



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201327031 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：101134393

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 20 日

(51)Int. Cl. : **G03F1/80 (2012.01)**

(30)優先權：2011/09/21 日本 2011-206169

2011/09/28 日本 2011-213022

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

日本

(72)發明人：鈴木壽幸 SUZUKI, TOSHIYUKI (JP) ; 山田剛之 YAMADA, TAKEYUKI (JP)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

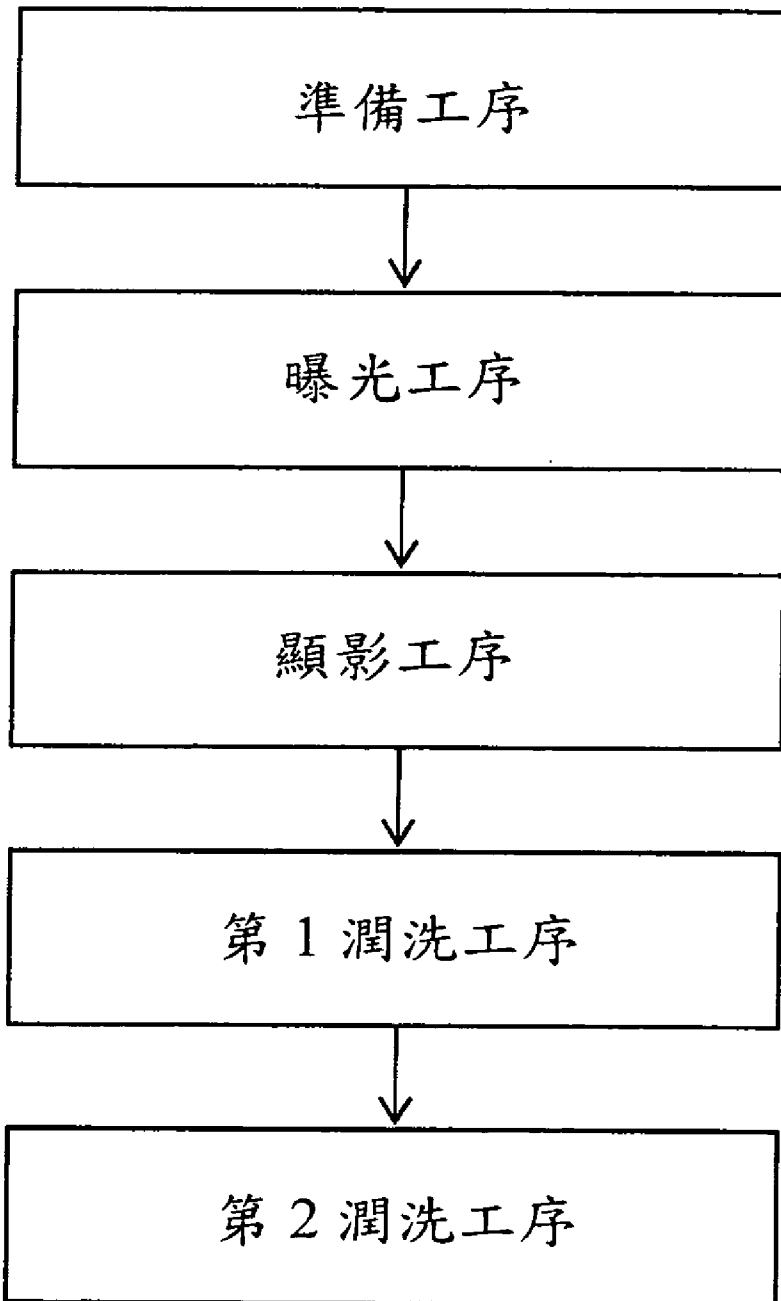
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：7 共 50 頁

(54)名稱

轉印用遮罩之製造方法

(57)摘要

提供一種可抑制轉印用遮罩之黑缺陷發生的轉印用遮罩之製造方法。轉印用遮罩之製造方法係於基板上具備形成有轉印圖案之薄膜的轉印用遮罩之製造方法，該薄膜係由可乾蝕刻之材料所構成，具備有：準備工序，係準備已於該薄膜上形成有阻劑膜之遮罩基底；曝光工序，係將轉印圖案曝光處理於該阻劑膜；顯影工序，係對該曝光處理後之阻劑膜，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度較 0.3ppb 要高，而 pH 為 8 以上之顯影液來進行顯影處理；第 1 潤洗工序，係對該顯影處理後之遮罩基底，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度為 0.3ppb 以下，而 pH 為 8 以上之第 1 潤洗液來進行處理；以及第 2 潤洗工序，係在該第 1 潤洗工序後，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度為 0.3ppb 以下，而 pH 較 6 大但未達 8 之第 2 潤洗液來進行處理。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201327031 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：101134393

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 20 日

(51)Int. Cl. : **G03F1/80 (2012.01)**

(30)優先權：2011/09/21 日本 2011-206169

2011/09/28 日本 2011-213022

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

日本

(72)發明人：鈴木壽幸 SUZUKI, TOSHIYUKI (JP) ; 山田剛之 YAMADA, TAKEYUKI (JP)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：7 共 50 頁

(54)名稱

轉印用遮罩之製造方法

(57)摘要

提供一種可抑制轉印用遮罩之黑缺陷發生的轉印用遮罩之製造方法。轉印用遮罩之製造方法係於基板上具備形成有轉印圖案之薄膜的轉印用遮罩之製造方法，該薄膜係由可乾蝕刻之材料所構成，具備有：準備工序，係準備已於該薄膜上形成有阻劑膜之遮罩基底；曝光工序，係將轉印圖案曝光處理於該阻劑膜；顯影工序，係對該曝光處理後之阻劑膜，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度較 0.3ppb 要高，而 pH 為 8 以上之顯影液來進行顯影處理；第 1 潤洗工序，係對該顯影處理後之遮罩基底，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度為 0.3ppb 以下，而 pH 為 8 以上之第 1 潤洗液來進行處理；以及第 2 潤洗工序，係在該第 1 潤洗工序後，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度為 0.3ppb 以下，而 pH 較 6 大但未達 8 之第 2 潤洗液來進行處理。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101134393

※申請日：101-09-20 ※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)  
轉印用遮罩之製造方法

G03F 1/80 2012101

## 二、中文發明摘要：

提供一種可抑制轉印用遮罩之黑缺陷發生的轉印用遮罩之製造方法。轉印用遮罩之製造方法係於基板上具備形成有轉印圖案之薄膜的轉印用遮罩之製造方法，該薄膜係由可乾蝕刻之材料所構成，具備有：準備工序，係準備已於該薄膜上形成有阻劑膜之遮罩基底；曝光工序，係將轉印圖案曝光處理於該阻劑膜；顯影工序，係對該曝光處理後之阻劑膜，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度較 0.3ppb 要高，而 pH 為 8 以上之顯影液來進行顯影處理；第 1 潤洗工序，係對該顯影處理後之遮罩基底，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度為 0.3ppb 以下，而 pH 為 8 以上之第 1 潤洗液來進行處理；以及第 2 潤洗工序，係在該第 1 潤洗工序後，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度為 0.3ppb 以下，而 pH 較 6 大但未達 8 之第 2 潤洗液來進行處理。

## 三、英文發明摘要：

無

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 7。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種轉印用遮罩之製造方法。

### 【先前技術】

一般而言，半導體等之製造工序係使用光微影法來進行微細圖案的形成。實施此光微影法之際，在微細圖案轉印工序中，係使用轉印用遮罩。此轉印用遮罩一般而言，係藉由在作為中間體之遮罩基底的遮光膜形成所欲之微細圖案來加以製造。正因如此，作為中間體之遮罩基底所形成之遮光膜的特性便幾乎會直接左右轉印用遮罩的性能。此遮罩基底之遮光膜在以往，一般是使用含 Cr 材料所構成之遮光膜。又，近年來，開發出具備有由鈹系材料所構成之遮光膜的遮罩基底，而進行了關於使用其所製造之轉印用遮罩之性能的評估。

使用遮罩基底來製造轉印用遮罩之際，藉由以阻劑圖案為遮罩來蝕刻薄膜，來將轉印圖案形成於薄膜。於薄膜上形成阻劑圖案之製程一般來說係依序進行阻劑塗布工序、曝光(描繪)工序、曝光後烘烤工序、顯影工序、洗淨工序。顯影工序中，係藉由將顯影液與阻劑接觸，來藉由顯影液溶解去除曝光部(正型)或非曝光部(負型)之阻劑。

專利文獻 1 中揭示有一種以抑制顯影工序中之潤洗工序或乾燥工序所發生之阻劑圖案崩壞或損傷為目的，不需紫外線照射設備等，而是使用可不損傷阻劑圖案來顯影之藥劑及使用其之顯影方法的發明。

又，專利文獻 1 中，揭示有一種在以 pH10 以上之顯影

液來顯影後，以 pH11 以下之潤洗劑組成物或其水溶液來潤洗，接著以純水來潤洗之顯影方法的發明。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

專利文獻 1：日本特開平 11-295902 號公報

蝕刻遮罩基底之蝕刻工序中，首先於遮罩基底上所形成之阻劑膜進行描繪・顯影・潤洗，來形成阻劑圖案。接著，以阻劑圖案為遮罩，將遮光膜乾蝕刻來形成薄膜圖案。最後，藉由去除阻劑膜來完成轉印用遮罩。所完成之轉印用遮罩藉由遮罩缺陷檢查裝置來檢查有無黑缺陷、白缺陷。發現有缺陷的情況，便使用 EB 照射等修正技術來修正缺陷部分。

在使用具有鈿系材料所構成之遮光膜的遮罩基底來製造轉印用遮罩的情況，會較使用具備鉻系材料所構成之遮光膜的遮罩基底的情況更會產生有黑缺陷發生的問題。具備此鈿系材料重之遮光膜的遮罩基底在阻劑塗佈前之階段所進行之缺陷檢查中，缺陷數為容許範圍內的個數。亦即，遮罩基底之缺陷檢查中雖未被檢出，但在使用遮罩基底來製造轉印用遮罩後的缺陷檢查中，已知會有存在多數初次檢出之微小黑缺陷。此微小黑缺陷系點狀存在於基板表面而尺寸為 20~100nm，高度則相當於薄膜的膜厚，是在半導體設計規則下製作 DRAM 半間距 32nm 以後之轉印用遮罩的情況所初次被加以發現者。此般微小黑缺陷由於在製造半導體元件之際會成為致命性的缺陷，故必須要全部加以去除・修正。但是，缺陷數超過 50 個的情況，由於缺陷修正的負擔會變大，故事

實上缺陷修正是有困難的。又，近年來之半導體元件的高集積化中，因轉印用遮罩所形成之薄膜圖案的複雜化(例如 OPC 圖案)、微細化(例如輔助桿(assistbar))、狹窄化，使得缺陷去除。修正亦有極限而成為問題。

本發明有鑑於上述情事，乃以提供一種可抑制轉印用遮罩之黑缺陷發生的轉印用遮罩之製造方法為目的。

本發明人等就上述轉印用遮罩之微小黑缺陷的發生原因進行調查，發現阻劑之顯影工序中附著於薄膜上之蝕刻阻礙因子物質乃為原因，此蝕刻阻礙因子物質係包含於阻劑之顯影時所使用的顯影液(關於蝕刻阻礙因子物質之詳細則於後述)。本發明乃基於此般新穎之發現而完成，係極為劃時代的發明。

#### 【發明內容】

本發明為了解決上述課題之手段具有以下構成。

##### (構成 1)

一種轉印用遮罩之製造方法，係於基板上具備形成有轉印圖案之薄膜的轉印用遮罩之製造方法，其特徵在於：

該薄膜係由可乾蝕刻之材料所構成；

具備有：

準備工序，係準備已於該薄膜上形成有阻劑膜之遮罩基底；

曝光工序，係將轉印圖案曝光處理於該阻劑膜；

顯影工序，係對該曝光處理後之阻劑膜，使用蝕刻



阻礙因子物質之濃度較 0.3ppb 要高，而 pH 為 8 以上之顯影液來進行顯影處理；

第 1 潤洗工序，係對該顯影處理後之遮罩基底，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度為 0.3ppb 以下，而 pH 為 8 以上之第 1 潤洗液來進行處理；以及

第 2 潤洗工序，係在該第 1 潤洗工序後，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度為 0.3ppb 以下，而 pH 較 6 大但未達 8 之第 2 潤洗液來進行處理。

(構成 2)

如構成 1 之轉印用遮罩之製造方法，其中該第 1 潤洗液之 pH 係較該顯影液之 pH 要低。

(構成 3)

如構成 1 或構成 2 之轉印用遮罩之製造方法，其中該第 1 潤洗液係將去離子水 pH 調整後者。

(構成 4)

如構成 1 至構成 3 中任一者之轉印用遮罩之製造方法，其中該第 2 潤洗液為去離子水。

(構成 5)

如構成 1 至構成 4 中任一者之轉印用遮罩之製造方法，其中該蝕刻阻礙因子物質係會與其他物質鍵結而會成為在進行該乾蝕刻時對蝕刻氣體具有耐性之蝕刻阻礙物質之物質。

(構成 6)

如構成 1 至構成 5 中任一者之轉印用遮罩之製造方

法，其中該蝕刻阻礙因子物質係選自鈣、鎂及鋁之至少 1 種以上的物質。

(構成 7)

如構成 1 至構成 6 中任一者之轉印用遮罩之製造方法，其中存在於該顯影液中之蝕刻阻礙因子物質係以離子化狀態存在於液中。

(構成 8)

如構成 1 至構成 7 中任一者之轉印用遮罩之製造方法，其中該薄膜係以使用氟系氣體或實質上未含氧之氟系氣體中的至少一邊的蝕刻氣體來乾蝕刻之可蝕刻材料所構成。

(構成 9)

如構成 1 至構成 8 中任一者之轉印用遮罩之製造方法，其中該薄膜係由含鈹材料所構成。

(構成 10)

如構成 1 至構成 9 中任一者之轉印用遮罩之製造方法，其中該薄膜係由基板側層積有由含鈹及氮材料所構成之下層及由含鈹及氧材料所構成之上層的多層膜。

(構成 11)

如構成 1 至構成 10 中任一者之轉印用遮罩之製造方法，其進一步具有蝕刻工序，係對該第 2 潤洗工序後之遮罩基底的該薄膜進行乾蝕刻而形成轉印圖案。

(構成 12)

如構成 11 之轉印用遮罩之製造方法，其中該蝕刻工

序係使用氟系氣體或實質上未含氧之氟系氣體中的至少一邊的蝕刻氣體來進行乾蝕刻。

依本發明，便可提供一種能抑制轉印用遮罩的黑缺陷發生之轉印用遮罩之製造方法。

### 【實施方式】

在就本發明之轉印用遮罩之製造方法進行說明之前，先就以下用以調查遮罩微小黑缺陷之發生原因的實驗・考察加以說明。

為了調查遮罩微小黑缺陷之發生原因，準備了2種類的遮罩基底。1種為形成有鈿系材料所構成之薄膜的遮罩基底，另1種為形成有鉻系材料所構成之薄膜的遮罩基底。

形成有鈿系材料所構成之薄膜的遮罩基底，係準備二元遮罩基底(以下稱為鈿系遮罩基底，其遮罩稱為鈿系遮罩)，係由於透光性基板上具有實質上由鈿及氮所構成之Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>的遮光層(膜厚：42nm)及實質上由鈿及氧所構成之Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的反射防止層(膜厚：9nm)之層積構造所構成。

形成有鉻系材料所構成之薄膜的遮罩基底，係準備二元遮罩基底(以下稱為鉻系遮罩基底，其遮罩稱為鉻系遮罩)，係由於透光性基板上具有實質上由鉻及氧及氮及碳所構成之Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>膜(膜厚：38.5nm)與實質上由鉻及氧及氮所構成之Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜(膜厚：16.5 nm)的層積構造之遮光層，及實質上由鉻及氧及氮及碳所構成之Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的反射防止層(膜厚：14nm)之層積構造所構成。

所準備之2種類遮罩基底的表面係分別使用遮罩基底缺

陷檢查裝置(M1350：Lasertec 公司製)來進行缺陷檢查。其結果，任一遮罩基底之薄膜表面均無法確認有顆粒或孔洞等之缺陷。

接著，使用該等 2 種類之遮罩基底來製作轉印用遮罩。就前者之鈿系遮罩基底係將遮罩基底表面所形成之阻劑圖案作為遮罩，而進行使用氟系(CF<sub>4</sub>)氣體之乾蝕刻，來將反射防止層圖案化，之後，將反射防止層作為遮罩而進行使用氯系(Cl<sub>2</sub>)氣體之乾蝕刻，來將遮光層圖案化，最後去除阻劑圖案來製作轉印用遮罩。

就後者之鉻系遮罩基底係將遮罩基底表面所形成之阻劑圖案作為遮罩，而進行使用氯系(Cl<sub>2</sub>)氣體及氧(O<sub>2</sub>)氣體之混合氣體的乾蝕刻，來將反射防止層及遮光層圖案化，最後去除阻劑圖案來製作轉印用遮罩。

就所得之 2 種類遮罩藉由遮罩缺陷檢查裝置(KLA-Tencor 公司製)來進行缺陷檢查。其結果，鈿系遮罩確認存在有多數(超過 50 個)微小黑缺陷。另一方面，鉻系遮罩則幾乎未確認有微小黑缺陷。另外，鈿系遮罩中之上述缺陷，縱使在形成阻劑膜前以去除遮罩基底之污垢等為目的而進行 UV 處理、臭氧處理或加熱情況，亦同樣會被加以確認。

另外，上述鈿系遮罩之微小黑缺陷，在藉由使用氟系(CF<sub>4</sub>)氣體之乾蝕刻來將反射防止層及遮光層圖案化之情況，亦同樣會被加以確認。

就藉由缺陷檢查所檢出之微小黑缺陷，以掃描型穿透式電子顯微鏡(STEM：Scanning Transmission Electron

Microscope)於亮視野進行剖面觀察。剖面觀察時，係於形成有薄膜圖案之透光性基板的整面塗覆白金合金來進行。

其結果，確認了微小黑缺陷高度幾乎相同於遮光層及反射防止層之層積膜的膜厚。詳細而言，確認了微小黑缺陷係在尺寸為約 23nm、高度為約 43nm 之核層積有 5~10nm 厚度之應為表面氧化物之物質的層積構造物(參照圖 1)。

接著，為了就轉印用遮罩之微小黑缺陷的發生原因進行調查，便就在缺陷檢查中未被檢出之遮罩基底表面的蝕刻阻礙因子物質的存在進行調查。

為了此驗證，準備了在薄膜表面暫時形成阻劑膜後又將此阻劑膜全面去除之 2 種類的遮罩基底(鈹系遮罩基底及鉻系遮罩基底)。具體而言，首先以旋轉塗布法於遮罩基底之薄膜上形成正型阻劑膜，並進行塗布後之烘烤處理(乾燥處理)。接著，對此阻劑膜進行整面曝光(藉此，阻劑膜整體便可溶於顯影液)。接著，對此遮罩基底進行顯影處理而將所有阻劑膜溶解，以去離子水進行潤洗處理，來從薄膜表面去除溶解後的阻劑膜。藉由以上工序，來準備 2 種類之遮罩基底。

就進行上述處理後之 2 種類遮罩基底的薄膜(反射防止層)之表面以飛行時間型二次離子質量分析法(TOF-SIMS：Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)來進行分析。

其結果，於鈹系遮罩基底表面檢出有為蝕刻阻礙因子物質之鈣。另一方面，鉻系遮罩基底表面之鈣則在檢出下限值以下。

由於阻劑膜顯影工序中所使用之顯影液含有雜質之鈣

( $\text{Ca}^{2+}$ )，故藉由 TOF-SIMS 所檢出之鈣應為此次使用之顯影液所含有之鈣。

從使用上述 2 種類遮罩基底所製作之轉印用遮罩之缺陷檢查結果，以及遮罩基底表面之分析結果，推測轉印用遮罩之微小黑缺陷係如以下般所發生者。

(1)將塗布形成於遮罩基底表面，再進行曝光處理後之曝光後阻劑膜接觸顯影液來加以顯影。此時，因顯影液溶解阻劑膜而露出之遮罩基底的薄膜表面會強力地附著顯影液所含有之鈣( $\text{Ca}^{2+}$ )。鈣(蝕刻阻礙因子物質)的厚度由於極薄，故縱使以最新的遮罩基板檢查裝置亦難以檢出(圖 2(a))。

(2)藉由氟系氣體之乾蝕刻來將遮罩基底表面之反射防止層(TaO)圖案化。此時，氟系氣體會與附著於反射防止層表面之鈣反應，而形成氟化鈣等之蝕刻阻礙物質(圖 2(b))。由於氟化鈣的沸點高，縱使以氟系氣體亦難以被加以蝕刻，故會成為蝕刻阻礙物質。此蝕刻阻礙物質成為遮罩，則反射防止層(TaO)之一部分便會未被蝕刻而殘留(圖 2(c))。

(3)藉由氟系氣體之乾蝕刻來將遮光層(TaN)圖案化。此時，TaO 對氟系氣體的蝕刻率相較於 TaN 要大幅的小，故反射防止層的殘留會成為遮罩，使得遮光層(TaN)之一部分未被蝕刻而殘留。因此，便形成微小黑缺陷之核(圖 3(d))。

(4)之後，微小黑缺陷之核表面會被氧化，因核周圍形成有氧化層，基板(合成石英玻璃)表面便會形成有微小黑缺陷(圖 3(e))。

關於微小黑缺陷之發生機制，雖係就鈣來加以說明，但

關於成為後述蝕刻阻礙因子物質之鎂、鋁等亦有與蝕刻氣體所含有之氟或氯等反應而形成蝕刻阻礙物質之可能性，故應係與上述同樣的機制而發生微小黑缺陷。又，鈣等蝕刻阻礙因子物質縱使以氯系氣體來乾蝕刻的情況，仍會與氯系氣體反應而有形成氯化鈣等之蝕刻阻礙物質之可能性。氯化鈣等之蝕刻阻礙因子物質之氯化物由於沸點高且難以乾蝕刻，故有可能會成為蝕刻阻礙物質。另外，上述驗證中，為方便以 TOF-SIMS 對遮罩基底之薄膜表面進行分析，係將阻劑膜整面曝光來全部從薄膜表面加以去除。但是，縱使如通常遮罩製程般，將轉印圖案曝光於阻劑膜來形成阻劑圖案的情況，可推測溶解阻劑而露出之部分的薄膜表面仍會形成蝕刻阻礙物質。

如上述般，在進行阻劑膜之顯影處理及潤洗處理後，鈹系遮罩基底表面會檢出有成為蝕刻阻礙因子物質之鈣。另一方面，鉻系遮罩基底表面之鈣則為檢出下限值以下。以下，就產生此般差異之原因加以考察。另外，以下考察係基於本發明人等之推測，並未對本發明之範圍有任何限制。

鈹系遮罩基底表面會存在多數氫氧基(OH 基，此氫氧機會吸引)，此氫氧基會吸引顯影液所含有之鈣( $\text{Ca}^{2+}$ )(圖 4(a))。然後，以顯影液顯影處理後，藉由用以洗去顯影液之純水進行潤洗時，覆蓋遮罩基底表面之液體會從鹼性(pH10)急遽地變化至中性(pH7 前後)，故被吸引至遮罩基底表面之鈣( $\text{Ca}^{2+}$ )會成為氫氧化鈣( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )而容易析出於薄膜表面(圖 4(b))。此氫氧化鈣應會成為遮罩基底表面之蝕刻阻礙因子物

質。

另一方面，鉻系遮罩基底表面只存在少數的氫氧基(OH基)。因此，遮罩基底表面並不太會吸引顯影液所含有之鈣( $\text{Ca}^{2+}$ )。由於原本顯影液所含有之雜質鈣濃度本身就低，故薄膜表面附近的鈣( $\text{Ca}^{2+}$ )濃度便會極低(圖 5(a))。其結果，以顯影液顯影處理後，縱使在以用以洗去顯影液之純水來潤洗時，被吸引至遮罩基底表面之鈣( $\text{Ca}^{2+}$ )仍會在成為氫氧化鈣( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )前便從薄膜表面被洗去，或是只會成為不會阻礙蝕刻程度之少數氫氧化鈣而析出於薄膜表面(圖 5(b))。

如上述般，由於附著於鉻系遮罩基底之薄膜表面的蝕刻阻礙因子物質之厚度很薄，故在遮罩基底之缺陷檢查裝置中便難以檢出。將薄膜整面以原子力顯微鏡(AFM)加以掃描來特定出附著有蝕刻阻礙因子物質之處並非不可能，但檢出需要龐大的時間。因此，與上述同樣，將少有附著蝕刻阻礙因子物質之鉻系材料所構成之薄膜以 100nm 之膜厚來層積 2 層的量於進行了因顯影液之顯影處理與因純水之潤洗處理後的鉻系遮罩基底之薄膜上。如此一來，鉻系材料薄膜之存在有蝕刻阻礙因子物質之部分高度，會因所謂裝飾效果而相對變高，便可以藉由遮罩基底之缺陷檢查裝置來以凸出缺陷而加以檢出。

使用此般手法，就鉻系遮罩基底表面所形成之蝕刻阻礙因子物質，以掃描型穿透式電子顯微鏡(STEM: Scanning Transmission Electron Microscope)於暗視野來進行剖面觀察(參照圖 6)。又，此時，使用 STEM 所附屬之能量彌散 X 射



線探測器(EDX)，亦就構成蝕刻阻礙因子物質之元素進行分析。藉由 EDX 之分析，係分別對確認有蝕刻阻礙因子物質之存在的鈿系薄膜表面上之部分(圖 6 中以 Spot1 之記號所表示之部分)，以及作為對照數據之未確認有蝕刻阻礙因子物質之存在的鉻系薄膜表面上之部分(圖 6 中以 Spot2 之記號所表示之部分)加以進行。其結果，在 Spot1 處，Ca(鈣)及 O(氧)的檢出強度很高，相對於此，在 Spot2 處，Ca(鈣)及 O(氧)的檢出強度非常地小。由此分析結果，推測在 Spot1 處係存在有含有蝕刻阻礙因子物質之層。

本發明實施形態相關之轉印用遮罩之製造方法則如下述。

一種轉印用遮罩之製造方法，係於基板上具備形成有轉印圖案之薄膜的轉印用遮罩之製造方法，其特徵在於：

該薄膜係由可乾蝕刻之材料所構成；

具備有：

準備工序，係準備已於該薄膜上形成有阻劑膜之遮罩基底；

曝光工序，係將轉印圖案曝光處理於該阻劑膜；

顯影工序，係對該曝光處理後之阻劑膜，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度較 0.3ppb 要高，而 pH 為 8 以上之顯影液來進行顯影處理；

第 1 潤洗工序，係對該顯影處理後之遮罩基底，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度為 0.3ppb 以下，而 pH 為 8

以上之第 1 潤洗液來進行處理；以及

第 2 潤洗工序，係在該第 1 潤洗工序後，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度為 0.3ppb 以下，而 pH 較 6 大但未達 8 之第 2 潤洗液來進行處理

此處，所謂可乾蝕刻之材料為可使用氟系氣體及實質上未含氧之氟系氣體來乾蝕刻之材料，具體而言，舉出有鉭(Ta)、鎢(W)、鋯(Zr)、鈦(Hf)、釩(V)、鈮(Nb)、鎳(Ni)、鈦(Ti)、鈀(Pd)、鉬(Mo)、矽(Si)及該等之化合物。再者，由光學特性或蝕刻特性之控制的觀點，上述材料亦可含有氧、氮、碳、氫、氟等。

被形成有轉印圖案之薄膜材料較佳係含鉭材料。更佳地，係層積有含鉭與氮之鉭氮化膜(TaN)及含鉭與氧之鉭氧化膜(TaO)之層積膜。此處，鉭氮化膜只要是含鉭及氮之材料即可，除鉭及氮以外亦可含有其他元素。又，鉭氧化膜亦與上述同樣地，除鉭及氧以外亦可含有其他元素。

又，上述氟系氣體舉出有  $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$  等。氟系氣體舉出有  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CCl}_4$  等。又，乾蝕刻氣體除上述氟系氣體、氟系氣體以外，亦可使用添加 He、 $\text{H}_2$ 、Ar、 $\text{C}_2\text{H}_4$  等氣體之混合氣體。

此處，在將氟系氣體或實質上未含氧之氟系氣體作為蝕刻氣體來乾蝕刻的情況，成為離子主體之乾蝕刻的傾向很強。在離子主體之乾蝕刻的情況，會容易控制為異向性乾蝕刻，具有所謂可提高薄膜所形成之圖案的側壁垂直性之優異效果。但是，在異向性乾蝕刻的情況，由於圖案側壁方向之

蝕刻會被抑制，故在未形成有阻劑圖案而露出部分之薄膜上具有蝕刻阻礙物質時，便會難以藉由此乾蝕刻來加以去除。

另一方面，在將氧氣及氟系氣體之混合氣體作為蝕刻氣體來乾蝕刻的情況，成為自由基主體之乾蝕刻的傾向很強。在自由基主體之乾蝕刻的情況，便難易控制為異向性乾蝕刻，而要提高薄膜所形成之圖案的側壁垂直性便不容易。但是，具有此般等向性傾向之乾蝕刻情況，由於圖案側壁方向之蝕刻亦較容易進行，故縱使在未形成有阻劑圖案而露出部分之薄膜上具有蝕刻阻礙物質，在此乾蝕刻時也會較容易去除。

含有鈹系遮罩基底之本發明實施形態相關之轉印用遮罩中，形成有轉印圖案之薄膜均係以可以離子主體之乾蝕刻所形成。因此，乾蝕刻時，在薄膜表面存在有蝕刻阻礙因子物質的情況，可謂便容易於薄膜表面發生微小黑缺陷。另一方面，鉻系遮罩基底中的鉻系薄膜由於係以可以自由基主體之乾蝕刻的材料所形成，故可謂縱使薄膜表面存在有蝕刻阻礙因子物質，在乾蝕刻時也難以發生微小黑缺陷。

被形成有轉印圖案之薄膜之範例，舉出有具有遮蔽曝光光線功能之遮光膜、為了抑制與被轉印體之多重反射而具有抑制表面反射功能之反射防止膜、用以提高圖案之清晰性而具有對曝光光線產生既定穿透率及既定相位差功能之相位轉移膜等。又，被形成有轉印圖案之薄膜之範例，雖係產生對曝光光線之既定穿透率，但亦包含有不會產生相位轉移效果之相位差的半穿透膜。具有此般半穿透膜之遮罩基底主要是

用於 Enhancer 型相位轉移遮罩。該等薄膜可為單層膜，亦可為將該等膜加以複數層積之層積膜。另外，具備有形成該等轉印圖案之薄膜的轉印用遮罩，曝光光線係適用 ArF 準分子雷射光或 KrF 準分子雷射光等。

轉印用遮罩可為上述般穿透型遮罩，亦可為反射型遮罩。

又，用於製作上述轉印用遮罩之遮罩基底可為用以形成穿透型遮罩之遮罩基底，亦可為用以形成反射型遮罩之遮罩基底(以下，將用以形成反射型遮罩之遮罩基底稱為反射型遮罩基底)。

反射型遮罩中，被形成有轉印圖案之薄膜的範例，舉出有具有吸收曝光光線功能之吸收體膜、將曝光光線之反射降低之反射降低膜、上述吸收體膜之圖案化時用以防止對多重反射膜的蝕刻損傷之障蔽層等。

又，構成用於製作上述轉印用遮罩之遮罩基底的膜，亦可在成為轉印圖案之薄膜以外，設置在蝕刻下層的膜之際作為蝕刻遮罩(硬遮罩)功能之蝕刻遮罩膜(或硬遮罩膜)。或是，亦可設置蝕刻遮罩(硬遮罩)來將成為轉印圖案之薄膜作為層積膜、成為此層積膜之一部分。

又，基板在穿透型遮罩的情況，只要是讓曝光光線穿透之材料即可，例如舉出有合成石英玻璃。在反射型遮罩基底的情況，只要是能防止因吸收曝光光線之熱膨脹的材料即可，例如舉出有  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  低膨脹玻璃、將  $\beta$  石英固溶體析出之結晶化玻璃、單晶矽、SiC 等。另外，反射型遮罩中的基板較佳係形成有用以於該基板上將曝光光線加以反射之多層

反射膜(Mo/Si 多層反射膜)的具多層反射膜基板。

又，阻劑膜可適用正型、負型之任一者，任一者均可獲得本發明效果。阻劑膜可以雷射描繪曝光用之阻劑、電子束描繪曝光用之阻劑的任一者來加以形成。由於可描繪曝光微細圖案，故阻劑膜較佳係以電子束描繪曝光用之阻劑來形成。尤其是，阻劑膜較佳係以化學增幅型之阻劑來加以形成。

又，將轉印圖案曝光於阻劑膜之曝光處理，會因阻劑而有所差異，但可適用使用電子束描繪曝光裝置之描繪曝光、使用雷射描繪曝光裝置之描繪曝光。尤其是，電子束描繪曝光裝置之描繪曝光由於可將非常微細之轉印圖案曝光至阻劑膜，故較佳。

本發明實施形態鄉端之轉印用遮罩之製造方法除了準備遮罩基底之準備工序、將轉印圖案曝光處理至阻劑膜之曝光工序以外，包含有顯影工序、第 1 潤洗工序、以及第 2 潤洗工序(參照圖 7)。以下，便就該等各工序來加以說明。

#### [顯影工序]

顯影工序係對曝光處理有轉印圖案之阻劑膜，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度較 0.3ppb 要高，且 pH 為 8 以上之顯影液來進行顯影處理之工序。

顯影液可使用公之之顯影液，但較佳係使用有機鹵基性化合物之鹼性水溶液，例如 TMAH(氫氧化四甲基銨)、膽鹼(2-羥乙基三甲胺)、單乙醇胺等之水溶液。

顯影方法可使用 Dip(浸漬)顯影、噴塗顯影、Paddle 顯影等公知方法。

所謂蝕刻阻礙因子物質係指會與乾蝕刻氣體所含有之氟(F)或氯(Cl)等反應而生成蝕刻阻礙物質之材料。

具體而言，蝕刻阻礙因子物質為例如鈣(Ca)、鎂(Mg)、鋁(Al)、或該等之化合物，只要是在顯影液(鹼性溶液)中會成為離子而溶解之物質即可。

蝕刻阻礙因子物質為 Ca 或 Mg 的情況，在以氟系氣體或氯系氣體來對薄膜乾蝕刻之際，會生成氟化鈣(沸點：2500℃)、氟化鎂(沸點：2260℃)、氯化鈣(沸點 1600℃)、氯化鎂(沸點 1412℃)等之化合物，該等化合物會成為蝕刻阻礙物質。

顯影液所含有之蝕刻阻礙因子物質之濃度設定為較 0.3ppb(質量比)要高。由於顯影液在製程上不可避免地會含有鈣( $\text{Ca}^{2+}$ )等之蝕刻阻礙因子物質，故顯影液所含有之蝕刻阻礙因子物質之濃度會較 0.3ppb 要高。

顯影工序所使用之顯影液為 pH8 以上，較佳為 pH9 以上，更佳為 pH10 以上，並且為鹼性。

#### [第 1 潤洗工序]

顯影工序後，進行第 1 潤洗工序。第 1 潤洗工序係對顯影處理後之遮罩基底，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度為 0.3ppb 以下，而 pH 為 8 以上之第 1 潤洗液來進行潤洗處理之工序。

第 1 潤洗液可使用例如將氨( $\text{NH}_3$ )溶解於 DI 水(去離子水)而調製之氨水溶液。

潤洗處理之方法可使用一邊將第 1 潤洗液供給至旋轉的基板上一邊進行表面潤洗之旋轉方式、於蓄積有第 1 潤洗液

之槽內將基板加以浸漬來進行表面潤洗之 Dip 方式等的任一方法。

第 1 潤洗液所含有之蝕刻阻礙因子物質的濃度為 0.3ppb(質量比)以下，較佳為 0.1ppb 以下，更佳為 0.05ppb 以下。

第 1 潤洗液所含有之蝕刻阻礙因子物質的濃度超過 0.3ppb 的話，在製作轉印用遮罩時，其表面所發生之尺寸為 20~100nm 之微小黑缺陷的個數會變多，使得事實上缺陷修正變得困難。

第 1 潤洗液為 pH8 以上，較佳為 pH9 以上，更佳為 pH10 以上，並且為鹼性。

第 1 潤洗液較佳係具有較顯影工序所使用之顯影液要低的 pH。

#### [第 2 潤洗工序]

在第 1 潤洗工序後，進行第 2 潤洗工序。第 2 潤洗工序係對第 1 潤洗工序後之遮罩基底，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度為 0.3ppb 以下，而 pH 較 6 大但未達 8 之第 2 潤洗液來進行潤洗處理之工序。

第 2 潤洗液可使用例如 DI 水(去離子水)等之中性純水。

潤洗處理之方法可使用一邊將第 2 潤洗液供給至旋轉的基板上一邊進行表面潤洗之旋轉方式、於蓄積有第 2 潤洗液之槽內將基板加以浸漬來進行表面潤洗之 Dip 方式等的任一方法。

第 2 潤洗液所含有之蝕刻阻礙因子物質的濃度為

0.3ppb(質量比)以下，較佳為 0.1ppb 以下，更佳為 0.05ppb 以下。

第 2 潤洗液所含有之蝕刻阻礙因子物質的濃度超過 0.3ppb 的話，在製作轉印用遮罩時，其表面所發生之尺寸為 20~100nm 之微小黑缺陷的個數會變多，使得事實上缺陷修正變得困難。

第 2 潤洗液的 pH 係較 6 大但未達 8，較佳係較 6.5 大但未達 7.5，且幾乎為中性。

第 2 潤洗液較佳係具有較第 1 潤洗液要低的 pH。

另外，顯影液、第 1 潤洗液、以及第 2 潤洗液所含有之蝕刻阻礙因子物質的濃度，係指可藉由就供給至遮罩基底表面前的顯影液或潤洗液以感應耦合電漿質譜分析法(ICP-MS: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy)來測定，而基於該分析方法所檢出之元素(除檢出界限以下之元素外)的合計濃度。

藉由上述顯影工序、第 1 潤洗工序、以及第 2 潤洗工序，便可於阻劑膜形成阻劑圖案(轉印圖案)。使用形成有此阻劑圖案之遮罩基底，便可製作轉印用遮罩。

具體而言，係將阻劑圖案作為遮罩，進行使用氟系(CF<sub>4</sub>)氣體之乾蝕刻，來將反射防止層圖案化，之後，將反射防止層作為遮罩，進行使用氯系(Cl<sub>2</sub>)氣體之乾蝕刻，來將遮光層圖案化，最後去除阻劑圖案，便可製作轉印用遮罩。

如此般所獲得之轉印用遮罩較使用以往之遮罩基底所製作之轉印用遮罩，微小黑缺陷之數量會大幅地減少。其理由



係關係到上述所說明之微小黑缺陷的發生原因。亦即，為了將遮罩基底表面以顯影液(鹼性)→第1潤洗液(鹼性)→第2潤洗液(中性)依序進行處理，遮罩基底表面之pH變化會變得緩和，而被吸引至遮罩基底表面之鈣離子( $\text{Ca}^{2+}$ )會難以變成氫氧化鈣( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )。其結果，遮罩基底表面便應難以附著會作為蝕刻阻礙因子物質之氫氧化鈣( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )。

就蝕刻阻礙因子物質附著於遮罩基底之薄膜的原因，在上述以外之製程中亦有可能發生。在將阻劑形成於遮罩基底的薄膜上之前，一般是以處理液(例如，洗淨液)來進行處理薄膜表面。此處理液為鹼性，再者此處理液中仍有包含蝕刻阻礙因子物質的情況。又，以此般鹼性處理液來處理薄膜表面後，多係以中性區域之潤洗液來進行洗淨。因此，在對阻劑膜進行顯影工序後，亦與以往以潤洗液來進行潤洗工序之情況同樣的機制，而容易發生有蝕刻阻礙因子物質附著於遮罩基底之薄膜表面的現象。本發明人針對以處理液來對遮罩基底之薄膜進行處理之相關技術的課題，發現可適用針對該阻劑膜之顯影處理相關技術課題的解決手段，而想出了為第2發明的遮罩基底之製造方法相關之發明。第2發明，具體而言係具有以下構成。

(構成 1A)

一種遮罩基底之製造方法，係於基板上具備有用以形成轉印圖案之薄膜的遮罩基底之製造方法，其特徵在於：

該薄膜係由可乾蝕刻之材料所構成；

具備有：

第 1 處理工序，係對該薄膜表面，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度較 0.3ppb 要高，而 pH 為 8 以上之第 1 處理液來進行表面處理；

第 2 處理工序，係在該第 1 處理工序後，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度為 0.3ppb 以下，而 pH 為 8 以上之第 2 處理液來進行表面處理；以及

第 3 處理工序，係在該第 2 處理工序後，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度為 0.3ppb 以下，而 pH 較 6 大但未達 8 之第 3 處理液來進行表面處理。

(構成 2A)

如構成 1A 之遮罩基底之製造方法，其中該第 2 處理液之 pH 係較該 1 處理液之 pH 要低。

(構成 3A)

如構成 1A 或構成 2A 之遮罩基底之製造方法，其中該第 1 處理液係含有界面活性劑之洗淨液。

(構成 4A)

如構成 1A 至構成 3A 中任一者之遮罩基底之製造方法，其中該第 2 處理液係未含有界面活性劑之潤洗液。

(構成 5A)

如構成 1A 至構成 4A 中任一者之遮罩基底之製造方法，其中該第 3 處理液為去離子水。

(構成 6A)

如構成 1A 至構成 5A 中任一者之遮罩基底之製造方

法，其中該蝕刻阻礙因子物質係會與其他物質鍵結而會成為在進行該乾蝕刻時對蝕刻氣體具有耐性之蝕刻阻礙物質之物質。

(構成 7A)

如構成 1A 至構成 6A 中任一者之遮罩基底之製造方法，其中該蝕刻阻礙因子物質係選自鈣、鎂及鋁之至少 1 種以上的物質。

(構成 8A)

如構成 1A 至構成 7A 中任一者之遮罩基底之製造方法，其中存在於該第 1 處理液中之蝕刻阻礙因子物質係以離子化狀態存在於液中。

(構成 9A)

如構成 1A 至構成 8A 中任一者之遮罩基底之製造方法，其中該薄膜係以使用氟系氣體或實質上未含氧之氟系氣體中的至少一邊的蝕刻氣體來乾蝕刻之可蝕刻材料所構成。

(構成 10A)

如構成 1A 至構成 9A 中任一者之遮罩基底之製造方法，其中該薄膜係由含鈹材料所構成。

(構成 11A)

如構成 1A 至構成 10A 中任一者之遮罩基底之製造方法，其中該薄膜係由基板側層積有由含鈹及氮材料所構成之下層及由含鈹及氧材料所構成之上層的多層膜。

(構成 12A)

一種轉印用遮罩，係使用如構成 1A 至構成 11A 中任一者之遮罩基底之製造方法所製造之遮罩基底，對該薄膜以乾蝕刻來形成轉印圖案所獲得。

依此第 2 發明，便可提供一種遮罩基底之製造方法，可抑制轉印用遮罩之黑缺陷的發生。另外，該等遮罩基底之製造方法中，關於遮罩基底之構成或從其遮罩基底所製造之轉印用遮罩之構成的事項、關於薄膜材料的事項、關於基板的事項、關於蝕刻氣體的事項則和該轉印用遮罩之製造方法的情況相同。

此第 2 發明相關之遮罩基底之製造方法包含有第 1 處理工序、第 2 處理工序、以及第 3 處理工序。以下，就該等各工序加以說明。

#### [第 1 處理工序]

第 1 處理工序係對遮罩基底所形成之薄膜表面，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度較 0.3ppb 要高，而 pH 為 8 以上之第 1 處理液來進行表面處理之工序。

第 1 處理液之範例，舉出有以去除附著於遮罩基底表面之異物(顆粒)，或混入於成為轉印圖案之薄膜等之異物(顆粒)為目的所使用之洗淨液。又，成為轉印圖案之薄膜在以和阻劑膜之密接性低的材料(特別是含 Si 材料)來形成的情況，為了防止於阻劑膜所形成之微細圖案之剝落或崩塌，舉出有用以將遮罩基底表面之表面能降低之表面處理液(例如六甲基二矽氮烷(HMDS))，或以其他有機矽系之表面處理劑來用以將遮罩基底表面烷矽化(alkylsilyl)之表面處理液。表面處理之

方法可使用一邊將第 1 潤洗液供給至旋轉的基板上一邊進行表面處理之旋轉方式、於蓄積有第 1 潤洗液之槽內將基板加以浸漬來進行表面處理之 Dip 方式等的任一方法。

所謂蝕刻阻礙因子物質係指會與乾蝕刻氣體所含有之氟(F)或氯(Cl)等反應而生成蝕刻阻礙物質之材料。

具體而言，蝕刻阻礙因子物質為例如鈣(Ca)、鎂(Mg)、鋁(Al)、或該等之化合物，只要是在第 1 處理液(鹼性溶液)中會成為離子而溶解之物質即可。

蝕刻阻礙因子物質為 Ca 或 Mg 的情況，在以氟系氣體或氯系氣體來對薄膜乾蝕刻之際，會生成氟化鈣(沸點：2500℃)、氟化鎂(沸點：2260℃)、氯化鈣(沸點 1600℃)、氯化鎂(沸點 1412℃)等之化合物，該等化合物會成為蝕刻阻礙物質。

第 1 處理液所含有之蝕刻阻礙因子物質的濃度係設定為較 0.3ppb(質量比)要高。

第 1 處理液為洗淨液的情況，洗淨液係含有界面活性劑。界面活性劑不可避免地會含有鈣( $\text{Ca}^{2+}$ )等之蝕刻阻礙因子物質，故第 1 處理液所含有之蝕刻阻礙因子物質之濃度會較 0.3ppb 要高。

第 1 處理液為 pH8 以上，較佳為 pH9 以上，更佳為 pH10 以上，並且為鹼性。

#### [第 2 處理工序]

在第 1 處理工序後，進行第 2 處理工序。第 2 處理工序係在遮罩基底所形成之薄膜表面，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度為 0.3ppb 以下，而 pH 為 8 以上之第 2 處理液

來進行表面處理之工序。

第 2 處理液較佳係未含有界面活性劑之洗淨液。第 2 處理液可使用例如將氨(NH<sub>3</sub>)溶解於 DI 水(去離子水)所調製之氨水溶液。

表面處理之方法可使用一邊將第 2 處理液供給至旋轉的基板上一邊進行表面處理之旋轉方式、於蓄積有第 2 處理液之槽內將基板加以浸漬來進行表面處理之 Dip 方式等的任一方法。

第 2 處理液所含有之蝕刻阻礙因子物質的濃度為 0.3ppb(質量比)以下，較佳為 0.1ppb 以下，更佳為 0.05ppb 以下。

第 2 處理液所含有之蝕刻阻礙因子物質的濃度超過 0.3ppb 的話，在製作遮罩時，其表面所發生之尺寸為 20~100nm 之微小黑缺陷的個數會變多，使得事實上缺陷修正變得困難。

第 2 處理液為 pH8 以上，較佳為 pH9 以上，更佳為 pH10 以上，並且為鹼性。

第 2 處理液較佳係具有較第 1 處理液要低的 pH。亦即，較佳地，將第 2 處理液之 pH 較第 1 處理液之 pH 要低，來預先將與第 3 處理液之 pH 的差變小。藉此，以第 2 處理液之處理後，縱使薄膜表面附近殘存有較多之離子狀態的蝕刻阻礙因子物質的情況，亦可抑制其殘存的蝕刻阻礙因子物質成為氫氧化物而析出。

[第 3 處理工序]

在第 2 處理工序後，進行第 3 處理工序。第 3 處理工序係在遮罩基底所形成之薄膜表面，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度為 0.3ppb 以下，而 pH 較 6 大但未達 8 之第 3 處理液來進行表面處理之工序。

第 3 處理液可使用例如 DI 水(去離子水)等之中性的純水。

表面處理之方法可使用一邊將第 3 處理液供給至旋轉的基板上一邊進行表面處理之旋轉方式、於蓄積有第 3 處理液之槽內將基板加以浸漬來進行表面處理之 Dip 方式等的任一方法

第 3 處理液所含有之蝕刻阻礙因子物質的濃度為 0.3ppb(質量比)以下，較佳為 0.1ppb 以下，更佳為 0.05ppb 以下。第 3 處理液所含有之蝕刻阻礙因子物質的濃度超過 0.3ppb 的話，在製作遮罩時，其表面所發生之尺寸為 20~100nm 之微小黑缺陷的個數會變多，使得事實上缺陷修正變得困難。

第 3 處理液的 pH 係較 6 大但未達 8，較佳係較 6.5 大但未達 7.5，且幾乎為中性。

第 3 處理液較佳係具有較第 2 處理液要低的 pH。

另外，第 1~第 3 處理液所含有之蝕刻阻礙因子物質的濃度，係指可藉由就供給至遮罩基底表面前的處理液以感應耦合電漿質譜分析法(ICP-MS: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy)來測定，而基於該分析方法所檢出之元素(除檢出界限以下之元素外)的合計濃度。

藉由上述第 1~第 3 處理工序進行遮罩基底之表面處理後，便可使用此遮罩基底來製作轉印用遮罩。具體而言，係於遮罩基底表面形成阻劑圖案，將阻劑圖案作為遮罩，進行使用氟系(CF<sub>4</sub>)氣體之乾蝕刻，來將反射防止層圖案化，之後，將反射防止層作為遮罩，進行使用氯系(Cl<sub>2</sub>)氣體之乾蝕刻，來將遮光層圖案化，最後去除阻劑圖案，便可製作轉印用遮罩。

如此般所獲得之轉印用遮罩較使用以往之遮罩基底所製作之轉印用遮罩，微小黑缺陷之數量會大幅地減少。其理由係關係到上述所說明之微小黑缺陷的發生原因。亦即，為了將遮罩基底表面以第 1 處理液(鹼性)→第 2 處理液(鹼性)→第 3 處理液(中性)依序進行洗淨，遮罩基底表面之 pH 變化會變得緩和，而被吸引至遮罩基底表面之鈣離子(Ca<sup>2+</sup>)會難以變成氫氧化鈣(Ca(OH)<sub>2</sub>)。其結果，遮罩基底表面便應難以附著會作為蝕刻阻礙因子物質之氫氧化鈣(Ca(OH)<sub>2</sub>)。

接著，就本發明轉印用遮罩之製造方法，使用實施例來加以說明。

#### (實施例 1)

本實施例所使用之遮罩基底，係準備對應半導體設計規則 DRAM 半間距 32nm 之 ArF 準分子雷射曝光用之複數片二元遮罩基底。此遮罩基底係在約 152mm×約 152mm 尺寸之合成石英玻璃基板上，形成實質上由鈮及氮所構成之 TaN 的遮光層(膜厚：42nm)及實質上由鈮及氧所構成之 TaO 的反射防止層(膜厚：9nm)之層積構造所構成之薄膜者。



顯影工序中所使用之顯影液係準備以下之顯影液。

顯影液 A：TMAH(鈣濃度 3.0ppb、pH10.0)

顯影液 B：膽鹼(鈣濃度 3.0ppb、pH10.0)

第 1 潤洗液係準備以下之潤洗液。

潤洗液 C：含氮之 DI 水(鈣濃度 0.3ppb、pH10.0)

潤洗液 D：含氮之 DI 水(鈣濃度 0.3ppb、pH9.0)

潤洗液 E：含氮之 DI 水(鈣濃度 0.1ppb、pH10.0)

潤洗液 F：含氮之 DI 水(鈣濃度 0.1ppb、pH9.0)

第 2 潤洗液係準備以下之潤洗液。

潤洗液 G：DI 水(鈣濃度 0.3ppb、pH7.0)

潤洗液 H：DI 水(鈣濃度 0.1ppb、pH7.0)

首先，於遮罩基底表面以旋轉塗布法塗布正型電子束描繪曝光用化學增幅型阻劑(PRL009：FUJIFILM Electronic Materials 公司製)後，進行預烘烤，而形成阻劑膜(準備工序)。

接著，對阻劑膜使用電子束描繪裝置來進行所欲轉印圖案之曝光處理(曝光工序)。另外，進行電子束描繪後之圖案係使用雙重圖案化技術，來使用於將 DRAM 半間距(hp)32nm 世代的微細圖案分割為 2 個較稀鬆之轉印圖案中的其中一邊。

接著，在蓄積有該顯影液 A 或顯影液 B 之液槽內，藉由將形成有阻劑膜之遮罩基底加以浸漬，來進行阻劑膜之顯影處理(顯影工序)。

接著，使用該潤洗液 C~F 之任一者，來進行顯影處理後之遮罩基底的潤洗處理。另外，遮罩基底之潤洗處理係藉由

旋轉方式加以進行(第 1 潤洗工序)。

接著，使用潤洗液 G 或潤洗液 H，進行第 1 潤洗工序後之遮罩基底的潤洗處理。另外，遮罩基底的潤洗處理係藉由旋轉方式加以進行(第 2 潤洗工序)。

接著，將經由上述各處理所形成之阻劑圖案(轉印圖案)作為遮罩，進行使用氟系( $\text{CF}_4$ )氣體之乾蝕刻，來將反射防止層圖案化，而形成反射防止層圖案。之後，進行使用氯系( $\text{Cl}_2$ )氣體之乾蝕刻，將反射防止層圖案作為遮罩來將遮光層圖案化，而形成遮光層圖案。最後，去除阻劑圖案，來製作轉印用遮罩。

就所獲得之轉印用遮罩，使用遮罩缺陷檢查裝置(KLA-Tencor 公司製)於轉印圖案形成區域內( $132\text{mm}\times 104\text{mm}$ )進行缺陷檢查，得到 100nm 以下之微小黑缺陷的個數為 50 個以下，缺陷修正負擔較少的良好結果。

#### (實施例 2)

實施例 2 中，遮罩基底係使用用以製作被使用於 EUV 微影之反射型遮罩的反射型遮罩基底，該 EUV 微影係使用極短紫外(Extreme UltraViolet, EUV 波長約 13nm)光。實施例 2 除使用反射型遮罩基底以外，係與實施例 1 相同來製作反射型遮罩。

此反射型遮罩基底的基板係使用在  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  之低膨脹玻璃基板上，形成有用以將 EUV 光以高反射率反射之多層反射層(將 Si 及 Mo 交互層積 40 週期左右，最後層積 Si 之 Mo/Si 多層反射膜)與具有蝕刻成為轉印圖案之吸收體膜之際會發

揮蝕刻停止功能的保護層(Ru 膜)的基板。基板上形成有作為成為轉印圖案之薄膜的吸收體膜。此吸收體膜係層積有使用對 EUV 光的吸收性高之材料的吸收體層與使用對檢查光的反射率低之材料的反射防止層之 2 層構造。吸收體層係可以離子主體之乾蝕刻的實質上由鈿及硼及氮所構成之 TaBN 膜。反射防止層係可以離子主體之乾蝕刻的實質上由鈿及硼及氧所構成之 TaBO 膜。

首先，於反射型遮罩基底表面藉由旋轉塗布法塗布正型化學增幅型阻劑(PRL009：FUJIFILM Electronic Materials 公司製)後，進行預烘烤，來形成阻劑膜(準備工序)。

接著，對阻劑膜使用電子束描繪裝置來進行所欲轉印圖案(DRAM 半間距(hp)32nm 世代的微細圖案)之曝光處理(曝光工序)。

接著，在蓄積有該顯影液 A 或顯影液 B 之液槽內，藉由將形成有阻劑膜之反射型遮罩基底加以浸漬，來進行阻劑膜之顯影處理(顯影工序)。

接著，使用該潤洗液 C~F 之任一者，來進行顯影處理後之反射型遮罩基底的潤洗處理。另外，反射型遮罩基底之潤洗處理係藉由旋轉方式加以進行(第 1 潤洗工序)。

接著，使用潤洗液 G 或潤洗液 H，進行第 1 潤洗工序後之反射型遮罩基底的潤洗處理。另外，反射型遮罩基底的潤洗處理係藉由旋轉方式加以進行(第 2 潤洗工序)。

接著，將以顯影處理所形成之阻劑圖案(轉印圖案)作為遮罩，進行使用氟系(CF<sub>4</sub>)氣體之乾蝕刻，來將反射防止層圖

案化，而形成反射防止層圖案。之後，進行使用氯系( $\text{Cl}_2$ )氣體之乾蝕刻，將反射防止層圖案作為遮罩來將吸收體層圖案化，而形成吸收體層圖案。最後，去除阻劑圖案，來製作轉印用遮罩(反射型遮罩)。

就所獲得之轉印用遮罩(反射型遮罩)，使用遮罩缺陷檢查裝置(KLA-Tencor 公司製)於轉印圖案形成區域內(132mm×104mm)進行缺陷檢查，得到 100nm 以下之微小黑缺陷的個數為 50 個以下，缺陷修正負擔較少的良好結果。

接著，就第 2 發明相關之遮罩基底之製造方法，使用實施例來加以說明。

### (實施例 3)

此實施例 3 所使用之遮罩基底，係準備對應半導體設計規則 DRAM 半間距 32nm 之 ArF 準分子雷射曝光用之複數片二元遮罩基底。此遮罩基底係在約 152mm×約 152mm 尺寸之合成石英玻璃基板上，形成實質上由鈮及氮所構成之 TaN 的遮光層(膜厚：42nm)及實質上由鈮及氧所構成之 TaO 的反射防止層(膜厚：9nm)之層積構造所構成之薄膜者。

第 1 處理液係準備以下之洗淨液。

洗淨液 A2: 含界面活性劑洗淨液(鈣濃度 1.0ppb、pH10.0)

洗淨液 B2: 含界面活性劑洗淨液(鈣濃度 0.5ppb、pH10.0)

第 2 處理液係準備以下之潤洗液。

潤洗液 C2: DI 水+氨(鈣濃度 0.3ppb、pH10.0)

潤洗液 D2: DI 水+氨(鈣濃度 0.3ppb、pH9.0)

潤洗液 E2: DI 水+氨(鈣濃度 0.1ppb、pH10.0)

潤洗液 F2：DI 水+氨(鈣濃度 0.1ppb、pH9.0)

第 3 處理液係準備以下之潤洗液。

潤洗液 G2：DI 水(鈣濃度 0.3ppb、pH7.0)

潤洗液 H2：DI 水(鈣濃度 0.1ppb、pH7.0)

首先，使用洗淨液 A2 或洗淨液 B2，進行上述遮罩基底之洗淨。另外，遮罩基底之洗淨係藉由旋轉洗淨來進行(第 1 處理工序)。

接著，使用潤洗液 C2~F2 之任一者，進行上述遮罩基底之潤洗洗淨。另外，遮罩基底之洗淨係藉由旋轉洗淨來進行(第 2 處理工序)。

最後，使用潤洗液 G2 或潤洗液 H2，進行上述遮罩基底之純水潤洗洗淨。另外，遮罩基底之洗淨係藉由旋轉洗淨來進行(第 3 處理工序)。

於進行洗淨處理後之遮罩基底表面，藉由旋轉塗布法塗布正型化學增幅型阻劑(PRL009：FUJIFILM Electronic Materials 公司製)後，進行預烘烤，來形成阻劑膜。接著，對阻劑膜進行描繪・顯影・潤洗，於遮罩基底表面形成阻劑圖案。接著，將阻劑圖案作為遮罩，進行使用氟系(CF<sub>4</sub>)氣體之乾蝕刻，來將反射防止層圖案化，而形成反射防止層圖案。之後，進行使用氯系(Cl<sub>2</sub>)氣體之乾蝕刻，將反射防止層圖案作為遮罩，來將遮光層圖案化，而形成遮光層圖案。最後去除阻劑圖案，來製作轉印用遮罩。

就所獲得之轉印用遮罩，使用遮罩缺陷檢查裝置(KLA-Tencor 公司製)於轉印圖案形成區域內(132mm×104mm)

進行缺陷檢查，得到 100nm 以下之微小黑缺陷的個數為 50 個以下，缺陷修正負擔較少的良好結果。

#### (實施例 4)

實施例 4 的遮罩基底係使用用以製作被使用於 EUV 微影之反射型遮罩的反射型遮罩基底，該 EUV 微影係使用極短紫外(Extreme UltraViolet: EUV 波長約 13nm)光。實施例 4 除使用反射型遮罩基底以外，係與實施例 3 相同來製作遮罩。

此反射型遮罩基底的基板係使用在  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  之低膨脹玻璃基板上，形成有用以將 EUV 光以高反射率反射之多層反射層(將 Si 及 Mo 交互層積 40 週期左右，最後層積 Si 之 Mo/Si 多層反射膜)與具有蝕刻成為轉印圖案之吸收體膜之際會發揮蝕刻停止功能的保護層(Ru 膜)的基板。基板上形成有作為成為轉印圖案之薄膜的吸收體膜。此吸收體膜係層積有使用對 EUV 光的吸收性高之材料的吸收體層與使用對檢查光的反射率低之材料的反射防止層之 2 層構造。吸收體層係可以離子主體之乾蝕刻的實質上由鈿及硼及氮所構成之 TaBN 膜。反射防止層係可以離子主體之乾蝕刻的實質上由鈿及硼及氧所構成之 TaBO 膜。

首先，使用洗淨液 A2 或洗淨液 B2，進行上述反射型遮罩基底之洗淨。另外，反射型遮罩基底之洗淨係藉由旋轉洗淨來進行(第 1 處理工序)。

接著，使用潤洗液 C2~F2 之任一者，進行反射型遮罩基底之潤洗洗淨。另外，反射型遮罩基底之洗淨係藉由旋轉洗淨來進行(第 2 處理工序)。

最後，使用潤洗液 G2 或潤洗液 H2，進行反射型遮罩基底之純水潤洗洗淨。另外，反射型遮罩基底之洗淨係藉由旋轉洗淨來進行(第 3 處理工序)。

於進行洗淨處理後之反射型遮罩基底表面，藉由旋轉塗布法塗布正型化學增幅型阻劑(PRL009: FUJIFILM Electronic Materials 公司製)後，進行預烘烤，來形成阻劑膜。接著，對阻劑膜進行描繪・顯影・潤洗，於反射型遮罩基底表面形成阻劑圖案。接著，將阻劑圖案作為遮罩，進行使用氟系(CF<sub>4</sub>)氣體之乾蝕刻，來將反射防止層圖案化，而形成反射防止層圖案。之後，進行使用氯系(Cl<sub>2</sub>)氣體之乾蝕刻，將反射防止層圖案作為遮罩，來將吸收體層圖案化，而形成層積吸收體層圖案及反射防止層圖案所構成之吸收體膜圖案。最後去除阻劑圖案，來製作轉印用遮罩(反射型遮罩)。

就所獲得之轉印用遮罩(反射型遮罩)，使用遮罩缺陷檢查裝置(KLA-Tencor 公司製)於轉印圖案形成區域內(132mm×104mm)進行缺陷檢查，得到 100nm 以下之微小黑缺陷的個數為 50 個以下，缺陷修正負擔較少的良好結果。

#### 【圖式簡單說明】

圖 1 係以掃描型穿透式電子顯微鏡於亮視野來觀察微小黑缺陷之剖面照片。

圖 2 係用以說明微小黑缺陷之發生機制的前半(a)~(c)之圖。

圖 3 係用以說明微小黑缺陷之發生機制的後半(d)~(e)之圖。

圖 4 係於鈿系遮罩基底表面附著有蝕刻阻礙因子物質機制的說明圖。

圖 5 係於鉻系遮罩基底表面附著有蝕刻阻礙因子物質機制的說明圖。

圖 6 係以掃描型穿透式電子顯微鏡於暗視野來觀察鈿系遮罩基底表面所形成之蝕刻阻礙因子物質的剖面照片。

圖 7 係轉印用遮罩之製造方法的流程圖。

**【主要元件符號說明】**

無



七、申請專利範圍：

1. 一種轉印用遮罩之製造方法，係於基板上具備形成有轉印圖案之薄膜的轉印用遮罩之製造方法，其特徵在於：  
該薄膜係由可乾蝕刻之材料所構成；  
具備有：  
準備工序，係準備已於該薄膜上形成有阻劑膜之遮罩基底；  
曝光工序，係將轉印圖案曝光處理於該阻劑膜；  
顯影工序，係對該曝光處理後之阻劑膜，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度較 0.3ppb 要高，而 pH 為 8 以上之顯影液來進行顯影處理；  
第 1 潤洗工序，係對該顯影處理後之遮罩基底，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度為 0.3ppb 以下，而 pH 為 8 以上之第 1 潤洗液來進行處理；以及  
第 2 潤洗工序，係在該第 1 潤洗工序後，使用蝕刻阻礙因子物質之濃度為 0.3ppb 以下，而 pH 較 6 大但未達 8 之第 2 潤洗液來進行處理。
2. 如申請專利範圍第 1 項之轉印用遮罩之製造方法，其中該第 1 潤洗液之 pH 係較該顯影液之 pH 要低。
3. 如申請專利範圍第 1 項之轉印用遮罩之製造方法，其中該第 1 潤洗液係將去離子水 pH 調整後者。
4. 如申請專利範圍第 1 項之轉印用遮罩之製造方法，其中該第 2 潤洗液為去離子水。

5. 如申請專利範圍第 1 項之轉印用遮罩之製造方法，其中該蝕刻阻礙因子物質係會與其他物質鍵結而會成為在進行該乾蝕刻時對蝕刻氣體具有耐性之蝕刻阻礙物質之物質。
6. 如申請專利範圍第 1 項之轉印用遮罩之製造方法，其中該蝕刻阻礙因子物質係選自鈣、鎂及鋁之至少 1 種以上的物質。
7. 如申請專利範圍第 1 項之轉印用遮罩之製造方法，其中存在於該顯影液中之蝕刻阻礙因子物質係以離子化狀態存在於液中。
8. 如申請專利範圍第 1 項之轉印用遮罩之製造方法，其中該薄膜係以使用氟系氣體或實質上未含氧之氟系氣體中的至少一邊的蝕刻氣體來乾蝕刻之可蝕刻材料。
9. 如申請專利範圍第 1 項之轉印用遮罩之製造方法，其中該薄膜係由含鈹材料所構成。
10. 如申請專利範圍第 1 項之轉印用遮罩之製造方法，其中該薄膜係由基板側層積有由含鈹及氮材料所構成之下層及由含鈹及氧材料所構成之上層的多層膜。
11. 如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之轉印用遮罩之製造方法，其進一步具有蝕刻工序，係對該第 2 潤洗工序後之遮罩基底的該薄膜進行乾蝕刻而形成轉印圖案。

12. 如申請專利範圍第 11 項之轉印用遮罩之製造方法，其中該蝕刻工序係使用氟系氣體或實質上未含氧之氟系氣體中的至少一邊的蝕刻氣體來進行乾蝕刻。

八、圖式：

圖 1

BF-STEM像



200kV x500k TE

60.0nm

圖 2

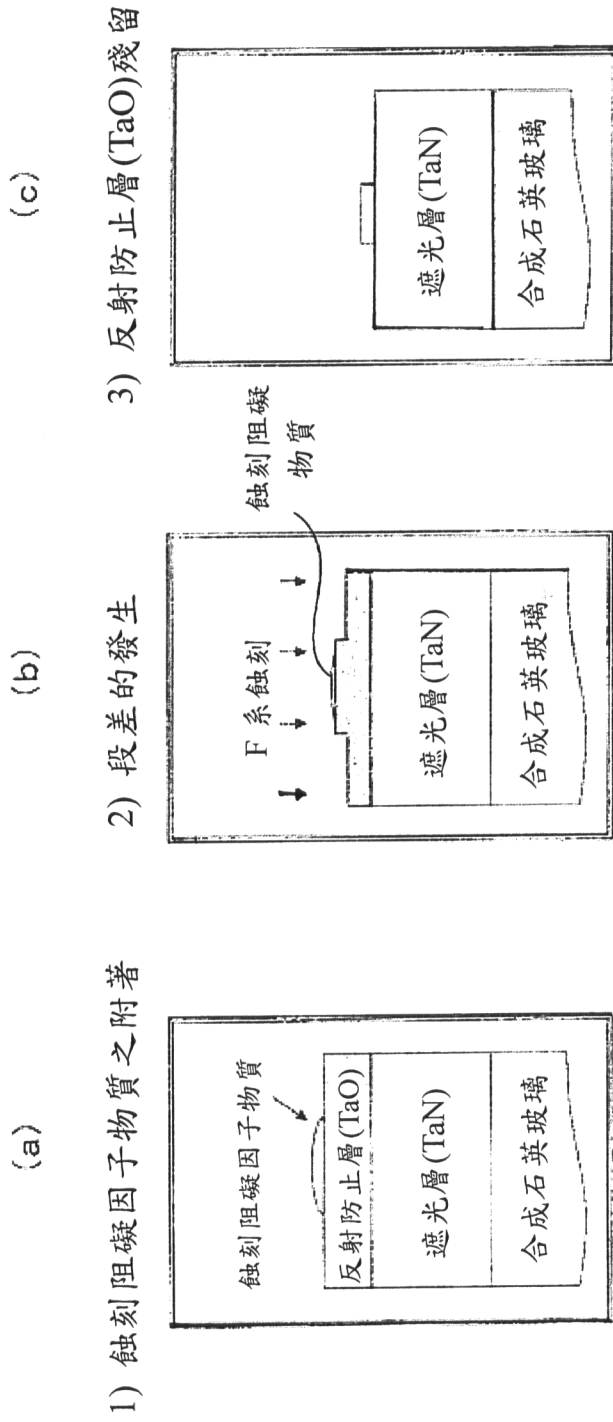
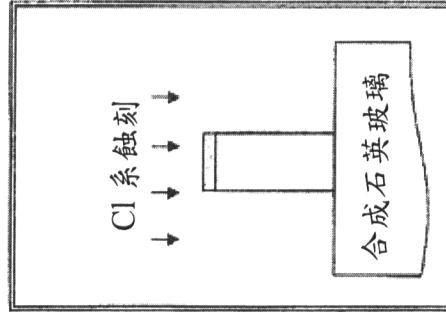


圖 3

(d)

4) 微小黑缺陷之核形成



(e)

5) 微小黑缺陷之形成

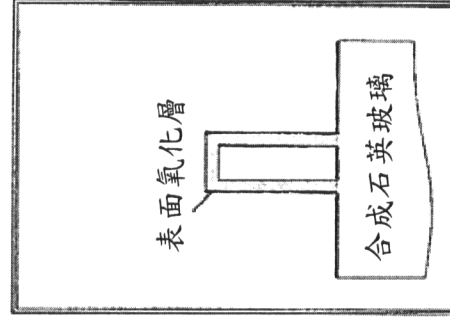


圖 4

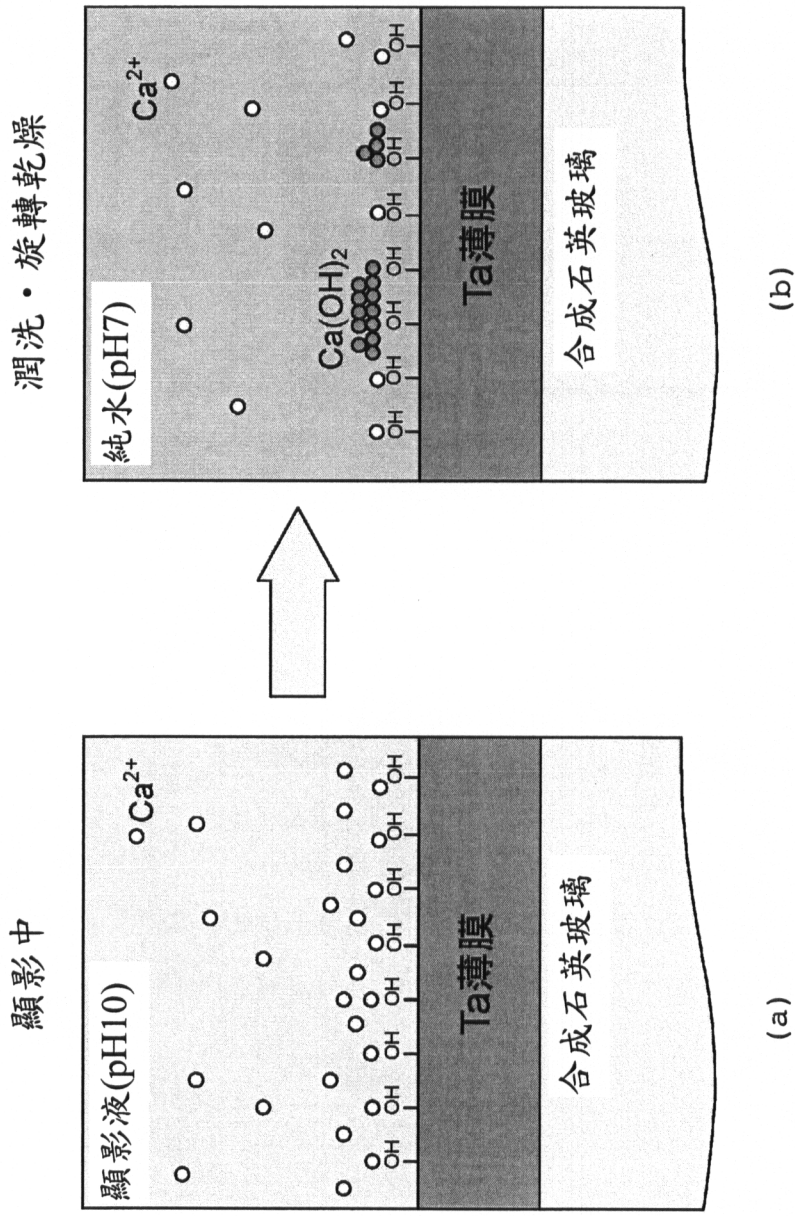
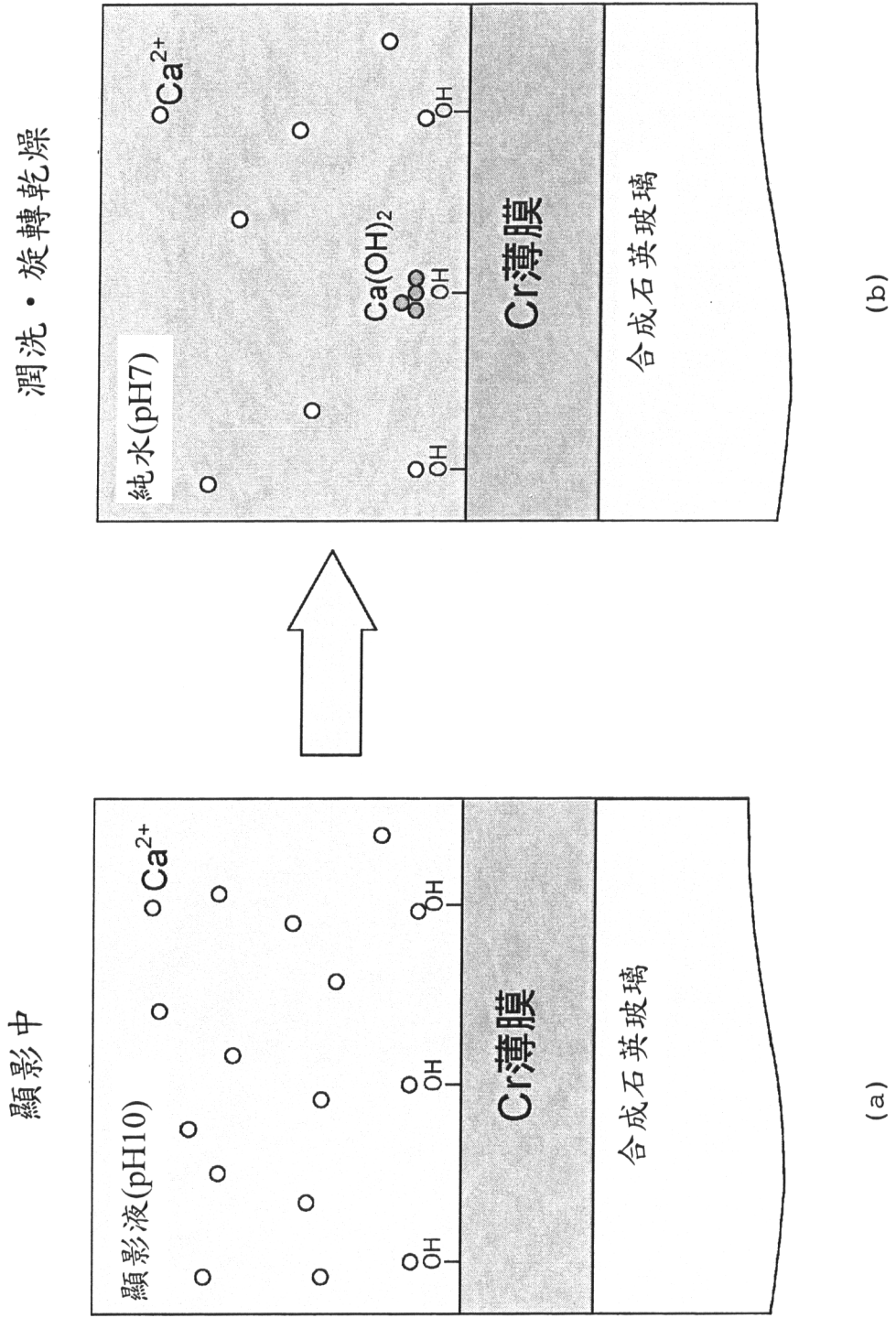


圖 5



(a)

(b)



圖 6

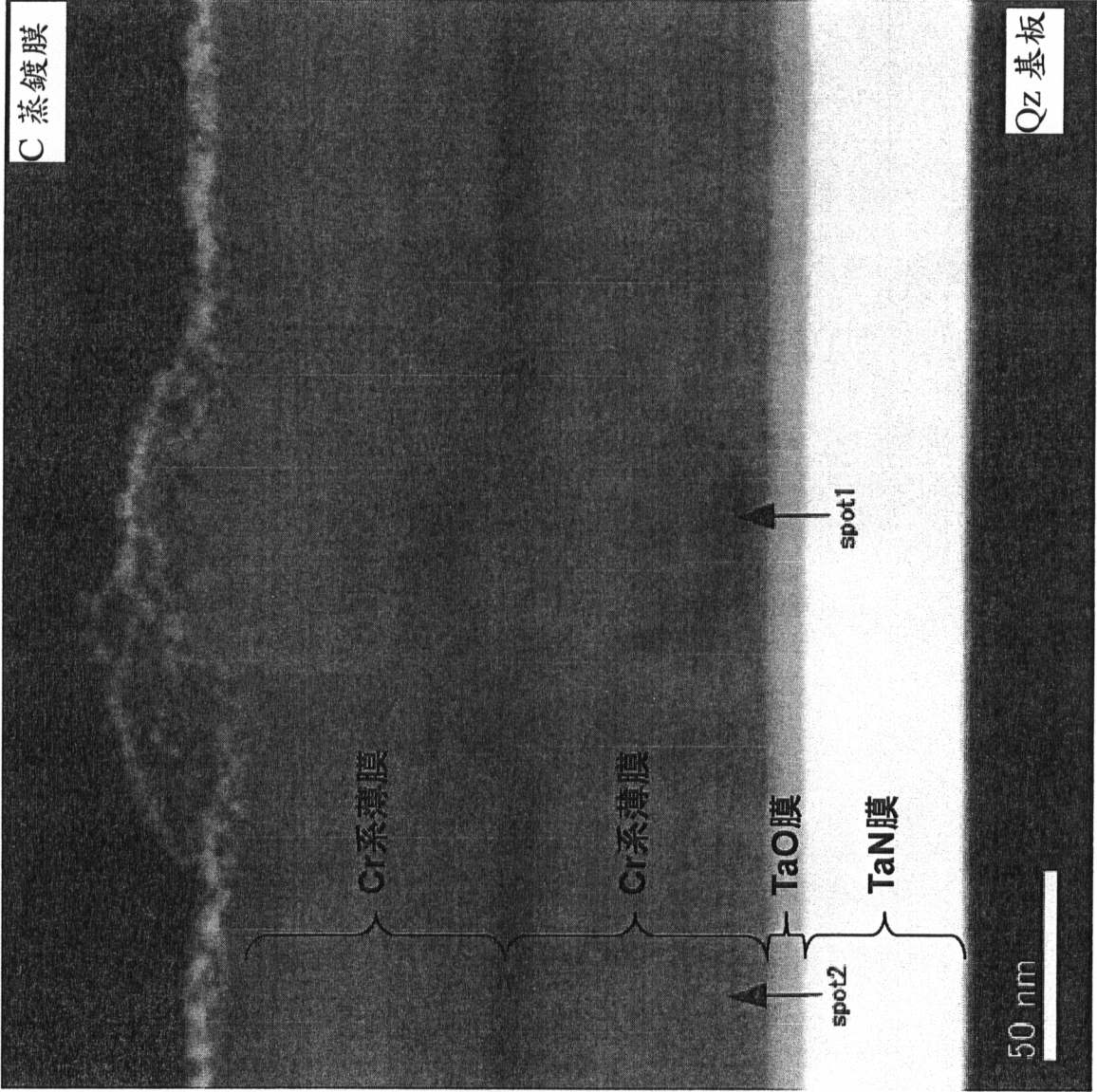


圖 7

