



투광성 기관 상의 위상 시프트막은, ArF 엑시머 레이저광을 투과율 10% 이상으로 투과시키고, 150도 이상 200도 이하의 위상차를 발생시키는 기능을 가지며, 투광성 기관측으로부터 저투과층과 고투과층이 이 순서로 교대로 6층 이상 적층된 구조를 포함하고, 저투과층은, 규소 및 질소를 함유하며, 질소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되고, 고투과층은, 규소 및 산소를 함유하며, 산소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료 또는 규소, 질소 및 산소를 함유하고, 질소의 함유량이 10 원자% 이상 또한 산소의 함유량이 30 원자% 이상인 재료로 형성되고, 저투과층의 두께는 고투과층의 두께보다도 두꺼우며, 고투과층은 두께가 4nm 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크로 했다.

(52) CPC특허분류

*G03F 7/70025* (2013.01)

*G03F 7/70958* (2013.01)

*H01L 21/3065* (2013.01)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

투광성 기관 상에, 위상 시프트막을 구비한 마스크 블랭크로서,

상기 위상 시프트막은, ArF 엑시머 레이저의 노광광을 10% 이상의 투과율로 투과시키는 기능과, 상기 위상 시프트막을 투과한 상기 노광광에 대하여 상기 위상 시프트막의 두께와 같은 거리만큼 공기 중을 통과한 상기 노광광과의 사이에서 150도 이상 200도 이하의 위상차를 발생시키는 기능을 가지며,

상기 위상 시프트막은, 투광성 기관측으로부터 저투과층과 고투과층이 이 순서로 교대로 6층 이상 적층된 구조를 포함하고,

상기 저투과층은, 규소 및 질소를 함유하며, 질소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고,

상기 고투과층은, 규소 및 산소를 함유하며, 산소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고,

상기 저투과층의 두께는, 상기 고투과층의 두께보다도 두꺼우며,

상기 고투과층은, 두께가 4nm 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 저투과층은, 규소 및 질소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀(貴)가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소로 이루어지는 재료로 형성되어 있고,

상기 고투과층은, 규소 및 산소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 산소로 이루어지는 재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 저투과층은, 규소 및 질소로 이루어지는 재료로 형성되어 있고, 상기 고투과층은, 규소 및 산소로 이루어지는 재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저투과층은, 상기 노광광의 파장에 있어서의 굴절률  $n$ 이 2.0 이상이고, 또한 상기 노광광의 파장에 있어서의 소쇠 계수  $k$ 가 0.2 이상이며,

상기 고투과층은, 상기 노광광의 파장에 있어서의 굴절률  $n$ 이 2.0 미만이고, 또한 상기 노광광의 파장에 있어서의 소쇠 계수  $k$ 가 0.1 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

#### 청구항 5

투광성 기관 상에, 위상 시프트막을 구비한 마스크 블랭크로서,

상기 위상 시프트막은, ArF 엑시머 레이저의 노광광을 10% 이상의 투과율로 투과시키는 기능과, 상기 위상 시프트막을 투과한 상기 노광광에 대하여 상기 위상 시프트막의 두께와 같은 거리만큼 공기 중을 통과한 상기 노광광과의 사이에서 150도 이상 200도 이하의 위상차를 발생시키는 기능을 가지며,

상기 위상 시프트막은, 투광성 기관측으로부터 저투과층과 고투과층이 이 순서로 교대로 6층 이상 적층된 구조를 포함하고,

상기 저투과층은, 규소 및 질소를 함유하며, 질소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고,

상기 고투과층은, 규소, 질소 및 산소를 함유하며, 질소의 함유량이 10 원자% 이상 또한 산소의 함유량이 30 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고,

상기 저투과층의 두께는, 상기 고투과층의 두께보다도 두꺼우며,

상기 고투과층은, 두께가 4nm 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 저투과층은, 규소 및 질소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소로 이루어지는 재료로 형성되어 있고,

상기 고투과층은, 규소, 질소 및 산소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소와 산소로 이루어지는 재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

#### 청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 저투과층은, 규소 및 질소로 이루어지는 재료로 형성되어 있고, 상기 고투과층은, 규소, 질소 및 산소로 이루어지는 재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

#### 청구항 8

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저투과층은, 상기 노광광의 파장에 있어서의 굴절률  $n$ 이 2.0 이상이고, 또한 상기 노광광의 파장에 있어서의 소쇠 계수  $k$ 가 0.2 이상이며,

상기 고투과층은, 상기 노광광의 파장에 있어서의 굴절률  $n$ 이 2.0 미만이고, 또한 상기 노광광의 파장에 있어서의 소쇠 계수  $k$ 가 0.15 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저투과층은, 두께가 20nm 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

#### 청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 위상 시프트막은, 상기 투광성 기관으로부터 가장 떨어진 위치에, 규소, 질소 및 산소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소와 산소로 이루어지는 재료로 형성된 최상층을 구비하는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

#### 청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 위상 시프트막 상에, 차광막을 구비하는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

#### 청구항 12

투광성 기관 상에, 전사 패턴을 갖는 위상 시프트막을 구비한 위상 시프트 마스크로서,

상기 위상 시프트막은, ArF 엑시머 레이저의 노광광을 10% 이상의 투과율로 투과시키는 기능과, 상기 위상 시프트막을 투과한 상기 노광광에 대하여 상기 위상 시프트막의 두께와 같은 거리만큼 공기 중을 통과한 상기 노

광광파의 사이에서 150도 이상 200도 이하의 위상차를 발생시키는 기능을 가지며,  
 상기 위상 시프트막은, 투광성 기관측으로부터 저투과층과 고투과층이 이 순서로 교대로 6층 이상 적층된 구조를 포함하고,  
 상기 저투과층은, 규소 및 질소를 함유하며, 질소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고,  
 상기 고투과층은, 규소 및 산소를 함유하며, 산소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고,  
 상기 저투과층의 두께는, 상기 고투과층의 두께보다도 두꺼우며,  
 상기 고투과층은, 두께가 4nm 이하인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서,  
 상기 저투과층은, 규소 및 질소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소로 이루어지는 재료로 형성되어 있고,  
 상기 고투과층은, 규소 및 산소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 산소로 이루어지는 재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 14**

제 12 항에 있어서,  
 상기 저투과층은, 규소 및 질소로 이루어지는 재료로 형성되어 있고, 상기 고투과층은, 규소 및 산소로 이루어지는 재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 15**

제 12 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,  
 상기 저투과층은, 상기 노광광의 파장에 있어서의 굴절률  $n$ 이 2.0 이상이고, 또한 상기 노광광의 파장에 있어서의 소쇠 계수  $k$ 가 0.2 이상이며,  
 상기 고투과층은, 상기 노광광의 파장에 있어서의 굴절률  $n$ 이 2.0 미만이고, 또한 상기 노광광의 파장에 있어서의 소쇠 계수  $k$ 가 0.1 이하인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 16**

투광성 기관 상에, 전사 패턴을 갖는 위상 시프트막을 구비한 위상 시프트 마스크로서,  
 상기 위상 시프트막은, ArF 엑시머 레이저의 노광광을 10% 이상의 투과율로 투과시키는 기능과, 상기 위상 시프트막을 투과한 상기 노광광에 대하여 상기 위상 시프트막의 두께와 같은 거리만큼 공기 중을 통과한 상기 노광광과의 사이에서 150도 이상 200도 이하의 위상차를 발생시키는 기능을 가지며,  
 상기 위상 시프트막은, 투광성 기관측으로부터 저투과층과 고투과층이 이 순서로 교대로 6층 이상 적층된 구조를 포함하고,  
 상기 저투과층은, 규소 및 질소를 함유하며, 질소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고,  
 상기 고투과층은, 규소, 질소 및 산소를 함유하며, 질소의 함유량이 10 원자% 이상 또한 산소의 함유량이 30 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고,  
 상기 저투과층의 두께는, 상기 고투과층의 두께보다도 두꺼우며,  
 상기 고투과층은, 두께가 4nm 이하인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서,  
 상기 저투과층은, 규소 및 질소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀가스로부터 선택되는

1 이상의 원소와 규소와 질소로 이루어지는 재료로 형성되어 있고,

상기 고투과층은, 규소, 질소 및 산소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소와 산소로 이루어지는 재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 18**

제 16 항에 있어서,

상기 저투과층은, 규소 및 질소로 이루어지는 재료로 형성되어 있고, 상기 고투과층은, 규소, 질소 및 산소로 이루어지는 재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 19**

제 16 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저투과층은, 상기 노광광의 파장에 있어서의 굴절률  $n$ 이 2.0 이상이고, 또한 상기 노광광의 파장에 있어서의 소쇠 계수  $k$ 가 0.2 이상이며,

상기 고투과층은, 상기 노광광의 파장에 있어서의 굴절률  $n$ 이 2.0 미만이고, 또한 상기 노광광의 파장에 있어서의 소쇠 계수  $k$ 가 0.15 이하인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 20**

제 12 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 저투과층은, 두께가 20nm 이하인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 21**

제 12 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 위상 시프트막은, 상기 투광성 기관으로부터 가장 떨어진 위치에, 규소, 질소 및 산소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소와 산소로 이루어지는 재료로 형성된 최상층을 구비하는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.

**청구항 22**

제 12 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

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

**청구항 23**

제 11 항에 기재된 마스크 블랭크를 이용한 위상 시프트 마스크의 제조 방법으로서,

드라이 에칭에 의해 상기 차광막에 전사 패턴을 형성하는 공정과,

상기 전사 패턴을 갖는 차광막을 마스크로 하는 드라이 에칭에 의해 상기 위상 시프트막에 전사 패턴을 형성하는 공정과,

차광대를 포함하는 패턴을 갖는 레지스트막을 마스크로 하는 드라이 에칭에 의해 상기 차광막에 차광대를 포함하는 패턴을 형성하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크의 제조 방법.

**청구항 24**

제 22 항에 기재된 위상 시프트 마스크를 이용하여, 반도체 기관 상의 레지스트막에 전사 패턴을 노광 전사하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 반도체 디바이스의 제조 방법.

**청구항 25**

제 23 항에 기재된 위상 시프트 마스크의 제조 방법에 의해 제조된 위상 시프트 마스크를 이용하여, 반도체 기

판 상의 레지스트막에 전사 패턴을 노광 전사하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 반도체 디바이스의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 마스크 블랭크, 그 마스크 블랭크를 이용하여 제조된 위상 시프트 마스크 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 또, 본 발명은, 상기의 위상 시프트 마스크를 이용한 반도체 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 반도체 디바이스의 제조 공정에서는, 포토리소그래피법을 이용하여 미세 패턴의 형성이 행하여지고 있다. 또, 이 미세 패턴의 형성에는 통상 몇 장의 전사용 마스크가 사용된다. 반도체 디바이스의 패턴을 미세화하는 데에 있어서는, 전사용 마스크에 형성되는 마스크 패턴의 미세화에 더하여, 포토리소그래피에서 사용되는 노광 광원의 파장의 단파장화가 필요해진다. 근래, 반도체 장치를 제조할 때의 노광 광원에 ArF 엑시머 레이저(파장 193nm)가 적용되는 경우가 늘어나고 있다.

[0003] 전사용 마스크의 일종으로, 하프톤형 위상 시프트 마스크가 있다. 하프톤형 위상 시프트 마스크는, 노광광을 투과시키는 투광부와, 노광광을 감광하여 투과시키는(하프톤 위상 시프트막의) 위상 시프트부를 갖고, 투광부와 위상 시프트부에서 투과하는 노광광의 위상을 대략 반전(대략 180도의 위상차)시킨다. 이 위상차에 의해, 투광부와 위상 시프트부의 경계의 광학상(像)의 콘트라스트가 높아지므로, 하프톤형 위상 시프트 마스크는, 해상도가 높은 전사용 마스크가 된다.

[0004] 하프톤형 위상 시프트 마스크는, 하프톤 위상 시프트막의 노광광에 대한 투과율이 높을수록 전사상(轉寫像)의 콘트라스트가 높아지는 경향에 있다. 이 때문에, 특히 높은 해상도가 요구되는 경우를 중심으로, 이른바, 고투과율 하프톤형 위상 시프트 마스크가 이용된다.

[0005] 하프톤형 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막에는, 몰리브덴 실리사이드(MoSi)계의 재료가 널리 이용된다. 그러나, MoSi계 막은, ArF 엑시머 레이저의 노광광에 대한 내성(이른바 ArF 내광성)이 낮다는 것이 근래 관명되어 있다.

[0006] 하프톤형 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막으로서, 규소와 질소로 이루어지는 SiN계의 재료도 알려져 있으며, 예를 들면 특허문헌 1에 개시되어 있다.

[0007] 또, 원하는 광학 특성을 얻는 방법으로서, Si 산화물층과 Si 질화물층의 주기 다층막으로 이루어지는 위상 시프트막을 이용한 하프톤형 위상 시프트 마스크가 특허문헌 2에 개시되어 있다. 거기에는, F<sub>2</sub> 엑시머 레이저광인 157nm의 파장의 광에 대하여, 투과율이 5%이고 소정의 위상차가 얻어지는 것이 기재되어 있다.

[0008] SiN계의 재료는 높은 ArF 내광성을 가지므로, 위상 시프트막으로서 SiN계 막을 이용한 고투과율 하프톤형 위상 시프트 마스크가 주목을 받고 있다.

[0009] 또, 전사용 마스크에는, 그 전사용 마스크를 이용하여 반도체 기판(웨이퍼) 상의 레지스트막에 패턴 전사를 행하였을 때, 전사 결함을 일으키지 않는 것이 요구된다. 특히, 높은 해상도가 요구되는 하프톤형 위상 시프트 마스크에서는, 전사용 마스크 상의 미세한 결함도 전사되어 문제가 된다. 이 때문에, 높은 정밀도의 마스크 결함 수정이 중요해진다.

[0010] 이와 같은 점에서, 하프톤형 위상 시프트 마스크의 마스크 결함 수정 기술로서, 위상 시프트막의 흑(黑)결함 부분에 대하여, 이불화크세논(XeF<sub>2</sub>) 가스를 공급하면서, 그 부분에 전자선을 조사함으로써 그 흑결함 부분을 휘발성의 불화물로 변화시켜 에칭 제거하는 결함 수정 기술(이하, 이와 같은 전자선 등의 하전(荷電) 입자를 조사하여 행하는 결함 수정을 단지 EB 결함 수정이라고 한다.)이 이용된다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0011] (특허문헌 0001) 일본국 특허 제3115185호 공보  
(특허문헌 0002) 일본국 특표 2002-535702호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0012] 질화 규소 재료로 이루어지는 단층의 위상 시프트막을 이용하는 경우, ArF 엑시머 레이저의 노광광(ArF 노광광)에 대한 투과율에 대하여 제약이 있어, 투과율을 18%보다 높이는 것은 재료의 광학 특성상 어렵다.
- [0013] 질화 규소에 산소를 도입하면, 투과율을 높게 할 수 있다. 그러나, 산화 질화 규소 재료로 이루어지는 단층의 위상 시프트막을 이용하면, 드라이 에칭에 의한 위상 시프트막의 패터닝 시에, 산화 규소를 주성분으로 하는 재료로 형성된 투광성 기관과의 에칭 선택성이 작아진다는 문제가 있다. 또, 흑결함에 대하여 EB 결함 수정을 행하였을 때, 투광성 기관에 대한 충분한 수정 레이트비(比)를 확보하는 것이 곤란하다는 문제가 있다.
- [0014] 상술의 문제점을 해결하는 방법으로는, 예를 들면, 위상 시프트막을, 투광성 기관측으로부터 순서대로 배치된 질화 규소층(저투과층)과 산화 규소층(고투과층)으로 이루어지는 2층 구조로 하는 방법이 생각된다. 특허문헌 1에는, 투광성 기관측으로부터 순서대로 배치된 질화 규소층과 산화 규소층으로 이루어지는 2층 구조의 위상 시프트막을 구비하는 하프톤형 위상 시프트 마스크가 개시되어 있다.
- [0015] 위상 시프트막을 질화 규소층(저투과층)과 산화 규소층(고투과층)으로 이루어지는 2층 구조로 함으로써, ArF 노광광에 대한 굴절률, 소외 계수 및 막두께의 설정 자유도가 늘어나, 그 2층 구조의 위상 시프트막을 ArF 노광광에 대하여 원하는 투과율과 위상차를 갖는 것으로 할 수 있다. 여기에서, 질화 규소로 이루어지는 막과 산화 규소로 이루어지는 막은 모두 ArF 내광성이 높다.
- [0016] 그러나, 상세하게 검토를 행한 결과, 질화 규소층과 산화 규소층으로 이루어지는 2층 구조의 위상 시프트막을 구비하는 하프톤형 위상 시프트 마스크에는 이하에 서술하는 문제가 있는 것을 알 수 있었다.
- [0017] 우선, EB 결함 수정을 행하였을 때 투광성 기관에 대한 수정 레이트비가 충분히 취해지지 않으며, 그 결과, 정밀도가 높은 흑결함 수정을 행하는 것이 어렵다는 문제이다. 또, EB 결함 수정의 수정 레이트가 낮아, EB 결함 수정의 스루풋이 낮다는 문제도 있다.
- [0018] EB 결함 수정에 있어서, 흑결함 부분에 대해서만 전자선을 조사하는 것은 용이하지 않으며, 또 흑결함 부분에 대해서만 비어기(非勵起)의 불소계 가스를 공급하는 것도 곤란하기 때문에, 흑결함 부분의 근방에 있어서의 투광성 기관의 표면이 EB 결함 수정의 영향을 비교적 받기 쉽다. 이 때문에, 투광성 기관과 박막 패터닝과의 사이에서 EB 결함 수정에 대한 충분한 수정 레이트비가 필요하지만, 질화 규소층과 산화 규소층으로 이루어지는 2층 구조의 위상 시프트막에서는 수정 레이트비를 충분히 취할 수 없었다. 그 결과, EB 결함 수정 시에 투광성 기관의 표면의 굴입(掘入)이 진행되기 쉬워, 전사에 악영향이 없는 충분한 정밀도의 흑결함 수정을 행하는 것이 어려웠다.
- [0019] 또, 통상의 위상 시프트막의 패터닝 시에 행하여지는 불소계 가스에 의한 드라이 에칭의 경우, 질화 규소층은 산화 규소층에 비해 에칭 레이트가 크다. EB 결함 수정의 경우도 마찬가지로의 경향을 갖지만, EB 결함 수정의 경우, 측벽이 노출된 상태의 위상 시프트막의 패터닝에 대하여 에칭을 행하는 점에서, 패터닝의 측벽 방향으로 진행하는 에칭인 사이드 에칭이 특히 질화 규소층에 있어서 들어가기 쉽다. 이 때문에, EB 결함 수정 후의 패터닝 형상이 질화 규소층과 산화 규소층에서 단차를 만드는 단차 형상이 되기 쉽고, 이 관점에서도 전사에 악영향이 없는 충분한 정밀도의 흑결함 수정을 행하는 것이 어려웠다.
- [0020] 또한, 질화 규소층과 산화 규소층의 2층 구조에 의해 위상 시프트막을 구성하는 경우, 질화 규소층 및 산화 규소층의 각각에 필요시되는 두께가 두껍기 때문에, 드라이 에칭에 의한 위상 시프트막의 패터닝 시에, 패터닝 측벽의 단차가 커지기 쉽다는 문제가 있다.
- [0021] 한편, 상기의 2층 구조의 위상 시프트막에 있어서, 고투과층을 형성하는 재료를 산화 규소에서 비교적 산소를 많이 함유한 산질화 규소로 대신한 구성으로 한 경우, 고투과층을 산화 규소로 형성한 경우와 마찬가지로의 광학 특성을 얻을 수 있다. 그러나, 이 구성의 위상 시프트막의 경우라도, EB 결함 수정의 스루풋이 낮은 문제나, 드라이 에칭 시에 위상 시프트막의 패터닝 측벽의 단차가 커지기 쉬운 문제가 발생한다.

[0022] 본 발명은, 상기 종래의 과제를 해결하기 위해 이루어진 것이며, 투광성 기관 상에 ArF 노광광을 10% 이상의 투과율로 투과시키는 위상 시프트막을 구비한 마스크 블랭크에 있어서, 위상 시프트막은, ArF 내광성이 높으며, EB 결함 수정을 행하였을 때 투광성 기관에 대한 수정 레이트비가 높고, EB 결함 수정의 수정 레이트도 높은 것이다. 그 결과, 정밀도가 높은 흑결함 수정을 높은 스루풋으로 행할 수 있으며, 위상 시프트 패턴의 측벽 형상의 단차를 억제할 수 있는 하프톤형 위상 시프트 마스크용 마스크 블랭크를 제공하는 것을 목적으로 하고 있다. 여기에서, 위상 시프트막의 ArF 노광광에 대한 투과율을 10% 이상으로 설정한 이유에 대해서는, 실시 형태에서 서술한다.

[0023] 또, 본 발명은, 이 마스크 블랭크를 이용하여 제조되는 위상 시프트 마스크를 제공하는 것을 목적으로 하고 있다. 또한, 본 발명은, 이와 같은 위상 시프트 마스크를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다. 그리고, 본 발명은, 이와 같은 위상 시프트 마스크를 이용한 반도체 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

**과제의 해결 수단**

[0024] 상기의 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 이하의 구성을 갖는다.

[0025] (구성 1)

[0026] 투광성 기관 상에, 위상 시프트막을 구비한 마스크 블랭크로서,

[0027] 상기 위상 시프트막은, ArF 엑시머 레이저의 노광광을 10% 이상의 투과율로 투과시키는 기능과, 상기 위상 시프트막을 투과한 상기 노광광에 대하여 상기 위상 시프트막의 두께와 같은 거리만큼 공기 중을 통과한 상기 노광광과의 사이에서 150도 이상 200도 이하의 위상차를 발생시키는 기능을 가지며,

[0028] 상기 위상 시프트막은, 투광성 기관측으로부터 저투과층과 고투과층이 이 순서로 교대로 6층 이상 적층된 구조를 포함하고,

[0029] 상기 저투과층은, 규소 및 질소를 함유하며, 질소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고,

[0030] 상기 고투과층은, 규소 및 산소를 함유하며, 산소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고,

[0031] 상기 저투과층의 두께는, 상기 고투과층의 두께보다도 두꺼우며,

[0032] 상기 고투과층은, 두께가 4nm 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

[0033] (구성 2)

[0034] 상기 저투과층은, 규소 및 질소로 이루어지는 재료, 또는 반(半)금속 원소, 비금속 원소 및 귀(貴)가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소로 이루어지는 재료로 형성되어 있고,

[0035] 상기 고투과층은, 규소 및 산소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 산소로 이루어지는 재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 구성 1에 기재된 마스크 블랭크.

[0036] (구성 3)

[0037] 상기 저투과층은, 규소 및 질소로 이루어지는 재료로 형성되어 있고, 상기 고투과층은, 규소 및 산소로 이루어지는 재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 구성 1에 기재된 마스크 블랭크.

[0038] (구성 4)

[0039] 상기 저투과층은, 상기 노광광의 파장에 있어서의 굴절률  $n$ 이 2.0 이상이고, 또한 상기 노광광의 파장에 있어서의 소쇠 계수  $k$ 가 0.2 이상이며,

[0040] 상기 고투과층은, 상기 노광광의 파장에 있어서의 굴절률  $n$ 이 2.0 미만이고, 또한 상기 노광광의 파장에 있어서의 소쇠 계수  $k$ 가 0.1 이하인 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 3 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.

[0041] (구성 5)

[0042] 투광성 기관 상에, 위상 시프트막을 구비한 마스크 블랭크로서,

[0043] 상기 위상 시프트막은, ArF 엑시머 레이저의 노광광을 10% 이상의 투과율로 투과시키는 기능과, 상기 위상 시

프트막을 투과한 상기 노광광에 대하여 상기 위상 시프트막의 두께와 같은 거리만큼 공기 중을 통과한 상기 노광광과의 사이에서 150도 이상 200도 이하의 위상차를 발생시키는 기능을 가지며,

- [0044] 상기 위상 시프트막은, 투광성 기관층으로부터 저투과층과 고투과층이 이 순서로 교대로 6층 이상 적층된 구조를 포함하고,
- [0045] 상기 저투과층은, 규소 및 질소를 함유하며, 질소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고,
- [0046] 상기 고투과층은, 규소, 질소 및 산소를 함유하며, 질소의 함유량이 10 원자% 이상 또한 산소의 함유량이 30 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고,
- [0047] 상기 저투과층의 두께는, 상기 고투과층의 두께보다도 두꺼우며,
- [0048] 상기 고투과층은, 두께가 4nm 이하인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.
- [0049] (구성 6)
- [0050] 상기 저투과층은, 규소 및 질소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소로 이루어지는 재료로 형성되어 있고,
- [0051] 상기 고투과층은, 규소, 질소 및 산소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소와 산소로 이루어지는 재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 구성 5에 기재된 마스크 블랭크.
- [0052] (구성 7)
- [0053] 상기 저투과층은, 규소 및 질소로 이루어지는 재료로 형성되어 있고, 상기 고투과층은, 규소, 질소 및 산소로 이루어지는 재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 구성 5에 기재된 마스크 블랭크.
- [0054] (구성 8)
- [0055] 상기 저투과층은, 상기 노광광의 파장에 있어서의 굴절률  $n$ 이 2.0 이상이고, 또한 상기 노광광의 파장에 있어서의 소쇠 계수  $k$ 가 0.2 이상이며,
- [0056] 상기 고투과층은, 상기 노광광의 파장에 있어서의 굴절률  $n$ 이 2.0 미만이고, 또한 상기 노광광의 파장에 있어서의 소쇠 계수  $k$ 가 0.15 이하인 것을 특징으로 하는 구성 5 내지 7 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.
- [0057] (구성 9)
- [0058] 상기 저투과층은, 두께가 20nm 이하인 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 8 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.
- [0059] (구성 10)
- [0060] 상기 위상 시프트막은, 상기 투광성 기관으로부터 가장 떨어진 위치에, 규소, 질소 및 산소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소와 산소로 이루어지는 재료로 형성된 최상층을 구비하는 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 9 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.
- [0061] (구성 11)
- [0062] 상기 위상 시프트막 상에, 차광막을 구비하는 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 10 중 어느 것에 기재된 마스크 블랭크.
- [0063] (구성 12)
- [0064] 투광성 기관 상에, 전사 패턴을 갖는 위상 시프트막을 구비한 위상 시프트 마스크로서,
- [0065] 상기 위상 시프트막은, ArF 엑시머 레이저의 노광광을 10% 이상의 투과율로 투과시키는 기능과, 상기 위상 시프트막을 투과한 상기 노광광에 대하여 상기 위상 시프트막의 두께와 같은 거리만큼 공기 중을 통과한 상기 노광광과의 사이에서 150도 이상 200도 이하의 위상차를 발생시키는 기능을 가지며,
- [0066] 상기 위상 시프트막은, 투광성 기관층으로부터 저투과층과 고투과층이 이 순서로 교대로 6층 이상 적층된 구조를 포함하고,
- [0067] 상기 저투과층은, 규소 및 질소를 함유하며, 질소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고,

- [0068] 상기 고투과층은, 규소 및 산소를 함유하며, 산소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고,
- [0069] 상기 저투과층의 두께는, 상기 고투과층의 두께보다도 두꺼우며,
- [0070] 상기 고투과층은, 두께가 4nm 이하인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.
- [0071] (구성 13)
- [0072] 상기 저투과층은, 규소 및 질소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소로 이루어지는 재료로 형성되어 있고,
- [0073] 상기 고투과층은, 규소 및 산소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 산소로 이루어지는 재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 구성 12에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0074] (구성 14)
- [0075] 상기 저투과층은, 규소 및 질소로 이루어지는 재료로 형성되어 있고, 상기 고투과층은, 규소 및 산소로 이루어지는 재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 구성 12에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0076] (구성 15)
- [0077] 상기 저투과층은, 상기 노광광의 파장에 있어서의 굴절률  $n$ 이 2.0 이상이고, 또한 상기 노광광의 파장에 있어서의 소회 계수  $k$ 가 0.2 이상이며,
- [0078] 상기 고투과층은, 상기 노광광의 파장에 있어서의 굴절률  $n$ 이 2.0 미만이고, 또한 상기 노광광의 파장에 있어서의 소회 계수  $k$ 가 0.1 이하인 것을 특징으로 하는 구성 12 내지 14 중 어느 것에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0079] (구성 16)
- [0080] 투광성 기관 상에, 전사 패턴을 갖는 위상 시프트막을 구비한 위상 시프트 마스크로서,
- [0081] 상기 위상 시프트막은, ArF 엑시머 레이저의 노광광을 10% 이상의 투과율로 투과시키는 기능과, 상기 위상 시프트막을 투과한 상기 노광광에 대하여 상기 위상 시프트막의 두께와 같은 거리만큼 공기 중을 통과한 상기 노광광과의 사이에서 150도 이상 200도 이하의 위상차를 발생시키는 기능을 가지며,
- [0082] 상기 위상 시프트막은, 투광성 기관측으로부터 저투과층과 고투과층이 이 순서로 교대로 6층 이상 적층된 구조를 포함하고,
- [0083] 상기 저투과층은, 규소 및 질소를 함유하며, 질소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고,
- [0084] 상기 고투과층은, 규소, 질소 및 산소를 함유하며, 질소의 함유량이 10 원자% 이상 또한 산소의 함유량이 30 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고,
- [0085] 상기 저투과층의 두께는, 상기 고투과층의 두께보다도 두꺼우며,
- [0086] 상기 고투과층은, 두께가 4nm 이하인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크.
- [0087] (구성 17)
- [0088] 상기 저투과층은, 규소 및 질소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소로 이루어지는 재료로 형성되어 있고,
- [0089] 상기 고투과층은, 규소, 질소 및 산소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소와 산소로 이루어지는 재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 구성 16에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0090] (구성 18)
- [0091] 상기 저투과층은, 규소 및 질소로 이루어지는 재료로 형성되어 있고, 상기 고투과층은, 규소, 질소 및 산소로 이루어지는 재료로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 구성 16에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0092] (구성 19)
- [0093] 상기 저투과층은, 상기 노광광의 파장에 있어서의 굴절률  $n$ 이 2.0 이상이고, 또한 상기 노광광의 파장에 있어서

의 소외 계수  $k$ 가 0.2 이상이며,

- [0094] 상기 고투과층은, 상기 노광광의 파장에 있어서의 굴절률  $n$ 이 2.0 미만이고, 또한 상기 노광광의 파장에 있어서의 소외 계수  $k$ 가 0.15 이하인 것을 특징으로 하는 구성 16 내지 18 중 어느 것에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0095] (구성 20)
- [0096] 상기 저투과층은, 두께가 20nm 이하인 것을 특징으로 하는 구성 12 내지 19 중 어느 것에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0097] (구성 21)
- [0098] 상기 위상 시프트막은, 상기 투광성 기관으로부터 가장 떨어진 위치에, 규소, 질소 및 산소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소, 비금속 원소 및 귀가스로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소와 산소로 이루어지는 재료로 형성된 최상층을 구비하는 것을 특징으로 하는 구성 12 내지 20 중 어느 것에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0099] (구성 22)
- [0100] 상기 위상 시프트막 상에, 차광대(遮光帶)를 포함하는 패턴을 갖는 차광막을 구비하는 것을 특징으로 하는 구성 12 내지 21 중 어느 것에 기재된 위상 시프트 마스크.
- [0101] (구성 23)
- [0102] 구성 11에 기재된 마스크 블랭크를 이용한 위상 시프트 마스크의 제조 방법으로서,
- [0103] 드라이 에칭에 의해 상기 차광막에 전사 패턴을 형성하는 공정과,
- [0104] 상기 전사 패턴을 갖는 차광막을 마스크로 하는 드라이 에칭에 의해 상기 위상 시프트막에 전사 패턴을 형성하는 공정과,
- [0105] 차광대를 포함하는 패턴을 갖는 레지스트막을 마스크로 하는 드라이 에칭에 의해 상기 차광막에 차광대를 포함하는 패턴을 형성하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크의 제조 방법.
- [0106] (구성 24)
- [0107] 구성 22에 기재된 위상 시프트 마스크를 이용하여, 반도체 기관 상의 레지스트막에 전사 패턴을 노광 전사하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 반도체 디바이스의 제조 방법.
- [0108] (구성 25)
- [0109] 구성 23에 기재된 위상 시프트 마스크의 제조 방법에 의해 제조된 위상 시프트 마스크를 이용하여, 반도체 기관 상의 레지스트막에 전사 패턴을 노광 전사하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 반도체 디바이스의 제조 방법.

**발명의 효과**

- [0110] 본 발명의 마스크 블랭크는, 투광성 기관 상에, 위상 시프트막을 구비한 마스크 블랭크로서, 위상 시프트막은, ArF 노광광을 10% 이상의 투과율로 투과시키는 기능과, 150도 이상 200도 이하의 위상차를 발생시키는 기능을 가지며, 투광성 기관측으로부터 저투과층과 고투과층이 이 순서로 교대로 6층 이상 적층된 구조를 포함하고, 저투과층은, 규소 및 질소를 함유하며, 질소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고, 고투과층은, 규소 및 산소를 함유하며, 산소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고, 저투과층의 두께는, 고투과층의 두께보다도 두꺼우며, 고투과층은, 두께가 4nm 이하인 것을 특징으로 하고 있다.
- [0111] 또, 본 발명의 마스크 블랭크는, 투광성 기관 상에, 위상 시프트막을 구비한 마스크 블랭크로서, 위상 시프트막은, ArF 노광광을 10% 이상의 투과율로 투과시키는 기능과, 150도 이상 200도 이하의 위상차를 발생시키는 기능을 가지며, 투광성 기관측으로부터 저투과층과 고투과층이 이 순서로 교대로 6층 이상 적층된 구조를 포함하고, 저투과층은, 규소 및 질소를 함유하며, 질소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고, 고투과층은, 규소, 질소 및 산소를 함유하며, 질소의 함유량이 10 원자% 이상 또한 산소의 함유량이 30 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고, 저투과층의 두께는, 고투과층의 두께보다도 두꺼우며, 고투과층은, 두께가 4nm 이하인 것을 특징으로 하고 있다.

[0112] 이러한 구조의 마스크 블랭크로 함으로써, 위상 시프트막의 ArF 내광성을 높이면서, 위상 시프트막의 EB 결함 수정에 대한 수정 레이트를 대폭으로 빠르게 할 수 있어, 위상 시프트막의 투광성 기관과의 사이에서의 EB 결함 수정에 대한 수정 레이트비를 높일 수 있다.

[0113] 또, 본 발명의 위상 시프트 마스크는, 전사 패턴을 갖는 위상 시프트막이 상기 본 발명의 각 마스크 블랭크의 위상 시프트막과 마찬가지로 구성으로 하고 있는 것을 특징으로 하고 있다. 이와 같은 위상 시프트 마스크로 함으로써, 위상 시프트막의 ArF 내광성이 높은 것에 더하여, 이 위상 시프트 마스크의 제조 도중에 위상 시프트막의 흑결함 부분에 대하여 EB 결함 수정을 행한 경우에 있어서도, 흑결함 근방의 투광성 기관의 표면이 과도하게 굴입되는 것을 억제할 수 있다. 또, 위상 시프트 패턴의 측벽 형상은 단차가 적은 것이 된다. 이 때문에, 본 발명의 위상 시프트 마스크는, 흑결함 수정부를 포함하여, 전사 정밀도가 높은 위상 시프트 마스크가 된다.

**도면의 간단한 설명**

[0114] 도 1은 본 발명의 실시 형태에 있어서의 마스크 블랭크의 구성을 나타내는 단면도이다.

도 2는 본 발명의 실시 형태에 있어서의 전사용 마스크의 제조 공정을 나타내는 단면도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0115] 우선, 본 발명의 완성에 이른 경위를 서술한다.

[0116] 본 발명자들은, 마스크 블랭크의 위상 시프트막을, 규소와 질소를 함유하는 재료로 형성되는 저투과층과, 규소와 산소를 함유하는 재료로 형성되는 고투과층을 다단으로 적층한 구조로 한 경우에 대해서, 그 위상 시프트막의 광학 특성(ArF 노광에 대한 투과율 및 위상차), EB 결함 수정 레이트 및 패턴 측벽 형상의 관점에서 연구를 행하였다. 위상 시프트막의 EB 결함 수정 레이트가 빠르면, 위상 시프트막의 투광성 기관과의 사이에서의 EB 결함 수정에 대한 수정 레이트비도 높아진다. 여기에서, 위상 시프트막을 형성하는 재료로서, 규소와 질소를 함유하는 재료와, 규소와 산소를 함유하는 재료를 선택한 것은, 이들 재료로 이루어지는 막이, 고투과율의 하프톤형 위상 시프트 마스크로서 적당한 굴절률 및 소외 계수를 갖는 것과, 높은 ArF 내광성을 갖기 때문이다. 또, 다단의 적층 구조로 한 것은 1층당의 막두께를 얇게 하여, EB 결함 수정이나 드라이 에칭 시에 발생하는 패턴 측벽 단차를 저감하는 것을 목적으로 했기 때문이다.

[0117] 우선, 규소와 질소를 함유하는 재료로 형성되는 저투과층과, 규소와 산소를 함유하는 재료로 형성되는 고투과층으로 이루어지는 적층막이, ArF 노광에 대하여 투과율 10% 이상의 고투과율 하프톤형 위상 시프트막으로서 적당한 광학 특성이 되도록 각각의 층의 재료 조성의 검토를 행하였다. 그 검토의 결과, 저투과층은, 질소의 함유량이 50 원자% 이상의 규소와 질소를 함유하는 재료(SiN계 재료), 고투과층은, 산소의 함유량이 50 원자% 이상의 규소와 산소를 함유하는 재료(SiO계 재료)로 하면 되는 것을 발견했다.

[0118] 다음으로, SiO계 재료로 이루어지는 고투과층과 SiN계 재료로 이루어지는 저투과층의 2층 구조의 위상 시프트막과, 그 고투과층과 저투과층의 조합을 3세트 설치한 구조(6층 구조)의 위상 시프트막을, 거의 같은 투과율과 위상차가 되도록 각 층의 막두께를 조정하여 2장의 투광성 기관 위에 각각 형성했다. 그리고, 그 2개의 위상 시프트막의 각각에 대하여 EB 결함 수정을 행하여, EB 결함 수정의 수정 레이트를 각각 측정했다. 그 결과, 2층 구조의 위상 시프트막에 비해, 6층 구조의 위상 시프트막 쪽이, EB 결함 수정의 수정 레이트가 분명히 빠른 것이 판명되었다.

[0119] 2층 구조의 위상 시프트막에 있어서의 고투과층의 막두께와 6층 구조의 위상 시프트막에 있어서의 3개의 고투과층의 합계 막두께와의 차는 거의 없으며, 2층 구조의 위상 시프트막에 있어서의 저투과층의 막두께와 6층 구조의 위상 시프트막에 있어서의 3개의 저투과층의 합계 막두께와의 차도 거의 없다. 이러한 점에서, 계산상은 EB 결함 수정의 수정 레이트의 차는 거의 없을 것이었다.

[0120] 이 결과를 토대로, 다음으로, 위상 시프트막을, 고투과층과 저투과층의 조합을 2세트 설치한 구조(4층 구조)로 한 경우에 대해서 조사했다. 거기에서는, 2층 구조 및 6층 구조의 위상 시프트막과 거의 같은 투과율과 위상차가 되도록 각 층의 막두께를 조정하여 투광성 기관의 위에 형성하고, 그 위상 시프트막에 대하여 EB 결함 수정을 행하여, EB 결함 수정의 수정 레이트를 측정했다. 그 결과, 이 4층 구조의 위상 시프트막과 2층 구조의 위상 시프트막 사이에서의 EB 결함 수정의 수정 레이트의 차는 상당히 작아, 6층 구조의 위상 시프트막과 4층 구조의 위상 시프트막 사이에서의 EB 결함 수정의 수정 레이트와 같은 현저한 차가 되지는 않았다.

[0121] 또, 위상 시프트막을, 고투과층과 저투과층의 2층 구조로 한 경우와, 고투과층과 저투과층의 조합을 3세트 설치

한 구조(6층 구조)로 한 경우에 대해서, EB 결함 수정 및 드라이 에칭에 의한 위상 시프트 패턴 측벽의 단차의 평가를 행한바, 6층 구조로 함으로써, 위상 시프트 패턴 측벽의 단차는 대폭으로 억제할 수 있는 것을 확인했다.

- [0122] 고투과층과 저투과층의 조합을 3세트 설치한 구조(6층 구조)로 함으로써, 실용상 충분한 EB 결함 수정 레이트와 패턴 측벽 형상이 얻어지는 것을 알 수 있었다.
- [0123] 또한, 고투과층과 저투과층의 조합을 3세트 이상 설치한 구조(6층 구조 이상)로 한 경우에 대해서 EB 결함 수정 레이트를 조사한바, 층 수를 늘릴수록 수정 레이트는 빨라지는 것을 확인했다.
- [0124] 또, 고투과층과 저투과층의 조합을 3세트 이상 설치한 구조(6층 구조 이상)로 한 경우에 대해서 EB 결함 수정 및 드라이 에칭에 의한 위상 시프트 패턴 측벽의 단차를 조사한바, 층 수를 늘릴수록 단차가 적어지는 것을 확인했다.
- [0125] 이러한 결과로부터, 위상 시프트막을, 고투과층과 저투과층의 조합을 3세트 이상 설치한 구조(6층 구조 이상)로 함으로써, EB 결함 수정 레이트를 대폭으로 빠르게 할 수 있고, 또 EB 결함 수정 및 드라이 에칭에 의한 위상 시프트 패턴 측벽의 단차를 대폭으로 억제할 수 있는 것을 발견했다.
- [0126] 또한, 위상 시프트막이, SiN계 재료로 이루어지는 저투과층과 SiO계 재료로 이루어지는 고투과층과의 조합을 3 세트 이상 설치한 구조(6층 이상의 구조)를 전제로 하여, ArF 노광광에 대하여 투과율이 10% 이상인 하프톤형 위상 시프트 마스크로서 적합한 저투과층과 고투과층의 두께의 검토를 행하였다. 거기에서는, 광학적 관점은 물론, EB 결함 수정 레이트도 염두에 두고 검토했다. SiO계 재료로 이루어지는 고투과층은 SiN계 재료로 이루어지는 저투과층보다도 EB 결함 수정 레이트가 대폭으로 느리므로, 가능한 한 고투과층의 두께가 얇아지는 방향으로 검토했다. 상세한 검토를 행한 결과, 저투과층의 두께는 고투과층의 두께보다도 두꺼우며, 고투과층의 두께는 4nm 이하로 하면 된다는 것을 알 수 있었다.
- [0127] 이상의 검토 결과로부터, 마스크 블랭크를, 투광성 기판 상에 위상 시프트막을 구비한 마스크 블랭크로 하고, 위상 시프트막은, ArF 노광광을 10% 이상의 투과율로 투과시키는 기능과, 위상 시프트막을 투과한 노광광에 대하여 위상 시프트막의 두께와 같은 거리만큼 공기 중을 통과한 노광광과의 사이에서 150도 이상 200도 이하의 위상차를 발생시키는 기능을 가지며, 투광성 기판측으로부터 저투과층과 고투과층이 이 순서로 교대로 6층 이상 적층된 구조를 포함하고, 저투과층은, 규소 및 질소를 함유하며, 질소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되고, 고투과층은, 규소 및 산소를 함유하며, 산소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되고, 저투과층의 두께는 고투과층의 두께보다도 두꺼우며, 고투과층은 두께를 4nm 이하로 함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있다는 결론에 이르렀다(제 1 실시 형태의 마스크 블랭크).
- [0128] 한편, 본 발명자들은, 마스크 블랭크의 위상 시프트막을, 규소와 질소를 함유하는 재료로 형성되는 저투과층과, 규소와 질소와 산소를 함유하는 재료로 형성되는 고투과층을, 단단으로 적층한 구조로 한 경우에 대해서도, 그 위상 시프트막의 광학 특성(ArF 노광광에 대한 투과율 및 위상차), EB 결함 수정 레이트 및 패턴 측벽 형상의 관점에서, 마찬가지로의 연구를 행하였다.
- [0129] 우선, 규소와 질소를 함유하는 재료로 형성되는 저투과층과, 규소와 질소와 산소를 함유하는 재료로 형성되는 고투과층으로 이루어지는 적층막이, ArF 노광광에 대하여 투과율 10% 이상의 고투과율 하프톤형 위상 시프트막으로서 적당한 광학 특성이 되도록 각각의 층의 재료 조성의 검토를 행하였다. 그 검토의 결과, 저투과층은, 질소의 함유량이 50 원자% 이상의 규소와 질소를 함유하는 재료(SiN계 재료), 고투과층은, 질소의 함유량이 10 원자% 이상 또한 산소의 함유량이 30 원자% 이상의 규소와 산소를 함유하는 재료(SiON계 재료)로 하면 되는 것을 발견했다.
- [0130] 다음으로, SiON계 재료로 이루어지는 고투과층과 SiN계 재료로 이루어지는 저투과층의 2층 구조의 위상 시프트 막과, 그 고투과층과 저투과층의 조합을 3세트 설치한 구조(6층 구조)의 위상 시프트막을, 거의 같은 투과율과 위상차가 되도록 각 층의 막두께를 조정하여 2장의 투광성 기판의 위에 각각 형성했다. 그리고, SiO계 재료의 고투과층을 구비하는 위상 시프트막의 경우와 마찬가지로, 그 2개의 위상 시프트막의 각각에 대하여 EB 결함 수정을 행하고, EB 결함 수정의 수정 레이트를 각각 측정했다. 그 결과, 2층 구조의 위상 시프트막에 비해, 6층 구조의 위상 시프트막 쪽이, EB 결함 수정의 수정 레이트가 분명히 빠른 것이 판명되었다. 또, 6층 구조로 함으로써, 위상 시프트 패턴 측벽의 단차는 대폭으로 억제할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 6층 구조 이상으로 함으로써, 층 수를 늘릴수록 수정 레이트는 빨라지는 것, EB 결함 수정 및 드라이 에칭에 의한 위상 시프트 패턴 측벽의 단차가 적어지는 것을 각각 확인할 수 있었다.

- [0131] 이러한 결과로부터, 위상 시프트막을, SiON계 재료로 이루어지는 고투과층과 SiN계 재료로 이루어지는 저투과층의 조합을 3세트 이상 설치한 구조(6층 구조 이상)로 함으로써, EB 결함 수정 레이트를 대폭으로 빠르게 할 수 있고, 또 EB 결함 수정 및 드라이 에칭에 의한 위상 시프트 패턴 측벽의 단차를 대폭으로 억제할 수 있는 것을 발견했다.
- [0132] 위상 시프트막이, SiN계 재료로 이루어지는 저투과층과 SiO계 재료로 이루어지는 고투과층과의 조합을 3세트 이상 설치한 구조(6층 이상의 구조)를 전제로 하여, ArF 노광광에 대하여 투과율이 10% 이상인 하프톤형 위상 시프트 마스크로서 적합한 저투과층과 고투과층의 두께의 검토를 행하였다. 거기에서는, 광학적 관점은 물론, EB 결함 수정 레이트도 염두에 두고 검토했다. SiON계 재료로 이루어지는 고투과층은 SiN계 재료로 이루어지는 저투과층보다도 EB 결함 수정 레이트가 대폭으로 느리므로, 가능한 한 고투과층의 두께가 얇아지는 방향으로 검토했다. 상세한 검토를 행한 결과, 저투과층의 두께는 고투과층의 두께보다도 두꺼우며, 고투과층의 두께는 4nm 이하로 하면 된다는 것을 알 수 있었다.
- [0133] 이상의 검토 결과로부터, 마스크 블랭크를, 투광성 기판 상에 위상 시프트막을 구비한 마스크 블랭크로 하고, 위상 시프트막은, ArF 노광광을 10% 이상의 투과율로 투과시키는 기능과, 위상 시프트막을 투과한 노광광에 대하여 위상 시프트막의 두께와 같은 거리만큼 공기 중을 통과한 노광광과의 사이에서 150도 이상 200도 이하의 위상차를 발생시키는 기능을 가지며, 투광성 기판측으로부터 저투과층과 고투과층이 이 순서로 교대로 6층 이상 적층된 구조를 포함하고, 저투과층은, 규소 및 질소를 함유하며, 질소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되고, 고투과층은, 규소, 질소 및 산소를 함유하며, 질소의 함유량이 10 원자% 이상 또한 산소의 함유량이 30 원자% 이상인 재료로 형성되고, 저투과층의 두께는, 고투과층의 두께보다도 두꺼우며, 고투과층은, 두께가 4nm 이하로 함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있다는 결론에 이르렀다(제 2 실시 형태의 마스크 블랭크).
- [0134] 또한, 상기의 제 1 및 제 2 실시 형태의 위상 시프트막으로 함으로써, EB 결함 수정의 수정 레이트가 빨라지는 이유에 대해서 검토한바, 이하의 것에 의한 것으로 추찰된다. 또한, 이하의 추찰은, 출원 시점에 있어서의 본 발명자들의 추측에 의거하는 것이며, 본 발명의 범위를 하등 제한하는 것은 아니다.
- [0135] 저투과층과 고투과층의 계면에서는, 서로의 구성 원소가 서로 섞이는 동시에, 그 구조가 보다 아몰피스에 가까워지는 계면층(혼합 영역)을 형성하는 경향에 있다. 이들 혼합 영역의 두께는, 고투과층 및 저투과층의 두께에 따라 크게 바뀌는 것은 아니다. 또한, 이들 혼합 영역은, 위상 시프트막에 대하여 후술의 가열 처리 또는 광조사 처리를 행하였을 때에 조금이기는 하지만 커지는 경향에 있다. 이 혼합 영역의 두께는, 혼합 영역이 형성되었다고 해도, 0.1nm 내지 0.4nm로 추정되는 얇은 것이지만, 본 발명에서는 고투과층의 두께는 4nm 이하이므로, 혼합 영역의 두께는 고투과층에 대하여 무시할 수 없는 두께이다. 특히, 고투과층이 저투과층 사이에 끼워져 있는 경우는 고투과층의 양면에 이 혼합 영역이 형성되기 때문에, 이 경우의 고투과층은, 혼합 영역을 제외한 고투과층의 부분(벌크부)이 매우 얇은 것이 된다.
- [0136] SiO계 재료나 SiON계 재료로 이루어지는 고투과층은, SiN계 재료로 이루어지는 저투과층보다도 XeF<sub>2</sub> 가스를 이용한 EB 결함 수정의 수정 레이트가 대폭으로 느리다. 저투과층과 고투과층이 교대로 6층 이상 적층된 구조에서는 이 혼합 영역의 수는 5 이상으로 많아지고, 그만큼 적산한 두께는 두꺼워진다. 한편, 고투과층의 벌크부의 두께는, 상술의 혼합 영역의 두께의 증대에 의해, 적산해도 얇은 것이 된다. 이 때문에, 본 발명의 마스크 블랭크에 있어서의 위상 시프트막의 EB 결함 수정의 수정 레이트가 빨라진다고 생각된다.
- [0137] [마스크 블랭크와 그 제조 방법]
- [0138] 다음으로, 본 발명의 각 실시의 형태에 대해서 설명한다. 도 1은, 본 발명의 제 1 및 제 2 실시 형태에 관한 마스크 블랭크(100)의 구성을 나타내는 단면도이다. 도 1에 나타내는 마스크 블랭크(100)는, 투광성 기판(1) 상에, 위상 시프트막(2), 차광막(3) 및 하드 마스크막(4)이 이 순서로 적층된 구조를 갖는다.
- [0139] [[투광성 기판]]
- [0140] 투광성 기판(1)은, 합성 석영 유리 외에, 석영 유리, 알루미늄실리케이트 유리, 소다 라임 유리, 저열팽창 유리(SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 유리 등) 등으로 형성할 수 있다. 이들 중에서도, 합성 석영 유리는, ArF 엑시머 레이저광(파장 193nm)에 대한 투과율이 높아, 마스크 블랭크의 투광성 기판을 형성하는 재료로서 특히 바람직하다.
- [0141] [[위상 시프트막]]
- [0142] 위상 시프트막(2)은, 위상 시프트 효과를 유효하게 기능시키기 위해, ArF 엑시머 레이저의 노광광(ArF 노광광)

에 대한 투과율이 10% 이상인 것이 바람직하고, 15% 이상이면 보다 바람직하며, 20% 이상이면 더욱 바람직하다.

- [0143] 근래, 반도체 기판(웨이퍼) 상의 레지스트막에 대한 노광·현상 프로세스로서 NTD(Negative Tone Development)가 이용되게 되어 오고 있으며, 거기에서는 브라이트 필드 마스크(패턴 개구율이 높은 전사용 마스크)가 자주 이용된다. 브라이트 필드의 위상 시프트 마스크에서는, 위상 시프트막의 노광광에 대한 투과율을 10% 이상으로 함으로써, 투광부를 투과한 광의 0차광과 1차광의 밸런스가 좋아진다. 이 밸런스가 좋아지면, 위상 시프트막을 투과한 노광광이 0차광에 간섭하여 광 강도를 감쇠시키는 효과가 보다 커져, 레지스트막 상에서의 패턴 해상성이 향상한다. 이 때문에, 위상 시프트막(2)의 ArF 노광광에 대한 투과율이 10% 이상이면 바람직하다.
- [0144] ArF 노광광에 대한 투과율이 20% 이상으로 높은 경우는, 위상 시프트 효과에 의한 전사상(투영 광학상)의 패턴에 지 강조 효과가 보다 높아진다. 게다가, 규소와 질소를 포함하는 재료막으로 이루어지는 단층막으로 ArF 노광광에 대하여 투과율이 20% 이상인 위상 시프트막을 얻는 것은 곤란한 점에서, 본 발명은 특히 유효하게 된다.
- [0145] 또, 위상 시프트막(2)은, ArF 노광광에 대한 투과율이 50% 이하가 되도록 조정되어 있는 것이 바람직하고, 40% 이하이면 보다 바람직하다. 투과율이 50%를 넘으면, 위상 시프트막(2)의 전체의 두께가 급격하게 두꺼워져 버려, 마스크 패턴의 전자계 효과에 관한 바이어스(EMF 바이어스)를 허용 범위에 넣는 것이 어려워지고, 또, 위상 시프트 패턴(2a)으로의 미세 패턴 형성의 난도(難度)도 급격하게 높아지기 때문이다.
- [0146] 위상 시프트막(2)은, 적절한 위상 시프트 효과를 얻기 위해, 투과하는 ArF 노광광에 대하여, 이 위상 시프트막(2)의 두께와 같은 거리만큼 공기 중을 통과한 광과의 사이에서 소정의 위상차를 발생시키는 기능을 갖는 것이 요구된다. 또, 그 위상차는, 150도 이상 200도 이하의 범위가 되도록 조정되어 있는 것이 바람직하다. 위상 시프트막(2)에 있어서의 상기 위상차의 하한치는, 160도 이상인 것이 보다 바람직하고, 170도 이상이면 더욱 바람직하다. 다른 한편, 위상 시프트막(2)에 있어서의 상기 위상차의 상한치는, 190도 이하인 것이 보다 바람직하고, 180도 이하이면 더욱 바람직하다. 이 이유는, 위상 시프트막(2)에 패턴을 형성할 때의 드라이 에칭시에, 투광성 기판(1)이 미소하게 에칭되는 것에 의한 위상차의 증가의 영향을 작게 하기 위함이다. 또, 근래의 노광 장치에 의한 위상 시프트 마스크에의 ArF 노광광의 조사 방식이, 위상 시프트막(2)의 막면의 수직 방향에 대하여 소정 각도로 경사진 방향으로부터 ArF 노광광을 입사시키는 것이 늘어나고 있기 때문이기도 하다.
- [0147] 본 발명의 위상 시프트막(2)은, 저투과층(21)과 고투과층(22)으로 이루어지는 1세트의 적층 구조를 3세트 이상 갖는 구조(6층 구조)가 적어도 포함된다. 도 1의 위상 시프트막(2)은, 저투과층(21)과 고투과층(22)으로 이루어지는 1세트의 적층 구조를 3세트 구비하고, 가장 위의 고투과층(22)의 위에 최상층(23)을 추가로 적층한 구조를 갖고 있다.
- [0148] 저투과층(21)은, 규소 및 질소를 함유하는 재료, 바람직하게는 규소 및 질소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소 및 비금속 원소로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소로 이루어지는 재료로 형성된다. 저투과층(21)에는, ArF 노광광에 대한 내광성이 저하하는 요인이 될 수 있는 전이 금속은 함유하지 않는다. 또, 저투과층(21)에는, 전이 금속을 제외한 금속 원소에 대해서도, ArF 노광광에 대한 내광성이 저하하는 요인이 될 수 있는 가능성을 부정할 수 없기 때문에, 함유시키지 않는 것이 바람직하다. 저투과층(21)은, 규소에 더하여, 어느 반금속 원소를 함유해도 된다. 이 반금속 원소 중에서도, 붕소, 게르마늄, 안티몬 및 텔루르로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유시키면, 스퍼터링 타겟으로서 이용하는 규소의 도전성을 높이는 것을 기대할 수 있기 때문에, 바람직하다.
- [0149] 저투과층(21)은, 질소에 더하여, 어느 비금속 원소를 함유해도 된다. 여기에서, 본 발명에 있어서의 비금속 원소는, 좁은 의미의 비금속 원소(질소, 탄소, 산소, 인, 유황, 셀렌), 할로젠 및 귀가스를 포함하는 것을 말한다. 이 비금속 원소 중에서도, 탄소, 불소 및 수소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유시키면 바람직하다. 저투과층(21)은, 산소의 함유량을 10 원자% 이하로 억제하는 것이 바람직하고, 5 원자% 이하로 하는 것이 보다 바람직하며, 적극적으로 산소를 함유시키는 것을 하지 않는(XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 등에 의한 조성 분석을 행하였을 때에 검출 하한치 이하.) 것이 더욱 바람직하다. SiN계 재료막에 산소를 함유시키면, 소외 계수 k가 크게 저하하는 경향이 있으며, 위상 시프트막(2)의 전체의 두께가 두꺼워져 버린다.
- [0150] 투광성 기판(1)은, 합성 석영 유리 등의 SiO<sub>2</sub>를 주성분으로 하는 재료가 종종 이용된다. 저투과층(21)은 투광성 기판(1)의 표면에 접하여 형성되므로, 그 층이 산소를 함유하면, 산소를 포함하는 SiN계 재료막의 조성과의 차이와 유리 조성과의 차이가 작아진다. 이 때문에, 저투과층(21)이 산소를 함유하면, 위상 시프트막(2)에 패턴을 형성할

때에 행해지는 불소계 가스에 의한 드라이 에칭에 있어서, 투광성 기관(1)에 접하는 저투과층(21)과 투광성 기관(1)과의 사이에서 에칭 선택성이 얻어지기 어려워진다는 문제가 발생하기 쉽다.

[0151] 저투과층(21)은, 귀가스를 함유해도 된다. 귀가스는, 반응성 스피터링으로 박막을 성막할 때에 성막실 내에 존재함으로써 성막 속도를 크게 하고, 생산성을 향상시킬 수 있는 원소이다. 이 귀가스가 플라즈마화하여, 타겟에 충돌함으로써 타겟으로부터 타겟 구성 입자가 튀어나와, 도중, 반응성 가스를 도입하면서, 투광성 기관(1) 상에 적층되어 박막이 형성된다. 이 타겟 구성 입자가 타겟으로부터 튀어나와, 투광성 기관에 부착하기까지의 사이에 성막실 중의 귀가스가 조금 도입된다. 이 반응성 스피터링에서 필요시되는 귀가스로서 바람직한 것으로는, 아르곤, 크립톤, 크세논을 들 수 있다. 또, 박막의 응력을 완화하기 위해, 원자량이 작은 헬륨, 네온을 박막에 적극적으로 도입되게 할 수 있다.

[0152] 저투과층(21)의 질소 함유량은, 50 원자% 이상인 것이 요구된다.

[0153] 규소계막은 ArF 노광광에 대한 굴절률  $n$ 이 매우 작고, ArF 노광광에 대한 소외 계수  $k$ 가 크다(이후, 단지 굴절률  $n$ 이라고 표기되어 있는 경우, ArF 노광광에 대한 굴절률  $n$ 을 말하며, 단지 소외 계수  $k$ 라고 표기되어 있는 경우, ArF 노광광에 대한 소외 계수  $k$ 를 말한다.). 규소계막 중의 질소 함유량이 많아짐에 따라, 굴절률  $n$ 이 커져 가고, 소외 계수  $k$ 가 작아져 가는 경향이 있다. 위상 시프트막(2)에 요구되는 투과율을 얻고, 얇은 두께에서 요구되는 위상차도 확보하기 위해, 저투과층(21)의 질소 함유량을 50 원자% 이상으로 하는 것이 요구되며, 51 원자% 이상이면 보다 바람직하고, 52 원자% 이상이면 더욱더 바람직하다. 또, 저투과층(21)의 질소 함유량은, 57 원자% 이하이면 바람직하고, 56 원자% 이하이면 보다 바람직하다. 여기에서, 위상 시프트막의 막두께가 얇아지면, 마스크 패턴부의 전자계 효과에 관한 바이어스(EMF 바이어스) 및 마스크 패턴 입체 구조 기인의 새도잉 효과가 작아져, 전사 정밀도가 높아진다. 또, 박막이면, 미세한 위상 시프트 패턴을 형성하기 쉽다.

[0154] 저투과층(21)은, ArF 노광광에 대한 높은 내광성을 가지면서도, 굴절률  $n$ 이 크고, 또한 소외 계수  $k$ 가 소정 이상으로 작다는 광학 특성을 만족하는 것이 요망된다. 이것을 고려하면, 저투과층(21)은, 규소 및 질소로 이루어지는 재료로 형성하는 것이 바람직하다.

[0155] 또한, 귀가스는, 박막에 대하여 RBS(Rutherford Back-Scattering Spectrometry)나 XPS와 같은 조성 분석을 행하여도 검출하는 것이 용이하지 않은 원소이다. 귀가스는, 저투과층(21)을 스피터링에 의해 형성할 때에 이용되는 가스이며, 그때에 저투과층(21)에 조금 도입된다. 이 때문에, 상기의 규소 및 질소로 이루어지는 재료에는, 귀가스를 함유하는 재료도 포함하고 있다고 간주할 수 있다.

[0156] 제 1 실시 형태의 마스크 블랭크의 경우, 고투과층(22)은, 규소 및 산소를 함유하는 재료, 바람직하게는 규소 및 산소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소 및 비금속 원소로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 산소로 이루어지는 재료로 형성된다. 이 고투과층(22)에는, ArF 노광광에 대한 내광성이 저하하는 요인이 될 수 있는 전이 금속은 함유하지 않는다. 또, 이 고투과층(22)에는, 전이 금속을 제외한 금속 원소에 대해서도, ArF 노광광에 대한 내광성이 저하하는 요인이 될 수 있는 가능성을 부정할 수 없기 때문에, 함유시키지 않는 것이 바람직하다. 이 고투과층(22)은, 규소에 더하여, 어느 반금속 원소를 함유해도 된다. 이 반금속 원소 중에서도, 붕소, 게르마늄, 안티몬 및 텔루르로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유시키면, 스피터링 타겟으로서 이용하는 규소의 도전성을 높이는 것을 기대할 수 있기 때문에, 바람직하다.

[0157] 제 1 실시 형태의 고투과층(22)은, 산소에 더하여, 어느 비금속 원소를 함유해도 된다. 여기에서, 본 발명에 있어서의 비금속 원소는, 좁은 의미의 비금속 원소(질소, 탄소, 산소, 인, 유황, 셀렌), 할로젠 및 귀가스를 포함하는 것을 말한다. 이 비금속 원소 중에서도, 탄소, 불소 및 수소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유시키면 바람직하다. 고투과층(22)은, 질소의 함유량을 5 원자% 이하로 억제하는 것이 바람직하고, 3 원자% 이하로 하는 것이 보다 바람직하며, 적극적으로 질소를 함유시키는 것을 하지 않는(XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 등에 의한 조성 분석을 행하였을 때에 검출 하한치 이하.) 것이 더욱 바람직하다. SiO계 재료막에 질소를 함유시키면, 소외 계수  $k$ 가 커진다는 문제가 발생한다.

[0158] 제 1 실시 형태의 고투과층(22)은, 귀가스를 함유해도 된다. 귀가스는, 반응성 스피터링으로 박막을 성막할 때에 성막실 내에 존재함으로써 성막 속도를 크게 하여, 생산성을 향상시킬 수 있는 원소이다. 이 귀가스가 플라즈마화하여, 타겟에 충돌함으로써 타겟으로부터 타겟 구성 입자가 튀어나와, 도중, 반응성 가스를 도입하면서, 투광성 기관(1) 상에 적층되어 박막이 형성된다. 이 타겟 구성 입자가 타겟으로부터 튀어나와, 투광성 기관에 부착하기까지의 사이에 성막실 중의 귀가스가 조금 도입된다. 이 반응성 스피터링에서 필요시되는 귀가스로서

바람직한 것으로는, 아르곤, 크립톤, 크세논을 들 수 있다. 또, 박막의 응력을 완화하기 위해, 원자량이 작은 헬륨, 네온을 박막에 적극적으로 도입되게 할 수 있다.

- [0159] 제 1 실시 형태의 고투과층(22)의 산소 함유량은, 50 원자% 이상인 것이 요구된다.
- [0160] 규소계막은 ArF 노광광에 대한 굴절률  $n$ 이 매우 작고, ArF 노광광에 대한 소외 계수  $k$ 가 크다. 규소계막 중의 산소 함유량이 많아짐에 따라, 굴절률  $n$ 이 조금씩 커져 가고, 급격하게 소외 계수  $k$ 가 작아져 가는 경향이 있다. 여기에서, 규소에 산소를 첨가한 경우는, 동량의 원자%의 질소를 첨가한 경우보다, 굴절률의 증가는 작고, 소외 계수의 감소는 대폭으로 크다. 이 때문에, 위상 시프트막(2)에 요구되는 투과율을 얻고, 얇은 두께에서 요구되는 위상차도 확보하려면, 고투과층(22)의 산소 함유량을 50 원자% 이상으로 하는 것이 요구되며, 52 원자% 이상이면 보다 바람직하고, 55 원자% 이상이면 더욱더 바람직하다. 또, 고투과층(22)의 산소 함유량은, 67 원자% 이하이면 바람직하고, 66 원자% 이하이면 보다 바람직하다.
- [0161] 제 1 실시 형태의 고투과층(22)은, 소외 계수  $k$ 를 작게 하기 위해, 규소 및 산소로 이루어지는 재료로 형성하는 것이 바람직하다.
- [0162] 또한, 귀가스는, 박막에 대하여 RBS(Rutherford Back-Scattering Spectrometry)나 XPS와 같은 조성 분석을 행하여도 검출하는 것이 용이하지 않은 원소이다. 귀가스는, 고투과층(22)을 스퍼터링에 의해 형성할 때에 이용되는 가스이며, 그때에 고투과층(22)에 조금 도입된다. 이 때문에, 상기의 규소 및 질소로 이루어지는 재료에는, 귀가스를 함유하는 재료도 포함하고 있다고 간주할 수 있다.
- [0163] 또, 저투과층(21)을 규소 및 질소로 이루어지는 재료로 형성하고, 고투과층(22)을 규소 및 산소로 이루어지는 재료로 형성하는 것이 바람직하다. 이와 같이 하면, 위상 시프트막(2)은, 박막으로 소정의 위상차와 투과율을 얻을 수 있다는 효과가 있다.
- [0164] 저투과층(21) 및 고투과층(22)은, 질소와 산소를 제외하고 같은 구성 원소로 이루어지는 것이 바람직하다. 고투과층(22) 및 저투과층(21) 중 어느 것이 다른 구성 원소를 포함하고 있고, 이들이 접하여 적층하고 있는 상태에서 가열 처리 또는 광조사 처리가 행하여진 경우나 ArF 노광광의 조사가 행하여진 경우, 그 다른 구성 원소가 그 구성 원소를 포함하고 있지 않은 층의 층으로 이동하여 확산할 우려가 있다. 그리고, 저투과층(21) 및 고투과층(22)의 광학 특성이, 성막 당초로부터 크게 바뀌어 버릴 우려가 있다. 또, 특히 그 다른 구성 원소가 반금속 원소인 경우, 저투과층(21) 및 고투과층(22)을 다른 타겟을 이용하여 성막할 필요가 발생한다.
- [0165] 한편, 제 2 실시 형태의 마스크 블랭크의 경우, 고투과층(22)은, 규소, 질소 및 산소를 함유하는 재료, 바람직하게는 규소, 질소 및 산소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소 및 비금속 원소로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소와 산소로 이루어지는 재료로 형성된다. 이 고투과층(22)도, ArF 노광광에 대한 내광성이 저하하는 요인이 될 수 있는 전이 금속은 함유하지 않는다. 또, 이 고투과층(22)도, 전이 금속을 제외한 금속 원소에 대해서도, ArF 노광광에 대한 내광성이 저하하는 요인이 될 수 있는 가능성을 부정할 수 없기 때문에, 함유시키지 않는 것이 바람직하다. 이 고투과층(22)도, 규소에 더하여, 어느 반금속 원소를 함유해도 된다. 이 반금속 원소 중에서도, 붕소, 게르마늄, 안티몬 및 텔루르로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유시키면, 스퍼터링 타겟으로서 이용하는 규소의 도전성을 높이는 것을 기대할 수 있기 때문에, 바람직하다.
- [0166] 제 2 실시 형태의 고투과층(22)은, 질소 및 산소에 더하여, 어느 비금속 원소를 함유해도 된다. 제 2 실시 형태의 고투과층(22)은, 비금속 원소 중에서도, 탄소, 불소 및 수소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유시키면 바람직하다. 제 2 실시 형태의 고투과층(22)은, 귀가스를 함유해도 된다. 제 2 실시 형태의 고투과층(22)은, 질소의 함유량이 10 원자% 이상 또한 산소의 함유량이 30 원자% 이상인 것이 요구된다. 이 고투과층(22)의 산소 함유량은, 35 원자% 이상이면 보다 바람직하다. 이 고투과층(22)의 산소 함유량은, 45 원자% 이하이면 보다 바람직하다. 이 고투과층(22)의 질소 함유량은, 30 원자% 이하이면 보다 바람직하고, 25 원자% 이하이면 더욱 바람직하다. 또, 제 2 실시 형태의 저투과층(21) 및 고투과층(22)은, 질소와 산소를 제외하고 같은 구성 원소로 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 제 2 실시 형태의 고투과층(22)에 관한 그 외의 사항에 대해서는, 제 1 실시 형태의 고투과층(22)의 경우와 마찬가지로이다.
- [0167] 제 1 및 제 2 실시 형태의 마스크 블랭크에 있어서, 고투과층(22)은, 두께가 4nm 이하인 것이 요구된다. 고투과층(22)의 두께를 4nm 이하로 함으로써, EB 결함 수정의 수정 레이트를 빠르게 할 수 있다. 고투과층(22)의 두께는, 3nm 이하이면 보다 바람직하다. 한편, 고투과층(22)의 두께는, 1nm 이상인 것이 바람직하다. 고투과층(22)의 두께가 1nm 미만이면, 실질적으로 고투과층(22)은 혼합 영역으로만 되어 버려, 고투과층(22)에 요구되는 원하는 광학 특성을 얻을 수 없게 될 우려가 있다. 또, 고투과층(22)의 두께가 1nm 미만이면, 면(面) 내의

막두께의 균일성을 확보하는 것이 곤란해진다.

- [0168] 저투과층(21)은, 그 두께가 고투과층(22)의 두께보다도 두꺼운 것이 요구된다. 저투과층(21)의 두께가 고투과층(22)의 두께보다도 얇으면, 그와 같은 저투과층(21)을 갖는 위상 시프트막(2)은 요구되는 투과율과 위상차를 얻을 수 없게 된다. 또, 저투과층(21)은, 두께가 20nm 이하인 것이 요구되며, 18nm 이하이면 보다 바람직하고, 16nm 이하이면 더욱 바람직하다. 저투과층(21)의 두께가 20nm를 넘으면, 그와 같은 저투과층(21)을 갖는 위상 시프트막(2)은 요구되는 투과율과 위상차를 얻을 수 없게 된다.
- [0169] 위상 시프트막(2)에 있어서의 저투과층(21)과 고투과층(22)으로 이루어지는 적층 구조의 세트 수는, 3세트(합계 6층) 이상인 것이 요구된다. 그 적층 구조의 세트 수는, 4세트(합계 8층) 이상이면 보다 바람직하다. 이것은, 저투과층(21)과 고투과층(22)으로 이루어지는 적층 구조의 세트 수를 3세트(합계 6층) 이상으로 함으로써, 저투과층(21)과 고투과층(22)의 각 층의 두께가 얇아져, 위상 시프트막(2)의 EB 결함 수정의 수정 레이트를 대폭으로 빠르게 할 수 있기 때문이다. 전술과 같이, EB 결함 수정의 수정 레이트가 빠르면, 위상 시프트막(2)의 투광성 기관(1)과의 사이에서의 EB 결함 수정에 대한 수정 레이트비도 높아진다. 또, 이 적층 구조의 세트 수를 3세트(합계 6층) 이상으로 함으로써, 위상 시프트막(2)을 EB 결함 수정했을 때 및 드라이 에칭했을 때의 패턴 측면의 단차가 실용상 충분히 작은 것이 된다.
- [0170] 한편, 저투과층(21)과 고투과층(22)으로 이루어지는 적층 구조의 세트 수가 2세트(합계 4층) 이하, 또는 그 2세트와 그 위에 형성되는 최상층(23)을 포함시킨 합계 5층 이하의 경우에는, 소정의 위상차를 확보하기 위해 저투과층(21)과 고투과층(22)의 각 층의 두께를 두껍게 할 필요가 발생하기 때문에, 실용상 충분한 EB 결함 수정의 수정 레이트를 얻는 것이 어렵다. 또, 이 적층 구조의 세트 수가 2세트(합계 4층) 이하, 또는 그 2세트와 그 위에 형성되는 최상층(23)을 포함시킨 합계 5층 이하의 경우에는, 위상 시프트막을 EB 결함 수정했을 때 및 드라이 에칭했을 때의 패턴 측면에 단차가 눈에 띄는 것이 된다.
- [0171] 또, 위상 시프트막(2)에 있어서의 고투과층(22)과 저투과층(21)으로 이루어지는 적층 구조의 세트 수는, 6세트(합계 12층) 이하이면 바람직하고, 5세트(합계 10층) 이하이면 보다 바람직하다. 7세트를 넘는 적층 구조에서는, 고투과층(22)의 두께가 너무 얇아져 고투과층(22)이 상기의 혼합 영역으로만 되어 버릴 우려가 있다는 문제가 있다.
- [0172] 위상 시프트막(2)에 있어서의 저투과층(21)과 고투과층(22)은, 다른 막을 개재하지 않고, 직접 서로 접하여 적층하는 구조인 것이 바람직하다. 이 서로 접한 구조로 함으로써, 저투과층(21)과 고투과층(22)의 사이에 혼합 영역을 형성시켜, 위상 시프트막(2)의 EB 결함 수정에 대한 수정 레이트를 빠르게 할 수 있다.
- [0173] 저투과층(21)과 고투과층(22)으로 이루어지는 적층 구조는, 위상 시프트막(2)에 대한 EB 결함 수정의 종점 검출 정밀도의 관점에서, 투광성 기관(1)측으로부터 저투과층(21)과 고투과층(22)이 이 순서로 적층되어 있는 것이 요구된다.
- [0174] EB 결함 수정에서는, 흑결함 부분에 대하여 전자선을 조사했을 때에, 조사를 받은 부분으로부터 방출되는 오제 전자, 2차 전자, 특성 X선, 후방 산란 전자 중 적어도 어느 하나를 검출하고, 그 변화를 관찰함으로써 수정의 종점을 검출하고 있다. 예를 들면, 전자선의 조사를 받은 부분으로부터 방출되는 오제 전자를 검출하는 경우에는, 오제 전자 분광법(AES)에 의해, 주로 재료 조성의 변화를 관찰하고 있다. 또, 2차 전자를 검출하는 경우에는, SEM상으로부터 주로 표면 형상의 변화를 관찰하고 있다. 또한, 특성 X선을 검출하는 경우에는, 에너지 분산형 X선 분광법(EDX)이나 파장 분산 X선 분광법(WDX)에 의해, 주로 재료 조성의 변화를 관찰하고 있다. 후방 산란 전자를 검출하는 경우에는, 전자선 후방 산란 회절법(EBSD)에 의해, 주로 재료의 조성이나 결정 상태의 변화를 관찰하고 있다.
- [0175] 투광성 기관(1)은, 산화 규소를 주성분으로 하는 재료로 형성되어 있는 EB 결함 수정을 행하는 경우에 있어서의 위상 시프트막(2)과 투광성 기관(1) 사이에서의 종점 검출에서는, 수정의 진행에 수반하는 질소의 검출 강도의 저하로부터 산소의 검출 강도의 상승으로의 변화를 관찰하여 판정하게 된다. 이 점을 고려하면, 위상 시프트막(2)의 투광성 기관(1)과 접하는 층의 층은, 질소가 50 원자% 이상 함유되어 있는 저투과층(21)으로 하는 것이, EB 결함 수정 시의 종점 검출에 유리하다.
- [0176] 또, 위상 시프트막(2)을 드라이 에칭할 때에도 같은 것을 말할 수 있다. 위상 시프트막(2)의 투광성 기관(1)과 접하는 층의 층을 질소가 50 원자% 이상 함유되어 있는 저투과층(21)으로 함으로써, 위상 시프트막(2)의 드라이 에칭의 종점 검출에 질소를 사용할 수 있어, 에칭 종점의 검출 정밀도가 높아지므로 바람직하다.
- [0177] 제 1 및 제 2 실시 형태의 마스크 블랭크에 있어서, 저투과층(21)은, ArF 노광광에 대한 굴절률  $n$ 이 2.0 이상인

것이 바람직하고, 2.3 이상인 것이 보다 바람직하며, 2.5 이상인 것이 더욱 바람직하고, 그리고 소외 계수  $k$ 가 0.2 이상인 것이 바람직하며, 0.3 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 저투과층(21)은, ArF 노광광에 대한 굴절률을  $n$ 이 3.0 미만인 것이 바람직하고, 2.8 이하인 것이 보다 바람직하며, 그리고 소외 계수  $k$ 가 1.0 미만인 것이 바람직하고, 0.9 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.7 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.5 이하인 것이 더욱더 바람직하다.

[0178] 제 1 실시 형태의 마스크 블랭크에 있어서, 고투과층(22)은, ArF 노광광에 대한 굴절률  $n$ 이 2.0 미만인 것이 바람직하고, 1.8 이하인 것이 보다 바람직하며, 1.6 이하인 것이 더욱 바람직하고, 그리고 소외 계수  $k$ 가 0.1 이하인 것이 바람직하며, 0.05 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 고투과층(22)은, ArF 노광광에 대한 굴절률  $n$ 이 1.4 이상인 것이 바람직하고, 1.5 이상인 것이 보다 바람직하며, 그리고 소외 계수  $k$ 가 0.0 이상인 것이 바람직하다.

[0179] 한편, 제 2 실시 형태의 마스크 블랭크에 있어서, 고투과층(22)은, ArF 노광광에 대한 굴절률  $n$ 이 2.0 미만인 것이 바람직하고, 1.8 이하인 것이 보다 바람직하며, 1.6 이하인 것이 더욱 바람직하고, 그리고 소외 계수  $k$ 가 0.15 이하인 것이 바람직하며, 0.10 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 고투과층(22)은, ArF 노광광에 대한 굴절률  $n$ 이 1.4 이상인 것이 바람직하고, 1.5 이상인 것이 보다 바람직하며, 그리고 소외 계수  $k$ 가 0.0 이상인 것이 바람직하다.

[0180] 6층 이상의 적층 구조로 위상 시프트막(2)을 구성한 경우에, 위상 시프트막(2)으로서 요구되는 광학 특성인 ArF 노광광에 대한 소외의 위상차와 소외의 투과율을 만족하려면, 제 1 및 제 2 실시 형태의 마스크 블랭크의 고투과층(22) 및 저투과층(21)은, 각각 상기의 굴절률  $n$ 과 소외 계수  $k$ 의 범위에 없으면 실현이 곤란하기 때문이다.

[0181] 박막의 굴절률  $n$  및 소외 계수  $k$ 는, 그 박막의 조성만으로 정해지는 것은 아니다. 그 박막의 막 밀도 및 결정 상태 등도, 굴절률  $n$  및 소외 계수  $k$ 를 좌우하는 요소이다. 이 때문에, 반응성 스퍼터링으로 박막을 성막할 때의 여러 조건을 조정하여, 그 박막이 원하는 굴절률  $n$  및 소외 계수  $k$ 가 되도록 성막한다. 저투과층(21) 및 고투과층(22)을, 상기의 굴절률  $n$  및 소외 계수  $k$ 의 범위로 하려면, 반응성 스퍼터링으로 성막할 때에, 귀가스와 반응성 가스의 혼합 가스의 비율을 조정하는 것에만 한정되지 않는다. 반응성 스퍼터링으로 성막할 때에 있어서의 성막실 내의 압력, 타겟에 인가하는 전력, 타겟과 투광성 기관과의 사이의 거리 등의 위치 관계 등 다방면에 걸친다. 또, 이들 성막 조건은 성막 장치에 고유의 것이며, 형성되는 박막이 원하는 굴절률  $n$  및 소외 계수  $k$ 가 되도록 적절히 조정되는 것이다.

[0182] 저투과층(21) 및 고투과층(22)은, 스퍼터링에 의해 형성되지만, DC 스퍼터링, RF 스퍼터링 및 이온 빔 스퍼터링 등의 어느 스퍼터링도 적용 가능하다. 도전성이 낮은 타겟(규소 타겟, 반금속 원소를 함유하지 않는 또는 함유량이 적은 규소 화합물 타겟 등)을 이용하는 경우에 있어서는, RF 스퍼터링이나 이온 빔 스퍼터링을 적용하는 것이 바람직하지만, 성막 레이트를 고려하면, RF 스퍼터링을 적용하는 것이 보다 바람직하다.

[0183] 저투과층(21)을 반응성 스퍼터링에 의해 형성하는 경우는, 타겟으로서 규소 타겟 또는 규소에 반금속 원소 및 비금속 원소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료로 이루어지는 타겟을 이용하고, 가스로서 질소계 가스와 귀가스를 포함하는 스퍼터링 가스를 이용하는 것이 바람직하다. 이 반응성 스퍼터링에서는, 스퍼터링 가스가, 성막이 불안정해지는 경향을 갖는 전이 모드가 되는 질소 가스의 혼합 비율의 범위보다도 많은 질소 가스의 혼합 비율, 이른바 포이즌 모드(반응 모드)로 선정되는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 면(面) 내 및 제조 로트 사이에서 안정된 막두께 및 조성의 저투과층(21)을 형성하는 것이 가능해진다.

[0184] 저투과층 형성 공정에서 이용되는 질소계 가스는, 질소를 함유하는 가스이면 어느 가스도 적용 가능하다. 상기와 같이, 저투과층(21)은, 산소 함유량을 낮게 억제하는 것이 바람직하기 때문에, 산소를 함유하지 않는 질소계 가스를 적용하는 것이 바람직하고, 질소 가스( $N_2$  가스)를 적용하는 것이 보다 바람직하다.

[0185] 또, 저투과층 형성 공정에서 이용되는 귀가스는, 어느 귀가스도 적용 가능하다. 이 귀가스로서 바람직한 것으로는, 아르곤, 크립톤, 크세논을 들 수 있다. 또, 박막의 응력을 완화하기 위해, 원자량이 작은 헬륨, 네온을 박막에 적극적으로 도입되게 할 수 있다.

[0186] 제 1 실시 형태의 고투과층(22)은, 예를 들면, 타겟으로서 이산화 규소( $SiO_2$ )를, 스퍼터링 가스로서 귀가스를 이용한 RF 스퍼터링에 의해 형성할 수 있다. 이 방법은, 성막 레이트도 높고, 형성되는 막의 조성이 면 내 및 제조 로트 사이에서 안정되어 있다는 특징이 있다.

- [0187] 고투과층(22)을 반응성 스퍼터링에 의해 형성하는 경우는, 타겟으로서 규소 타겟 또는 규소에 반금속 원소 및 비금속 원소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료로 이루어지는 타겟을 이용하고, 가스로서 산소 gas와 귀가스를 포함하는 스퍼터링 가스를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0188] 여기에서, 고투과층 형성 공정에서 이용되는 귀가스는, 어느 귀가스도 적용 가능하다. 이 귀가스로서 바람직한 것으로는, 아르곤, 크립톤, 크세논을 들 수 있다. 또, 박막의 응력을 완화하기 위해, 원자량이 작은 헬륨, 네온을 박막에 적극적으로 도입하게 할 수 있다.
- [0189] 한편, 제 2 실시 형태의 고투과층(22)은, 타겟으로서 규소 타겟 또는 규소에 반금속 원소 및 비금속 원소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료로 이루어지는 타겟을 이용하여, 질소 가스 및 산소 가스의 반응성 gas와 귀가스를 포함하는 스퍼터링 가스를 이용한 반응성 스퍼터링에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 또한, 고투과층(22)을 반응성 스퍼터링으로 형성할 때에 이용하는 반응성 gas로, 산화 질소계 가스를 선택해도 된다.
- [0190] 위상 시프트막(2)은, 도 1에 나타나 있는 바와 같이, 투광성 기관(1)으로부터 가장 떨어진 위치에, 규소, 질소 및 산소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소 및 비금속 원소로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소와 산소로 이루어지는 재료로 형성된 최상층(23)을 구비하는 것이 바람직하다.
- [0191] 위상 시프트막(2)의 고투과층(22)은 저투과층(21)에 비해 EB 결함 수정의 수정 레이트가 대폭으로 느리므로, 저투과층(21)의 층 수와 비교하여 고투과층(22)의 층 수를 줄이는 것이 바람직하다. 또, 고투과층(22)으로는 가장 높은 곳에 위치하는 고투과층(최상 고투과층(22'))의 위에 규소와 질소를 함유하는 재료로 이루어지는 최상층(23)을 형성하면, EB 결함 수정의 수정 레이트가 빠른 혼합층이 최상 고투과층(22')의 위에 형성되어, EB 결함 수정의 수정 레이트가 빨라진다. 이러한 점에서, 위상 시프트막(2)의 최상층은, 고투과층(22)이 아니라 규소, 질소 및 산소로 이루어지는 재료, 또는 이 재료에 반금속 원소 및 비금속 원소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료로 형성된 최상층(23)인 것이 바람직하다. 또, 이 최상층(23)을 설치함으로써, 위상 시프트막(2)의 막 응력의 조정이 용이해진다.
- [0192] 산소를 적극적으로 함유시키지 않고, 또한 질소를 함유시킨 규소계 재료막은, ArF 노광광에 대한 내광성은 높지만, 산소를 적극적으로 함유시킨 규소계 재료막에 비해 내약성이 낮은 경향에 있다. 또, 위상 시프트막(2)의 투광성 기관(1)측과는 반대측의 최상층(23)으로서, 산소를 적극적으로 함유시키지 않고, 또한 질소를 함유시킨 저투과층(21) 또는 고투과층(22)을 배치한 마스크 블랭크의 경우, 그 마스크 블랭크로부터 제작한 위상 시프트 마스크에 대하여 마스크 세정을 행하는 것이나 대기 중에서의 보관을 행함으로써, 위상 시프트막(2)의 표층이 산화해 가는 것을 회피하는 것은 어렵다. 위상 시프트막(2)의 표층이 산화하면, 박막의 성막 시의 광학 특성으로부터 크게 바뀌어 버린다. 그래서, 저투과층(21) 및 고투과층(22)의 적층 구조의 위에, 추가로, 규소, 질소 및 산소로 이루어지는 재료, 또는 이 재료에 반금속 원소 및 비금속 원소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료로 형성된 최상층(23)을 설치하는 것이 바람직하다.
- [0193] 규소, 질소 및 산소로 이루어지는 재료, 또는 반금속 원소 및 비금속 원소로부터 선택되는 1 이상의 원소와 규소와 질소와 산소로 이루어지는 재료로 형성된 최상층(23)은, 층의 두께 방향에서 거의 같은 조성인 구성 외에, 층의 두께 방향에서 조성 경사진 구성(최상층(23)이 투광성 기관(1)으로부터 멀어져감에 따라 층 중의 산소 함유량이 증가해 가는 조성 경사를 갖는 구성)도 포함된다. 층의 두께 방향에서 거의 같은 조성인 구성의 최상층(23)에 적합한 재료로는, SiON을 들 수 있다. 층의 두께 방향에서 조성 경사진 구성의 최상층(23)으로는, 투광성 기관(1)측이 SiN이고, 투광성 기관(1)으로부터 멀어져 감에 따라 산소 함유량이 증가하여, 표층이 SiO<sub>2</sub> 또는 SiON인 구성인 것이 바람직하다.
- [0194] 최상층(23)은, 스퍼터링에 의해 형성되지만, DC 스퍼터링, RF 스퍼터링 및 이온 빔 스퍼터링 등의 어느 스퍼터링도 적용 가능하다. 도전성이 낮은 타겟(규소 타겟, 반금속 원소를 함유하지 않는 또는 함유량이 적은 규소 화합물 타겟 등)을 이용하는 경우에 있어서는, RF 스퍼터링이나 이온 빔 스퍼터링을 적용하는 것이 바람직하지만, 성막 레이트를 고려하면, RF 스퍼터링을 적용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0195] 또, 마스크 블랭크(100)의 제조 방법에서는, 규소 타겟 또는 규소에 반금속 원소 및 비금속 원소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료로 이루어지는 타겟을 이용하고, 귀가스를 포함하는 스퍼터링 가스 중에서의 스퍼터링에 의해, 위상 시프트막(2)의 투광성 기관(1)으로부터 가장 떨어진 위치에 최상층(23)을 형성하는 최상층 형성 공정을 갖는 것이 바람직하다.
- [0196] 또한, 이 마스크 블랭크(100)의 제조 방법에서는, 규소 타겟을 이용하고, 질소 gas와 귀gas로 이루어지는 스퍼터링 가스 중에서의 반응성 스퍼터링에 의해, 위상 시프트막(2)의 투광성 기관(1)으로부터 가장 떨어진 위치

에 최상층(23)을 형성하고, 상기 최상층(23)의 적어도 표층을 산화시키는 처리를 행하는 최상층 형성 공정을 갖는 것이 보다 바람직하다. 이 경우에 있어서의 최상층(23)의 표층을 산화시키는 처리로는, 대기 중 등의 산소를 함유하는 기체 중에 있어서의 가열 처리, 대기 중 등의 산소를 함유하는 기체 중에서의 플래시 램프 등의 광조사 처리, 오존이나 산소 플라즈마를 최상층(23)에 접촉시키는 처리 등을 들 수 있다.

[0197] 최상층(23)의 형성에는, 규소 타겟 또는 규소에 반금속 원소 및 비금속 원소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료로 이루어지는 타겟을 이용하고, 질소 가스와 산소 가스와 귀가스를 포함하는 스퍼터링 가스 중에서의 반응성 스퍼터링에 의해 형성하는 최상층 형성 공정을 적용할 수 있다. 이 최상층 형성 공정은, 층의 두께 방향에서 거의 같은 조성인 구성의 최상층(23) 및 조성 경사진 구성의 최상층(23) 중 어느 최상층(23)의 형성에도 적용할 수 있다.

[0198] 또, 최상층(23)의 형성에는, 이산화 규소(SiO<sub>2</sub>) 타겟 또는 이산화 규소(SiO<sub>2</sub>)에 반금속 원소 및 비금속 원소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료로 이루어지는 타겟을 이용하고, 질소계 가스와 귀가스를 포함하는 스퍼터링 가스 중에서의 스퍼터링에 의해 형성하는 최상층 형성 공정을 적용할 수 있다. 이 최상층 형성 공정은, 층의 두께 방향에서 거의 같은 조성인 구성의 최상층(23)과, 조성 경사진 구성의 최상층(23) 중 어느 최상층의 형성에도 적용할 수 있다.

[0199] 또한, 최상층(23)은 필수가 아니며, 위상 시프트막(2)의 최상면이 고투과층(22)(22')으로 되어있어도 된다.

[0200] [[차광막]]

[0201] 마스크 블랭크(100)에 있어서, 위상 시프트막(2) 상에 차광막(3)을 구비하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 위상 시프트 마스크(200)(도 2 참조)에서는, 전사 패턴이 형성되는 영역(전사 패턴 형성 영역)의 외주 영역은, 노광 장치를 이용하여 반도체 웨이퍼 상의 레지스트막에 노광 전사했을 때에 외주 영역을 투과한 노광광에 의한 영향을 레지스트막이 받지 않도록, 소정치 이상의 광학 농도(OD)를 확보하는 것이 요구되고 있다. 위상 시프트 마스크(200)의 외주 영역에서는, 광학 농도가 2.0보다도 큰 것이 적어도 요구되고 있다. 상기과 같이, 위상 시프트막(2)은 소정의 투과율로 노광광을 투과하는 기능을 갖고 있어, 위상 시프트막(2)만으로는 상기의 광학 농도를 확보하는 것은 곤란하다. 이 때문에, 마스크 블랭크(100)를 제조하는 단계에서 위상 시프트막(2)의 위에, 부족한 광학 농도를 확보하기 위해 차광막(3)을 적층해 두는 것이 바람직하다. 이와 같은 마스크 블랭크(100)의 구성으로 함으로써, 위상 시프트막(2)을 제조하는 도중에, 위상 시프트 효과를 사용하는 영역(기본적으로 전사 패턴 형성 영역)의 차광막(3)을 제거하면, 외주 영역에 상기의 광학 농도가 확보된 위상 시프트 마스크(200)를 제조할 수 있다. 또한, 마스크 블랭크(100)는, 위상 시프트막(2)과 차광막(3)의 적층 구조에 있어서의 광학 농도가 2.5 이상이면 바람직하고, 2.8 이상이면 보다 바람직하다. 또, 차광막(3)의 박막화를 위해, 위상 시프트막(2)과 차광막(3)의 적층 구조에 있어서의 광학 농도는 4.0 이하이면 바람직하다.

[0202] 차광막(3)은, 단층 구조 및 2층 이상의 적층 구조 중 어느 것도 적용 가능하다. 또, 단층 구조의 차광막(3) 및 2층 이상의 적층 구조의 차광막(3)의 각 층은, 막 또는 층의 두께 방향에서 거의 같은 조성인 구성이어도 되고, 층의 두께 방향에서 조성 경사진 구성이어도 된다.

[0203] 차광막(3)은, 위상 시프트막(2)과의 사이에 다른 막을 개재하지 않는 경우에 있어서는, 위상 시프트막(2)에 패턴을 형성할 때에 이용되는 에칭 가스에 대하여 충분한 에칭 선택성을 갖는 재료를 적용할 필요가 있다. 이 경우, 차광막(3)은, 크롬을 함유하는 재료로 형성하는 것이 바람직하다. 이 차광막(3)을 형성하는 크롬을 함유하는 재료로는, 크롬 금속 외에, 크롬에 산소, 질소, 탄소, 붕소 및 불소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료를 들 수 있다.

[0204] 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(3)을 형성하는 재료로는, 크롬에 산소, 질소, 탄소, 붕소 및 불소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료를 이용하는 것이 바람직하다. 또, 차광막(3)을 형성하는 크롬을 함유하는 재료에, 인듐, 몰리브덴 및 주석 중 1 이상의 원소를 함유시켜도 된다. 인듐, 몰리브덴 및 주석 중 1 이상의 원소를 함유시킴으로써, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스에 대한 에칭 레이트를 보다 높게 할 수 있다.

[0205] 한편, 마스크 블랭크(100)에 있어서, 차광막(3)과 위상 시프트막(2)과의 사이에 다른 막을 개재하는 구성으로 하는 경우에 있어서는, 상기의 크롬을 함유하는 재료로 그 다른 막(에칭 스톱퍼 겸 에칭 마스크막)을 형성하고, 규소를 함유하는 재료로 차광막(3)을 형성하는 구성으로 하는 것이 바람직하다. 크롬을 함유하는 재료는, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스에 의해 에칭되지만, 유기계 재료로 형성되는 레지스트막은, 이 혼합 가스로

에칭되기 쉽다. 규소를 함유하는 재료는, 일반적으로 불소계 가스나 염소계 가스로 에칭된다. 이들 에칭 가스는 기본적으로 산소를 함유하지 않기 때문에, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스에 의해 에칭하는 경우보다도, 유기계 재료로 형성되는 레지스트막의 감막량을 저감할 수 있다. 이 때문에, 레지스트막의 막두께를 저감할 수 있다.

[0206] 차광막(3)을 형성하는 규소를 함유하는 재료에는, 전이 금속을 함유시켜도 되고, 전이 금속 이외의 금속 원소를 함유시켜도 된다. 이것은, 이 마스크 블랭크(100)로부터 위상 시프트 마스크(200)를 제작한 경우, 차광막(3)에서 형성되는 패턴은, 기본적으로 외주 영역의 차광대 패턴이며, 전사 패턴 형성 영역에 비해 ArF 노광광이 조사되는 적산량이 적은 경우나, 이 차광막(3)이 미세 패턴으로 남아 있는 경우는 드물어, ArF 내광성이 낮아도 실질적인 문제는 발생하기 어렵기 때문이다. 또, 차광막(3)에 전이 금속을 함유시키면, 함유시키지 않는 경우에 비해 차광 성능이 크게 향상하여, 차광막의 두께를 얇게 하는 것이 가능해지기 때문이다. 차광막(3)에 함유시키는 전이 금속으로는, 몰리브덴(Mo), 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 티탄(Ti), 크롬(Cr), hafnium(Hf), 니켈(Ni), 바나듐(V), 지르코늄(Zr), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 니오브(Nb), 팔라듐(Pd) 등 중 어느 하나의 금속 또는 이들 금속의 합금을 들 수 있다.

[0207] 한편, 차광막(3)을 형성하는 규소를 함유하는 재료로서, 규소 및 질소로 이루어지는 재료, 또는 규소 및 질소로 이루어지는 재료에 반금속 원소 및 비금속 원소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료를 적용해도 된다.

[0208] 상기의 위상 시프트막(2)에 적층하여 차광막(3)을 구비하는 마스크 블랭크(100)에 있어서, 차광막(3)의 위에 차광막(3)을 에칭할 때에 이용되는 에칭 가스에 대하여 에칭 선택성을 갖는 재료로 형성된 하드 마스크막(4)을 추가로 적층시킨 구성으로 하면 보다 바람직하다. 차광막(3)은, 소정의 광학 농도를 확보하는 기능이 필수이기 때문에, 그 두께를 저감하는 데는 한계가 있다. 하드 마스크막(4)은, 그 바로 아래의 차광막(3)에 패턴을 형성하는 드라이 에칭이 끝날 때까지의 동안, 에칭 마스크로서 기능할 수 있을 만큼의 막의 두께가 있으면 충분하며, 기본적으로 광학 특성의 제한을 받지 않는다. 이 때문에, 하드 마스크막(4)의 두께는 차광막(3)의 두께에 비해 대폭으로 얇게 할 수 있다. 그리고, 유기계 재료의 레지스트막은, 이 하드 마스크막(4)에 패턴을 형성하는 드라이 에칭이 끝날 때까지의 동안, 에칭 마스크로서 기능할 만큼의 막의 두께가 있으면 충분하므로, 종래보다도 대폭으로 레지스트막의 두께를 얇게 할 수 있다.

[0209] 이 하드 마스크막(4)은, 차광막(3)이 크롬을 함유하는 재료로 형성되어 있는 경우는, 상기의 규소를 함유하는 재료로 형성되는 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 실시하여, 표면의 밀착성을 향상시키는 것이 바람직하다. 또한, 이 경우의 하드 마스크막(4)은, SiO<sub>2</sub>, SiN, SiON 등으로 형성되는 것이 보다 바람직하다. 또, 차광막(3)이 크롬을 함유하는 재료로 형성되어 있는 경우에 있어서의 하드 마스크막(4)의 재료로서, 상기 외에, 탄탈을 함유하는 재료도 적용 가능하다. 이 경우에 있어서의 탄탈을 함유하는 재료로는, 탄탈 금속 외에, 탄탈에 질소, 산소, 붕소 및 탄소로부터 선택되는 1 이상의 원소를 함유시킨 재료 등을 들 수 있다. 그 재료로서, 예를 들면, Ta, TaN, TaON, TaBN, TaBON, TaCN, TaCON, TaBCN, TaBOCN 등을 들 수 있다. 한편, 이 하드 마스크막(4)은, 차광막(3)이 규소를 함유하는 재료로 형성되어 있는 경우는, 상기의 크롬을 함유하는 재료로 형성되는 것이 바람직하다.

[0210] 마스크 블랭크(100)에 있어서, 투광성 기관(1)과 위상 시프트막(2)과의 사이에, 투광성 기관(1) 및 위상 시프트막(2) 모두 에칭 선택성을 갖는 재료(상기의 크롬을 함유하는 재료, 예를 들면, Cr, CrN, CrC, CrO, CrON, CrC 등)로 이루어지는 에칭 스토퍼막을 형성해도 된다. 또한, 이 에칭 스토퍼막을 알루미늄을 함유하는 재료로 형성해도 된다.

[0211] 마스크 블랭크(100)에 있어서, 상기 하드 마스크막(4)의 표면에 접하여, 유기계 재료의 레지스트막이 100nm 이하의 막두께로 형성되어 있는 것이 바람직하다. DRAM hp32nm 세대에 대응하는 미세 패턴의 경우, 하드 마스크막(4)에 형성해야 하는 전사 패턴(위상 시프트 패턴)에, 선폭이 40nm의 SRAF(Sub-Resolution Assist Feature)가 설치되는 경우가 있다. 그러나, 이 경우라도, 레지스트 패턴의 단면 애스펙트비를 1:2.5로 낮출 수 있으므로, 레지스트막의 현상 시, 린스 시 등에 레지스트 패턴이 도괴(倒壞)나 이탈하는 것을 억제할 수 있다. 또한, 레지스트막은, 막두께가 80nm 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0212] [위상 시프트 마스크와 그 제조 방법]

[0213] 도 2에, 본 발명의 실시 형태인 마스크 블랭크(100)로부터 위상 시프트 마스크(200)를 제조하는 공정의 단면 모

식도를 나타낸다.

- [0214] 본 발명의 제 1 실시 형태의 위상 시프트 마스크(200)는, 투광성 기관(1) 상에, 전사 패턴을 갖는 위상 시프트막(2)(위상 시프트 패턴(2a))을 구비한 위상 시프트 마스크로서, 위상 시프트막(2)은, ArF 엑시머 레이저의 노광광을 10% 이상의 투과율로 투과시키는 기능과, 위상 시프트막(2)을 투과한 노광광에 대하여 위상 시프트막(2)의 두께와 같은 거리만큼 공기 중을 통과한 노광광과의 사이에서 150도 이상 200도 이하의 위상차를 발생시키는 기능을 갖고, 위상 시프트막(2)은, 투광성 기관(1)측으로부터 저투과층(21)과 고투과층(22)이 이 순서로 교대로 6층 이상 적층된 구조를 포함하고, 저투과층(21)은, 규소 및 질소를 함유하며, 질소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고, 고투과층(22)은, 규소 및 산소를 함유하며, 산소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고, 저투과층(21)의 두께는, 상기 고투과층(22)의 두께보다도 두껍고, 고투과층(22)은, 두께가 4nm 이하인 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0215] 또, 본 발명의 제 2 실시 형태의 위상 시프트 마스크(200)는, 투광성 기관(1) 상에, 전사 패턴을 갖는 위상 시프트막(2)(위상 시프트 패턴(2a))을 구비한 위상 시프트 마스크로서, 위상 시프트막(2)은, ArF 엑시머 레이저의 노광광을 10% 이상의 투과율로 투과시키는 기능과, 위상 시프트막(2)을 투과한 노광광에 대하여 위상 시프트막(2)의 두께와 같은 거리만큼 공기 중을 통과한 노광광과의 사이에서 150도 이상 200도 이하의 위상차를 발생시키는 기능을 갖고, 위상 시프트막(2)은, 투광성 기관(1)측으로부터 저투과층(21)과 고투과층(22)이 이 순서로 교대로 6층 이상 적층된 구조를 포함하고, 저투과층(21)은, 규소 및 질소를 함유하며, 질소의 함유량이 50 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고, 고투과층(22)은, 규소, 질소 및 산소를 함유하며, 질소의 함유량이 10 원자% 이상 또한 산소의 함유량이 30 원자% 이상인 재료로 형성되어 있고, 저투과층(21)의 두께는, 상기 고투과층(22)의 두께보다도 두껍고, 고투과층(22)은, 두께가 4nm 이하인 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0216] 이 제 1 실시 형태의 위상 시프트 마스크(200)는, 제 1 실시 형태의 마스크 블랭크(100)와 마찬가지로 기술적 특징을 갖고 있다. 또, 제 2 실시 형태의 위상 시프트 마스크(200)는, 제 2 실시 형태의 마스크 블랭크(100)와 마찬가지로 기술적 특징을 갖고 있다. 각 실시 형태의 위상 시프트 마스크(200)에 있어서의 투광성 기관(1), 위상 시프트막(2)의 저투과층(21), 고투과층(22) 및 최상층(23), 그리고 차광막(3)에 관한 사항에 대해서는, 각 실시 형태의 마스크 블랭크(100)와 마찬가지로 한다.
- [0217] 또, 본 발명의 제 1 및 제 2 실시 형태의 위상 시프트 마스크(200)의 제조 방법은, 상기의 제 1 및 제 2 실시 형태의 마스크 블랭크(100)를 이용하는 것으로서, 드라이 에칭에 의해 차광막(3)에 전사 패턴을 형성하는 공정과, 전사 패턴을 갖는 차광막(3)(차광 패턴(3a))을 마스크로 하는 드라이 에칭에 의해 위상 시프트막(2)에 전사 패턴을 형성하는 공정과, 차광대를 포함하는 패턴을 갖는 레지스트막(레지스트 패턴(6b))을 마스크로 하는 드라이 에칭에 의해 차광막(3)(차광 패턴(3a))에 차광대를 포함하는 패턴(차광 패턴(3b))을 형성하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0218] 이와 같은 위상 시프트 마스크(200)는, ArF 내광성이 높아, ArF 엑시머 레이저의 노광광이 적산 조사된 후의 것 이어도, 위상 시프트 패턴(2a)의 CD(Critical Dimension) 변화(두꺼워짐)를 작은 범위로 억제할 수 있다.
- [0219] 근래의 DRAM hp32nm 세대에 대응하는 미세 패턴을 갖는 위상 시프트 마스크(200)를 제조하는 경우, 마스크 블랭크(100)의 위상 시프트막(2)에 드라이 에칭에 의해 전사 패턴을 형성한 단계에서, 흑결함 부분이 전혀 없다는 케이스는 상당히 적다. 또, 상기의 미세 패턴을 갖는 위상 시프트막(2)의 흑결함 부분에 대하여 행하는 결함 수정에는, EB 결함 수정이 적용되는 경우가 많다. 위상 시프트막(2)은, EB 결함 수정에 대한 수정 레이트가 빨라, 위상 시프트막(2)의 투광성 기관(1)과의 사이에서의 EB 결함 수정에 대한 수정 레이트비가 높다. 이 때문에, 위상 시프트막(2)의 흑결함 부분에 대하여, 투광성 기관(1)의 표면이 과도하게 굴입되는 것이 억제되어, 수정 후의 위상 시프트 마스크(200)는 높은 전사 정밀도를 갖는다.
- [0220] 이러한 점에서, ArF 엑시머 레이저를 노광광으로 하는 노광 장치의 마스크 스테이지에, 흑결함 부분에 대한 EB 결함 수정과 ArF 노광광의 적산 조사가 행하여진 위상 시프트 마스크(200)를 세트하고, 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 위상 시프트 패턴(2a)을 노광 전사할 때에도, 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 설계 사양을 충분히 만족하는 정밀도로 패턴을 전사할 수 있다.
- [0221] 이하, 도 2에 나타내는 제조 공정에 따라, 제 1 및 제 2 실시 형태의 위상 시프트 마스크(200)의 제조 방법의 일례를 설명한다. 또한, 이 예에서는, 차광막(3)에는 크롬을 함유하는 재료를 적용하고, 하드 마스크막(4)에는 규소를 함유하는 재료를 적용하고 있다.
- [0222] 우선, 마스크 블랭크(100)에 있어서의 하드 마스크막(4)에 접하여, 레지스트막을 스핀 도포법에 의해 형성한다.

다음으로, 레지스트막에 대하여, 위상 시프트막(2)에 형성해야 하는 전사 패턴(위상 시프트 패턴)인 제 1 패턴을 노광 묘화하고, 추가로 현상 처리 등의 소정의 처리를 행하여, 위상 시프트 패턴을 갖는 제 1 레지스트 패턴(5a)을 형성한다(도 2(a) 참조). 계속해서, 제 1 레지스트 패턴(5a)을 마스크로 하고, 불소계 가스를 이용한 드라이 에칭을 행하여, 하드 마스크막(4)에 제 1 패턴(하드 마스크 패턴(4a))을 형성한다(도 2(b) 참조).

[0223] 다음으로, 레지스트 패턴(5a)을 제거하고 나서, 하드 마스크 패턴(4a)을 마스크로 하고, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스를 이용한 드라이 에칭을 행하여, 차광막(3)에 제 1 패턴(차광 패턴(3a))을 형성한다(도 2(c) 참조). 계속해서, 차광 패턴(3a)을 마스크로 하고, 불소계 가스를 이용한 드라이 에칭을 행하여, 위상 시프트막(2)에 제 1 패턴(위상 시프트 패턴(2a))을 형성하고, 또한 동시에 하드 마스크 패턴(4a)도 제거한다(도 2(d) 참조).

[0224] 다음으로, 마스크 블랭크(100) 상에 레지스트막을 스핀 도포법에 의해 형성한다. 다음으로, 레지스트막에 대하여, 차광막(3)에 형성해야 하는 패턴(차광 패턴)인 제 2 패턴을 노광 묘화하고, 추가로 현상 처리 등의 소정의 처리를 행하여, 차광 패턴을 갖는 제 2 레지스트 패턴(6b)을 형성한다(도 2(e) 참조). 계속해서, 제 2 레지스트 패턴(6b)을 마스크로 하고, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스를 이용한 드라이 에칭을 행하여, 차광막(3)에 제 2 패턴(차광 패턴(3b))을 형성한다(도 2(f) 참조). 추가로, 제 2 레지스트 패턴(6b)을 제거하고, 세정 등의 소정의 처리를 거쳐, 위상 시프트 마스크(200)를 얻는다(도 2(g) 참조).

[0225] 상기의 드라이 에칭에서 사용되는 염소계 가스로는, Cl이 포함되어 있으면 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 염소계 가스로서, Cl<sub>2</sub>, SiCl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub> 등을 들 수 있다. 또, 상기의 드라이 에칭에서 사용되는 불소계 가스로는, F가 포함되어 있으면 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 불소계 가스로서, SF<sub>6</sub>, CHF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 등을 들 수 있다. 특히, C를 포함하지 않는 불소계 가스는, 유리 재료의 투광성 기관(1)에 대한 에칭 레이트가 비교적 낮기 때문에, 투광성 기관(1)에의 데미지를 보다 작게 할 수 있다.

[0226] [반도체 디바이스의 제조 방법]

[0227] 본 발명의 제 1 및 제 2 실시 형태의 반도체 디바이스의 제조 방법은, 상기의 제 1 및 제 2 실시 형태의 위상 시프트 마스크(200) 또는 상기의 제 1 및 제 2 실시 형태의 마스크 블랭크(100)를 이용하여 제조된 제 1 및 제 2 실시 형태의 위상 시프트 마스크(200)를 이용하여, 반도체 기관 상의 레지스트막에 패턴을 노광 전사하는 것을 특징으로 하고 있다. 본 발명의 위상 시프트 마스크(200)나 마스크 블랭크(100)는, 상기한 바와 같은 효과를 갖기 때문에, ArF 엑시머 레이저를 노광광원으로 하는 노광 장치의 마스크 스테이지에, 흑결함 부분에 대한 EB 결함 수정과 ArF 노광광의 적산 조사가 행하여진 위상 시프트 마스크(200)를 세트하고, 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 위상 시프트 패턴(2a)을 노광 전사할 때에도, 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 설계 사양을 충분히 만족하는 정밀도로 패턴을 전사할 수 있다. 이 때문에, 이 레지스트막의 패턴을 마스크로 하여, 하층막을 드라이 에칭해 회로 패턴을 형성한 경우, 정밀도 부족에 기인하는 배선 단락(短絡)이나 단선(斷線)이 없는 고정밀도의 회로 패턴을 형성할 수 있다.

[0228] **실시예**

[0229] 이하, 실시예에 의해, 본 발명의 실시 형태를 더욱 구체적으로 설명한다.

[0230] (실시예 1)

[0231] [마스크 블랭크의 제조]

[0232] 주표면의 치수가 약 152mm×약 152mm이고, 두께가 약 6.25mm인 합성 석영 유리로 이루어지는 투광성 기관(1)을 준비했다. 이 투광성 기관(1)은, 단면(端面) 및 주표면이 소정의 표면 거칠기로 연마되고, 그 후, 소정의 세정 처리 및 건조 처리가 실시된 것이었다.

[0233] 다음으로, 매엽식 RF 스퍼터 장치 내에 투광성 기관(1)을 설치하고, 규소(Si) 타겟을 이용하며, 크립톤(Kr), 헬륨(He) 및 질소(N<sub>2</sub>)의 혼합 가스(유량비 Kr:He:N<sub>2</sub>=1:10:3, 압력=0.09Pa)를 스퍼터링 가스로 하고, RF 전원의 전력을 2.8kW로 하여, 반응성 스퍼터링(RF 스퍼터링)에 의해, 투광성 기관(1) 상에, 규소 및 질소로 이루어지는 저투과층(21)(Si:N=44 원자%:56 원자%)을 14.5nm의 두께로 형성했다. 다른 투광성 기관의 주표면에 대하여, 같은 조건으로 저투과층만을 형성하고, 분광 엘립소미터(J.A.Woollam사 제조 M-2000D)를 이용하여 이 저투과층의 광학 특성을 측정하면, 파장 193nm에 있어서의 굴절률 n이 2.66, 소실 계수 k가 0.38이었다.

[0234] 또한, 이 저투과층(21)을 성막할 때에 이용한 조건은, 그 사용한 매엽식 RF 스퍼터 장치에서 사전에, 스퍼터링

가스에 있어서의 Kr 가스, He 가스 및 N<sub>2</sub> 가스의 혼합 가스 중의 N<sub>2</sub> 가스의 유량비와, 성막 속도와의 관계를 검증하고, 포이즌 모드(반응 모드)의 영역에서 안정적으로 성막할 수 있는 유량비 등의 성막 조건을 선정하고 있다. 또, 저투과층(21)의 조성은, XPS(X선 광전자 분광법)에 의한 측정에 의해 얻어진 결과이다. 이하, 다른 막에 관해서도 마찬가지이다.

[0235] 다음으로, 매엽식 RF 스퍼터 장치 내에, 저투과층(21)이 적층된 투광성 기판(1)을 설치하고, 이산화 규소(SiO<sub>2</sub>) 타겟을 이용하며, 아르곤(Ar) 가스(압력=0.03Pa)를 스퍼터링 가스로 하고, RF 전원의 전력을 1.5kW로 하여, 반응성 스퍼터링(RF 스퍼터링)에 의해, 저투과층(21) 상에, 규소 및 산소로 이루어지는 고투과층(22)(Si:O=34 원자%:66 원자%)을 2.0nm의 두께로 형성했다. 다른 투광성 기판의 주표면에 대하여, 같은 조건으로 고투과층(22)만을 형성하고, 분광 엘립소미터(J.A.Woolam사 제조 M-2000D)를 이용하여 이 고투과층(22)의 광학 특성을 측정한다, 파장 193nm에 있어서의 굴절률 n이 1.59, 소외 계수 k가 0.0이었다.

[0236] 이상의 순서에 의해, 투광성 기판(1)의 표면에 접하여, 저투과층(21)과 고투과층(22)이 이 순서로 적층된 1세트의 적층 구조가 형성되었다. 다음으로, 이 1세트의 적층 구조가 형성된 투광성 기판(1)의 고투과층(22)의 표면에 접하여, 마찬가지로의 순서로 저투과층(21)과 고투과층(22)의 적층 구조를 추가로 2세트 형성했다.

[0237] 다음으로, 이 저투과층(21)과 고투과층(22)의 적층 구조를 3세트(층 수 6) 구비하는 투광성 기판(1)을 매엽식 RF 스퍼터 장치 내에 설치하고, 저투과층(21)을 형성할 때와 같은 성막 조건으로, 투광성 기판(1)측으로부터 가장 먼 고투과층(22)의 표면에 접하여 최상층(23)을 14.5nm의 두께로 형성했다. 이상의 순서에 의해, 투광성 기판(1) 상에, 저투과층(21)과 고투과층(22)의 적층 구조를 3세트 갖고, 그 위에 최상층(23)을 갖는, 합계 7층 구조의 위상 시프트막(2)을 합계 막두께 64.0nm로 형성했다.

[0238] 다음으로, 이 위상 시프트막(2)이 형성된 투광성 기판(1)에 대하여, 대기 중에 있어서 가열 온도 500℃, 처리 시간 1시간의 조건으로 가열 처리를 행하였다. 가열 처리 후의 위상 시프트막(2)에 대하여, 위상 시프트량 측정 장치(레이저 테크사 제조 MPM-193)로 ArF 엑시머 레이저의 광의 파장(약 193nm)에 있어서의 투과율 및 위상차를 측정한다, 투과율은 17.9%, 위상차가 175.4도였다.

[0239] 다른 투광성 기판(1)에 대하여, 마찬가지로의 순서로 가열 처리를 행한 후의 위상 시프트막(2)을 형성하고, 위상 시프트막(2)의 단면을 TEM(Transmission Electron Microscopy)으로 관찰한다, 최상층(23)은, 투광성 기판(1)측으로부터 멀어짐에 따라, 산소 함유량이 증가하고 있는 조성 경사를 갖는 구조로 되어 있었다. 또, 저투과층(21)과 고투과층(22)의 계면 근방에 약 0.4nm의 혼합 영역이 있는 것이 확인되었다.

[0240] 다음으로, 매엽식 DC 스퍼터 장치 내에 가열 처리 후의 위상 시프트막(2)이 형성된 투광성 기판(1)을 설치하고, 크롬(Cr) 타겟을 이용하며, 아르곤(Ar), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 및 헬륨(He)의 혼합 가스(유량비 Ar:CO<sub>2</sub>:He=18:33:28, 압력=0.15Pa)를 스퍼터링 가스로 하고, DC 전원의 전력을 1.8kW로 하여, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 위상 시프트막(2)의 표면에 접하여, CrOC로 이루어지는 차광막(3)을 56nm의 두께로 형성했다.

[0241] 또한, 매엽식 RF 스퍼터 장치 내에, 위상 시프트막(2) 및 차광막(3)이 적층된 투광성 기판(1)을 설치하고, 이산화 규소(SiO<sub>2</sub>) 타겟을 이용하며, 아르곤(Ar) 가스(압력=0.03Pa)를 스퍼터링 가스로 하고, RF 전원의 전력을 1.5kW로 하여, RF 스퍼터링에 의해 차광막(3) 상에, 규소 및 산소로 이루어지는 하드 마스크막(4)을 5nm의 두께로 형성했다. 이상의 순서에 의해, 투광성 기판(1) 상에, 저투과층(21)과 고투과층(22)이 교대로 6층 형성되고, 추가로 그 위에 최상층(23)이 형성된 합계 7층 구조의 위상 시프트막(2), 차광막(3) 및 하드 마스크막(4)이 적층된 구조를 구비한 마스크 블랭크(100)를 제조했다.

[0242] [위상 시프트 마스크의 제조]

[0243] 다음으로, 이 실시예 1의 마스크 블랭크(100)를 이용하여, 이하의 순서로 실시예 1의 위상 시프트 마스크(200)를 제작했다. 최초로, 하드 마스크막(4)의 표면에 HMDS 처리를 실시했다. 계속해서, 스핀 도포법에 의해, 하드 마스크막(4)의 표면에 접하여, 전자선 묘화용 화학 증폭형 레지스트로 이루어지는 레지스트막을 막두께 80nm로 형성했다. 다음으로, 이 레지스트막에 대하여, 위상 시프트막(2)에 형성해야 하는 위상 시프트 패턴인 제 1 패턴을 전자선 묘화하고, 소정의 현상 처리 및 세정 처리를 행하여, 제 1 패턴을 갖는 제 1 레지스트 패턴(5a)을 형성했다(도 2(a) 참조). 또한, 이때, 전자선 묘화한 제 1 패턴에는, 위상 시프트막(2)에 흑결함이 형성되도록, 본래 형성되어야 하는 위상 시프트 패턴 외에 프로그램 결함을 더해 두었다.

[0244] 다음으로, 제 1 레지스트 패턴(5a)을 마스크로 하고, CF<sub>4</sub> 가스를 이용한 드라이 에칭을 행하여, 하드 마스크막

(4)에 제 1 패턴(하드 마스크 패턴(4a))을 형성했다(도 2(b) 참조).

[0245] 다음으로, 제 1 레지스트 패턴(5a)을 제거했다. 계속해서, 하드 마스크 패턴(4a)을 마스크로 하고, 염소와 산소의 혼합 가스(가스 유량비  $Cl_2:O_2=13:1$ )를 이용한 드라이 에칭을 행하여, 차광막(3)에 제 1 패턴(차광 패턴(3a))을 형성했다(도 2(c) 참조).

[0246] 다음으로, 차광 패턴(3a)을 마스크로 하고, 불소계 가스( $SF_6$ 와 He의 혼합 가스)를 이용한 드라이 에칭을 행하여, 위상 시프트막(2)에 제 1 패턴(위상 시프트 패턴(2a))을 형성하고, 또한 동시에 하드 마스크 패턴(4a)을 제거했다(도 2(d) 참조).

[0247] 다음으로, 차광 패턴(3a) 상에, 스핀 도포법에 의해, 전자선 묘화용 화학 증폭형 레지스트로 이루어지는 레지스트막을 막두께 150nm로 형성했다. 다음으로, 레지스트막에 대하여, 차광대 등의 차광막(3)에 형성해야 하는 패턴(차광 패턴)인 제 2 패턴을 노광 묘화하고, 추가로 현상 처리 등의 소정의 처리를 행하여, 차광 패턴을 갖는 제 2 레지스트 패턴(6b)을 형성했다(도 2(e) 참조). 계속해서, 제 2 레지스트 패턴(6b)을 마스크로 하고, 염소와 산소의 혼합 가스(가스 유량비  $Cl_2:O_2=4:1$ )를 이용한 드라이 에칭을 행하여, 차광막(3)에 제 2 패턴(차광 패턴(3b))을 형성했다(도 2(f) 참조). 추가로, 제 2 레지스트 패턴(6b)을 제거하고, 세정 등의 소정의 처리를 거쳐, 위상 시프트 마스크(200)를 얻었다(도 2(g) 참조).

[0248] 제조한 실시예 1의 하프톤형의 위상 시프트 마스크(200)에 대하여 마스크 검사 장치에 의해 마스크 패턴의 검사를 행한바, 프로그램 결함을 배치하고 있었던 개소의 위상 시프트 패턴(2a)에 흑결함의 존재가 확인되었다. 그 흑결함 부분에 대하여 EB 결함 수정을 행한바, 투광성 기관(1)에 대한 위상 시프트 패턴(2a)의 수정 레이트비가 3.7로 높아, 투광성 기관(1)의 표면에서의 에칭을 최소한에 그칠 수 있었다.

[0249] 다음으로, 이 EB 결함 수정 후의 실시예 1의 위상 시프트 마스크(200)의 위상 시프트 패턴(2a)에 대하여, ArF 엑시머 레이저광을 적산 조사량  $40kJ/cm^2$ 으로 간헐 조사하는 처리를 행하였다. 이 조사 처리의 전후의 위상 시프트 패턴(2a)의 CD 변화량은, 1.2nm 이하이며, 위상 시프트 마스크(200)로서 사용 가능한 범위의 CD 변화량이었다.

[0250] EB 결함 수정 및 ArF 엑시머 레이저광의 조사 처리를 행한 후의 실시예 1의 위상 시프트 마스크(200)에 대하여, AIMS193(Carl Zeiss사 제조)을 이용하여, 파장 193nm의 노광광으로 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사했을 때에 있어서의 전사상의 시뮬레이션을 행하였다.

[0251] 이 시뮬레이션의 노광 전사상을 검증한바, 설계 사양을 충분히 만족하고 있었다. 또, EB 결함 수정을 행한 부분의 전사상은, 그 이외의 영역의 전사상에 비해 손색 없는 것이었다. 이 결과로부터, EB 결함 수정 및 ArF 엑시머 레이저의 적산 조사를 행한 후의 실시예 1의 위상 시프트 마스크(200)를 노광 장치의 마스크 스테이지에 세트하고, 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사한 경우라도, 최종적으로 반도체 디바이스 상에 형성되는 회로 패턴은 고정밀도로 형성할 수 있다고 할 수 있다. 또,  $SiO_2$ 보다도  $SiON$  쪽이, EB 수정을 다소 하기 쉬운 것을 고려하면, 제 2 실시 형태에 있어서의 질소를 함유시킨 고투과층(22)을 갖는 위상 시프트 마스크(200)를 이용한 경우라도, 실시예 1의 위상 시프트 마스크(200)와 마찬가지로의 효과가 얻어지는 것이라고 생각된다.

[0252] (비교예 1)

[0253] [마스크 블랭크의 제조]

[0254] 비교예 1의 마스크 블랭크는, 위상 시프트막을 투광성 기관 상에 두께 58nm의 저투과층과 두께 6nm의 고투과층을 이 순서로 1층씩 합계 2층으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1의 마스크 블랭크(100)와 마찬가지로의 순서로 제조되었다. 따라서, 비교예 1의 마스크 블랭크의 위상 시프트막은 저투과층과 고투과층으로 이루어지는 합계 막 두께 64nm의 2층 구조막이다. 여기에서, 저투과층과 고투과층의 형성 조건은 실시예 1과 동일하다.

[0255] 이 비교예 1의 경우에 있어서도, 위상 시프트막이 형성된 투광성 기관에 대하여, 대기 중에 있어서 가열 온도  $500^{\circ}C$ , 처리 시간 1시간의 조건으로 가열 처리를 행하였다.

[0256] 이상의 순서에 의해, 투광성 기관 상에, 2층 구조의 위상 시프트막, 차광막 및 하드 마스크막이 적층된 구조를 구비하는 비교예 1의 마스크 블랭크를 제조했다.

[0257] [위상 시프트 마스크의 제조]

- [0258] 다음으로, 이 비교예 1의 마스크 블랭크를 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로의 순서로, 비교예 1의 위상 시프트 마스크를 제조했다. 위상 시프트 패턴의 단면 형상을 관찰한바, 저투과층이 사이드 에칭된 단차 형상이었다.
- [0259] 또, 제조한 비교예 1의 하프톤형의 위상 시프트 마스크에 대하여 마스크 검사 장치에 의해 마스크 패턴의 검사를 행하였다. 그 결과, 프로그램 결함을 배치하고 있었던 개소의 위상 시프트 패턴에 흑결함의 존재가 확인되었다. 그 흑결함 부분에 대하여 EB 결함 수정을 행한바, 위상 시프트 패턴과 투광성 기관과의 사이의 수정 레이트비가 1.5로 낮은 점에서, 투광성 기관의 표면에의 에칭이 진행되고 있었다. 또, 위상 시프트 패턴의 단면 형상은 저투과층의 측벽면이 후퇴한 단차 형상이었다.
- [0260] 다음으로, 이 EB 결함 수정 후의 비교예 1의 위상 시프트 마스크의 위상 시프트 패턴에 대하여, ArF 엑시머 레이저광을 적산량  $40\text{kJ}/\text{cm}^2$ 로 간헐 조사하는 처리를 행하였다. 이 조사 처리의 전후의 위상 시프트 패턴의 CD 변화량은  $1.2\text{nm}$  이하로, 위상 시프트 마스크로서 사용 가능한 범위의 CD 변화량이었다.
- [0261] 다음으로, EB 결함 수정 및 ArF 엑시머 레이저광의 조사 처리를 행한 후의 비교예 1의 위상 시프트 마스크(200)에 대하여, AIMS193(Carl Zeiss사 제조)을 이용하여, 파장  $193\text{nm}$ 의 노광광으로 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사했을 때에 있어서의 전사상의 시뮬레이션을 행하였다.
- [0262] 이 시뮬레이션의 노광 전사상을 검증한바, EB 결함 수정을 행한 부분 이외에서는, 대체로 설계 사양을 충분히 만족하고 있었다. 그러나, EB 결함 수정을 행한 부분의 전사상은, 투광성 기관에의 에칭의 영향 등에 기인하여 전사 불량 발생하는 레벨의 것이었다. 이 결과로부터, EB 결함 수정을 행한 후의 비교예 1의 위상 시프트 마스크를 노광 장치의 마스크 스테이지에 세트하고, 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사한 경우, 최종적으로 반도체 디바이스 상에 형성되는 회로 패턴에는, 회로 패턴의 단선이나 단락이 발생하는 것이 예상된다.
- [0263] (비교예 2)
- [0264] [마스크 블랭크의 제조]
- [0265] 비교예 2의 마스크 블랭크는, 위상 시프트막의 고투과층의 두께를  $2.0\text{nm}$ 에서  $13\text{nm}$ 로 변경하고, 위상 시프트막이 소정의 투과율과 위상차가 되도록 저투과층의 두께도  $26\text{nm}$ 로 변경하고, 최상층을 설치하지 않는 것 이외에는, 실시예 1의 마스크 블랭크(100)와 마찬가지로의 순서로 제조되었다. 구체적으로는, 비교예 2의 위상 시프트막은, 투광성 기관의 표면에 접하여, 실시예 1과 같은 순서로  $26\text{nm}$ 의 두께의 저투과층과  $13\text{nm}$ 의 두께의 고투과층을 교대로 합계 4층 형성하고, 그 위에 실시예 1과 같은 구성의 차광막 및 하드 마스크막을 형성했다.
- [0266] 이 비교예 2의 경우에 있어서도, 위상 시프트막이 형성된 투광성 기관에 대하여, 대기 중에 있어서 가열 온도  $500^\circ\text{C}$ , 처리 시간 1시간의 조건으로 가열 처리를 행하였다. 가열 처리 후의 위상 시프트막(2)에 대하여, 위상 시프트량 측정 장치(레이저 테크사 제조 MPM-193)로 ArF 엑시머 레이저의 광의 파장(약  $193\text{nm}$ )에 있어서의 투과율 및 위상차를 측정한바, 투과율이  $20.7\%$ , 위상차는  $170^\circ$ 였다.
- [0267] 이상의 순서에 의해, 투광성 기관 상에, 두께가  $26\text{nm}$ 의 저투과층과 두께가  $13\text{nm}$ 의 고투과층이 교대로 형성된 합계 4층 구조의 위상 시프트막, 차광막 및 하드 마스크막이 적층된 구조를 구비하는 마스크 블랭크를 제조했다.
- [0268] [위상 시프트 마스크의 제조]
- [0269] 다음으로, 이 비교예 2의 마스크 블랭크를 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로의 순서로, 비교예 2의 위상 시프트 마스크를 제조했다. 제조한 비교예 2의 하프톤형의 위상 시프트 마스크에 대하여 마스크 검사 장치에 의해 마스크 패턴의 검사를 행한바, 프로그램 결함을 배치하고 있었던 개소의 위상 시프트 패턴에 흑결함의 존재가 확인되었다. 그 흑결함 부분에 대하여 EB 결함 수정을 행한바, 위상 시프트 패턴과 투광성 기관과의 사이의 수정 레이트비가 2.6으로 낮은 점에서, 투광성 기관의 표면에의 에칭이 진행되고 있었다.
- [0270] 다음으로, 이 EB 결함 수정 후의 비교예 2의 위상 시프트 마스크의 위상 시프트 패턴에 대하여, ArF 엑시머 레이저광을 적산량  $40\text{kJ}/\text{cm}^2$ 으로 간헐 조사하는 처리를 행하였다. 이 조사 처리의 전후에 있어서의 위상 시프트 패턴의 CD 변화량은  $1.2\text{nm}$  이하로, 위상 시프트 마스크로서 사용 가능한 범위의 CD 변화량이었다.
- [0271] EB 결함 수정 및 ArF 엑시머 레이저광의 조사 처리를 행한 후의 비교예 2의 위상 시프트 마스크에 대하여, AIMS193(Carl Zeiss사 제조)를 이용하여, 파장  $193\text{nm}$ 의 노광광으로 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사했을 때에 있어서의 전사상의 시뮬레이션을 행하였다.

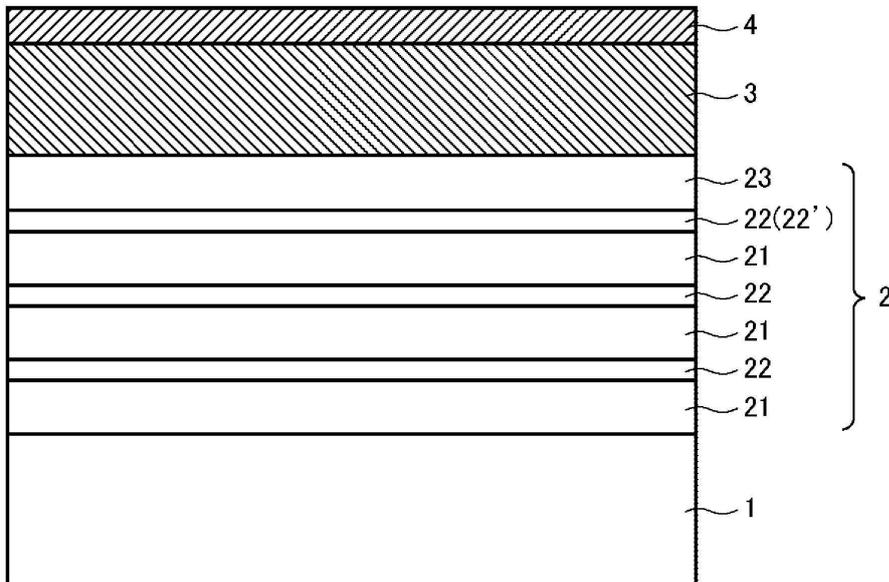
[0272] 이 시뮬레이션의 노광 전사상을 검증한바, EB 결함 수정을 행한 부분 이외에서는, 대체로 설계 사양을 충분히 만족하고 있었다. 그러나, EB 결함 수정을 행한 부분의 전사상은, 투광성 기관에의 에칭의 영향 등에 기인하여 전사 불량 발생하는 레벨의 것이었다. 이 결과로부터, EB 결함 수정을 행한 후의 비교예 2의 위상 시프트 마스크를 노광 장치의 마스크 스테이지에 세트하고, 반도체 디바이스 상의 레지스트막에 노광 전사한 경우, 최종적으로 반도체 디바이스 상에 형성되는 회로 패턴에는, 회로 패턴의 단선이나 단락이 발생하는 것이 예상된다.

**부호의 설명**

- [0273] 1 : 투광성 기관    2 : 위상 시프트막  
 2a : 위상 시프트 패턴    21 : 저투과층  
 22 : 고투과층    22' : 최상 고투과층  
 23 : 최상층    3 : 차광막  
 3a, 3b : 차광 패턴    4 : 하드 마스크막  
 4a : 하드 마스크 패턴    5a : 제 1 레지스트 패턴  
 6b : 제 2 레지스트 패턴    100 : 마스크 블랭크  
 200 : 위상 시프트 마스크

**도면**

**도면1**



도면2

