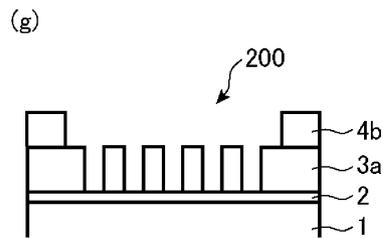
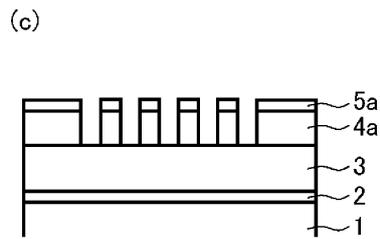
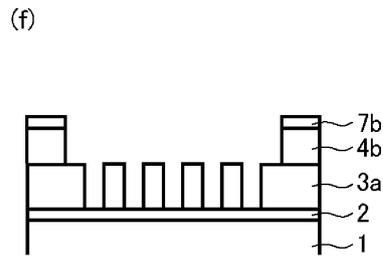
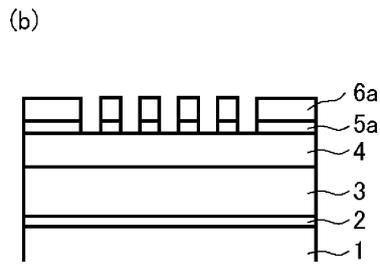
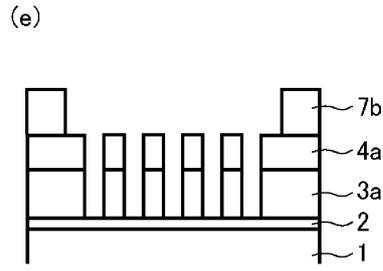
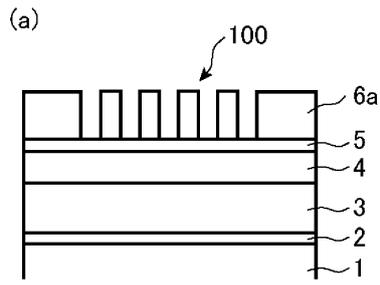
도면1



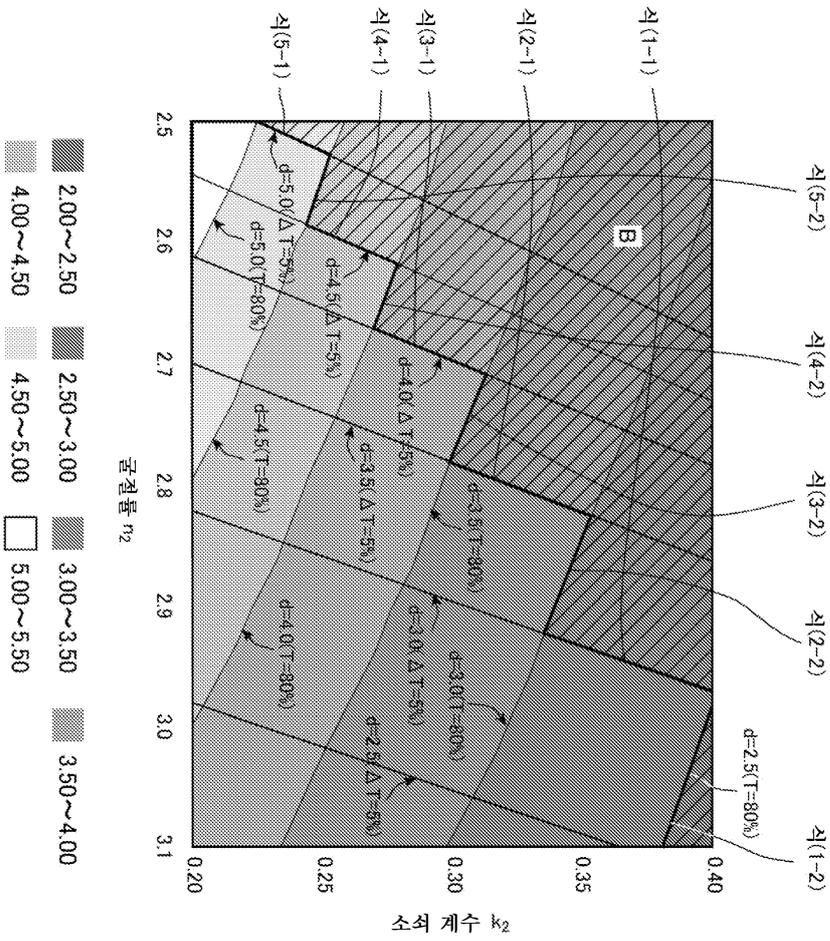
도면2



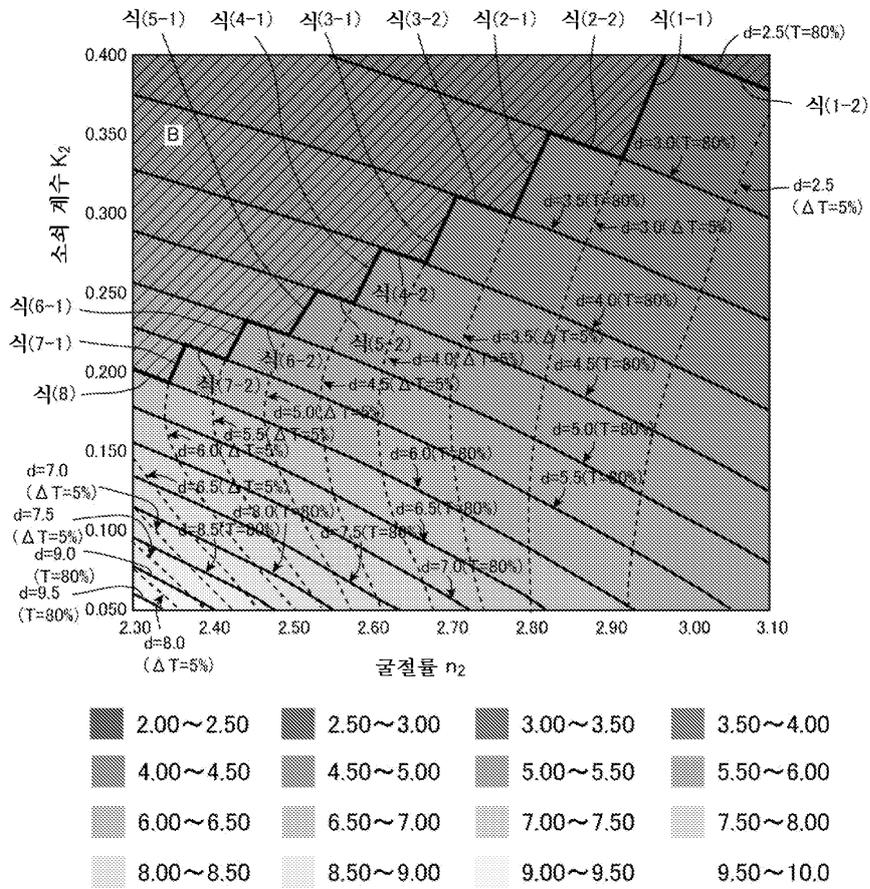
도면3



도면4



도면5



도면6

