



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118076920 A

(43) 申请公布日 2024.05.24

(21) 申请号 202180055382.6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2021.10.20

G03F 1/62 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.02.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/038811 2021.10.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/067739 JA 2023.04.27

(71) 申请人 日本碍子株式会社

地址 日本国爱知县

(72) 发明人 柏屋俊克 近藤厚男 茶园弘基

谷村昂

(74) 专利代理机构 北京旭知行专利代理事务所

(普通合伙) 11432

专利代理师 王轶 郑雪娜

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

EUV透过膜

(57) 摘要

本发明提供兼备实用水平高的EUV透过率和
低压氢气环境下的耐久性的EUV透过膜。该EUV
透过膜具备：由金属铍构成的主层、以及将主层
的至少单面覆盖的由氮化铍构成的保护层。



1. 一种EUV透过膜,其中,具备:
主层,该主层由金属铍构成;以及
保护层,该保护层将所述主层的至少单面覆盖,且由氮化铍构成。
2. 根据权利要求1所述的EUV透过膜,其中,
所述主层的两面由所述保护层覆盖。
3. 根据权利要求1或2所述的EUV透过膜,其中,
所述保护层的厚度为5nm以下。
4. 根据权利要求1~3中的任一项所述的EUV透过膜,其中,
所述保护层的厚度为3nm以下。
5. 根据权利要求1~4中的任一项所述的EUV透过膜,其中,
所述保护层具有随着接近所述主层而氮浓度减少的氮浓度梯度区域。
6. 根据权利要求5所述的EUV透过膜,其中,
所述氮浓度梯度区域的厚度小于所述保护层的厚度。
7. 根据权利要求1~6中的任一项所述的EUV透过膜,其中,
所述主层的厚度为10~70nm。

EUV透过膜

技术领域

[0001] 本发明涉及EUV透过膜。

背景技术

[0002] 半导体制造工艺中的微细化逐年推进,各工序都在进行各种改良。特别是,光刻工序中,开始使用波长13.5nm的EUV(极紫外线)光来代替以往的ArF曝光的波长193nm。结果,波长一下子成为1/10以下,其光学特性完全不同。但是,没有针对EUV光具有高透过率的物质,因此,例如作为光掩模(光网(reticle))的防颗粒附着膜的防护件(pellicle)尚不存在实用的部件。因此,目前器件制造商不使用防护件地进行半导体器件的制造。

[0003] 于是,提出了Poly-Si基的防护膜。例如,专利文献1(日本特许第6858817号公报)中公开一种防护膜,该防护膜具备:芯层,其包含(Poly)Si等对于EUV放射而言实质上透明的材料;以及上覆层,其包含吸收IR放射的材料。然而,Poly-Si基的防护膜在设为用于保持膜强度的厚度的情况下,EUV透过率无法到达目标、即90%,至今并未实用。

[0004] 另外,还开发了碳纳米管(CNT)基的防护膜(例如专利文献2(日本特开2018—194840号公报)),期待更高的EUV透过率。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特许第6858817号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2018—194840号公报

发明内容

[0009] 然而,CNT基的防护膜的实际情况是:缺乏对防护件使用环境(低压氢气氛)的耐久性,当为了使其具有耐久性而将防护膜以金属覆盖时,EUV透过率降低,无法实现实用水平的透过率。因此,期望有一种具有实用水平的高EUV透过率且具有针对低压氢气氛环境的耐久性的EUV透过膜。

[0010] 本发明的发明人最近得到如下见解,即,通过将由金属铍构成的主层和由氮化铍构成的保护层组合,能够提供兼备实用水平的高EUV透过率和针对低压氢气氛环境的耐久性的EUV透过膜。

[0011] 因此,本发明的目的在于,提供兼备实用水平的高EUV透过率和针对低压氢气氛环境的耐久性的EUV透过膜。

[0012] 根据本发明的一个方案,提供一种EUV透过膜,其中,具备:

[0013] 主层,该主层由金属铍构成;以及

[0014] 保护层,该保护层将所述主层的至少单面覆盖,且由氮化铍构成。

附图说明

[0015] 图1是表示本发明的EUV透过膜的一个形态的剖视简图。

[0016] 图2A是表示例1~3中的EUV透过膜的制造步骤的前半部分的工序流程图。

[0017] 图2B是表示例1~3中的EUV透过膜的制造步骤的后半部分的工序流程图。

具体实施方式

[0018] EUV透过膜

[0019] 图1中示出本发明的一个形态的EUV透过膜10的剖视简图。EUV透过膜10具备：主层12、以及将主层12的至少单面覆盖的保护层14。主层12由金属铍构成，而保护层14由氮化铍构成。通过像这样将由金属铍构成的主层12和由氮化铍构成的保护层14组合，能够提供兼备实用水平高的EUV透过率（例如91%以上）和低压氢气气氛环境下的耐久性的EUV透过膜10。

[0020] 即，如上所述，专利文献1中公开那样的Poly-Si基的防护膜在设为用于保持膜强度的厚度的情况下，EUV透过率无法到达目标，即90%，至今并未实用。另一方面，专利文献2中公开那样的CNT基的防护膜缺乏对防护件使用环境（低压氢气气氛）的耐久性，当为了使其具有耐久性而将防护膜以金属覆盖时，EUV透过率降低，无法实现实用水平的透过率。根据本发明的EUV透过膜10，成功地解决了上述问题。可以如下进行说明。首先，主层12由金属铍构成。铍具有比Si、C高的EUV透过率，因此，呈现出实用水平的高EUV透过率（例如91%以上）。另一方面，铍为反应性高的物质，因此，在防护膜的制作中与其他材料发生反应，或者，在防护膜的制作后发生氧化而生成氧化铍，由此EUV透过率降低。因此，通过在主层12设置保护层14，能够防止主层12中的铍发生反应。专利文献1中公开了作为保护层而形成Ru层，但是，即便Ru的EUV透过率较高，如果厚度设为3nm，则仅凭借Ru也会导致EUV透过率降低至90%，使EUV曝光工艺的处理能力降低。就这一点而言，用于本发明的保护层14由氮化铍构成，使主层12具有低压氢气气氛环境下的耐久性，并且，呈现出比Ru层高的EUV透过率。结果，通过将主层12及保护层14组合，能够提供兼备实用水平的高EUV透过率（例如91%以上）和低压氢气气氛环境下的耐久性的EUV透过膜10。

[0021] 主层12由金属铍构成。不过，主层12不需要完全由金属铍构成，主层12的优选99重量%以上、更优选99.5重量%以上、进一步优选99.8重量%以上由金属铍构成即可。确保作为防护膜的基本功能（防止颗粒附着的功能等），并且，有助于实现实用水平的高EUV透过率。从该观点出发，主层12的厚度优选为10~70nm，更优选为15~50nm，进一步优选为20~35nm。

[0022] 保护层14是用于对金属铍层、即主层12予以保护的层。因此，保护层14将主层12的至少单面覆盖即可，优选将主层12的两面以保护层覆盖。保护层14由氮化铍构成。不过，主层12不需要完全由氮化铍构成，主层12的99重量%以上、优选99.5重量%以上、更优选99.8重量%以上由氮化铍构成即可。氮化铍的EUV透过率较高，因此，若以相同厚度进行比较，则EUV透过率高于形成有Ru层的铍膜的EUV透过率。根据理论计算，在厚度30nm的铍膜的两面形成有厚度3nm的Ru膜时的透过率为85.8%，而在厚度30nm的铍膜的两面形成有厚度3nm的氮化铍时的透过率为91.1%。在厚度30nm的铍膜的两面形成有厚度2nm的氮化铍和厚度1nm的梯度组成层（后述的由氮浓度梯度区域构成的层）时的透过率超过91.1%。通过在铍膜的两面形成致密的氮化铍层，能够抑制与后述的Si基板蚀刻用的XeF₂气体发生反应。另外，铍为反应性非常高的材料，因此，容易氧化而形成氧化铍，不过，通过形成氮化铍能够抑制氧化。如上所述，将氮化铍层用作保护层14的优点在于：使EUV透过率增大，对蚀刻工艺中的铍

膜(主层12)予以保护,并且,防止氧化。

[0023] 保护层14的厚度优选为5nm以下,更优选为3nm以下。厚度3nm的氮化铍膜中,EUV透过率高达95%,与Ru膜的90%相比格外高。保护层14的厚度的下限值没有特别限定,典型的为1nm以上。应予说明,本说明书中“氮化铍”这一术语不仅指 Be_3N_2 这样的化学计量组成,还指也容许 $\text{Be}_3\text{N}_{2-x}$ (式中 $0 < x < 2$)这样的非化学计量组成的概括性的组成。

[0024] 保护层14优选具有随着接近主层12而氮浓度减少的氮浓度梯度区域。即,如上所述,构成保护层14的氮化铍的组成中可以包含从 Be_3N_2 这样的化学计量组成到 $\text{Be}_3\text{N}_{2-x}$ (式中 $0 < x < 2$)这样的非化学计量组成,此时,构成保护层14的氮化铍优选为随着接近主层12而其组成接近于富铍组成的梯度组成。据此,能够提高保护层14(即氮化铍层)与主层12(即金属铍层)的密合性,并且,能够缓和由两层间的热膨胀差所引起的应力。即,能够使两层间的密合性提高而抑制剥离,或者作为吸收EUV光而成为高温时的两层间的热膨胀缓和层而使其不易剥离。氮浓度梯度区域的厚度优选小于保护层14的厚度。即,不需要保护层14的厚度的整个区域均为氮浓度梯度区域。例如,优选仅有保护层14的厚度的一部分、例如保护层14的厚度中的优选10~70%的区域、更优选15~50%的区域为氮浓度梯度区域。

[0025] EUV透过膜10优选:供EUV透过的主要区域为自立膜的形态。即,仅在EUV透过膜10的外缘部有成膜时采用的基板(例如Si基板)以边界(border)的形式残留下来,亦即,在除外缘部以外的主要区域没有基板(例如Si基板)残留,即,主要区域仅由主层12及保护层14构成。

[0026] EUV透过膜10可以具有实用水平的高EUV透过率,其EUV透过率优选为91%以上,更优选为92%以上,进一步优选为93%以上。EUV透过率越高越理想,因此,上限值没有特别限定,EUV透过膜10的EUV透过率典型的可以为99%以下,更典型的可以为98%以下,进一步典型的可以为95%以下。

[0027] 制造方法

[0028] 本发明的EUV透过膜可以如下制作,即,在Si基板上形成待制成EUV透过膜的层叠膜后,将Si基板的不需要部分以蚀刻除去,进行自立膜化,由此制作EUV透过膜。因此,如上所述,EUV透过膜的主要部分为没有残留Si基板的自立膜的形态。

[0029] (1) Si基板的准备

[0030] 首先,准备用于在其上形成层叠膜的Si基板。在Si基板之上形成包括主层12和保护层14的层叠膜后,将其除外缘部以外的主要区域(即待制成自立膜的区域)利用蚀刻除去。因此,为了效率良好地以短时间进行蚀刻,优选预先使待制成自立膜的区域Si基板的厚度变薄。所以,期望采用通常的半导体工艺在Si基板形成与EUV透过形状对应的掩膜,利用湿蚀刻对Si基板进行蚀刻,使Si基板的主要区域的厚度变薄至规定厚度。将经过湿蚀刻的Si基板进行清洗及干燥,由此准备具有利用湿蚀刻形成的空腔的Si基板。应予说明,作为湿蚀刻掩膜,只要为针对Si的湿蚀刻液具有耐腐蚀性的材质即可,例如优选使用 SiO_2 。另外,作为湿蚀刻液,能够将Si蚀刻即可,没有特别限定。例如,如果以适当的条件使用TMAH(四甲基氢氧化铵),则能够以针对Si的各向异性蚀刻非常好地进行蚀刻,故优选。

[0031] (2) 层叠膜的形成

[0032] 层叠膜的形成可以利用任意成膜方法进行。作为优选的成膜方法的一例,可以举出溅射法。制作氮化铍/铍/氮化铍的3层结构的情况下,优选为,利用采用了纯Be靶的溅射

制作作为主层12的铍膜,利用反应性溅射制作作为保护层14的氮化铍膜。该反应性溅射可以如下进行,例如,采用了纯Be靶的溅射中,在腔室内引入氮气,使得铍和氮发生反应,生成氮化铍。另外,作为另一方法,氮化铍可以如下制作,即,在形成铍膜后,照射氮等离子体,使铍发生氮化反应,由此生成氮化铍。总之,氮化铍的合成方法不限于上述方法。应予说明,氮化铍膜形成用的铍靶和铍膜形成用的铍靶优选采用各自的铍靶,不过,氮化铍膜形成和铍膜形成中也可以采用同一靶。应予说明,氮化铍膜和铍膜可以像后述的实施例那样在1个腔室的溅射装置中形成,也可以采用2个腔室的溅射装置而在各自的腔室内形成氮化铍膜和铍膜。

[0033] 形成氮浓度梯度区域的情况下,当从氮化铍的成膜转为实施金属铍的成膜时,一边继续进行溅射,一边从中途开始停止导入氮气,切换为金属铍的成膜即可。据此,随着氮气的浓度降低,形成所成膜的膜中的氮浓度沿着厚度方向减少的区域。另一方面,从金属铍切换为氮化铍的情况下,与上述相反,如果一边继续进行溅射,一边从中途开始氮气的导入,则可以形成氮浓度梯度区域。通过对使氮气体浓度变化的时间进行调整,能够控制氮浓度梯度区域的厚度。

[0034] (3) 自立膜化

[0035] 将形成有复合膜的Si基板的除以边界(border)的形式残留的外缘部以外的Si基板的不需要部分以蚀刻除去,进行复合膜自立膜化。Si的蚀刻可以利用任意方法进行,可以优选利用采用了XeF₂的蚀刻进行。

[0036] 实施例

[0037] 通过以下的例子,对本发明进一步具体地进行说明。

[0038] 例1

[0039] 按照图2A及图2B所示的步骤,如下制作氮化铍/铍/氮化铍的3层结构的复合自立膜(EUV透过膜)。

[0040] (1) Si基板的准备

[0041] 准备出直径8英寸(20.32cm)的Si晶片20(图2A(a))。在该Si晶片20的两面,利用热氧化以50nm厚度形成SiO₂膜22(图2A(b))。在Si晶片20的两面涂布抗蚀剂,以能够在单面形成110mm×145mm的抗蚀剂孔的方式进行曝光及显影,形成SiO₂蚀刻用的抗蚀剂掩膜24(图2A(c))。将该基板的一个面利用氢氟酸进行湿蚀刻,由此将SiO₂膜22的露出部分蚀刻除去,制作SiO₂掩膜22a(图2A(d))。将SiO₂蚀刻用的抗蚀剂掩膜24利用灰化装置除去(图2A(e))。之后,利用TMAH液,对Si进行蚀刻。事先测定蚀刻速度,以用于设为目标Si基板厚50μm的蚀刻时间实施该蚀刻(图2A(f))。最后,将在未进行Si蚀刻的面所形成的SiO₂膜22利用氢氟酸除去并清洗,准备Si基板28(图2B(g))。关于Si基板外形,可以根据需要利用激光30进行切割(图2B(h)),设为所期望的形状(图2B(i))。这样准备出在8英寸(20.32cm) Si晶片20的中央设置有110mm×145mm的空腔26且空腔26部分的Si厚度为50μm的Si基板28。

[0042] (2) 复合膜的形成

[0043] 在上述(1)中得到的具备空腔26的Si基板28如下形成氮化铍/铍/氮化铍的3层结构的复合膜(图2B(i))。首先,将Si基板28固定于溅射装置,安装纯Be靶。将腔室内抽真空,调整为内压0.5Pa且氩气和氮气的流量比为1:1,进行反应性溅射,在氮化铍层叠2nm的时间,结束反应性溅射。接下来,不导入氮气,仅以氩气进行溅射,在铍层叠25nm的时间,结束

溅射。之后,与最初同样地再次导入氮气,同时进行反应性溅射,在氮化铍层叠2nm的时间,结束反应性溅射。像这样,形成氮化铍2nm/铍25nm/氮化铍2nm的复合膜作为EUV透过膜10。

[0044] (3) 自立膜化

[0045] 在能够对8英寸(20.32cm)基板进行处理的XeF₂电蚀刻器的腔室内,将上述(2)中准备的附带有复合膜的Si基板28固定。将腔室内充分抽真空。此时,若腔室内残留有水分,则与XeF₂气体发生反应而产生氢氟酸,发生电蚀刻器的腐蚀或预料之外的蚀刻,因此,充分地抽真空。根据需要,将腔室内反复进行抽真空和氮气导入,减少残留水分。充分抽真空之后,打开XeF₂原料瓶与预备室之间的阀门。结果,XeF₂升华,在预备室内也蓄积有XeF₂气体。在预备室内充分蓄积有XeF₂气体之后,打开预备室与腔室之间的阀门,将XeF₂气体导入至腔室内。XeF₂气体分解为Xe和F,F与Si发生反应,生成SiF₄。SiF₄的沸点为-95℃,因此,所生成的SiF₄快速蒸发,新露出的Si基板和F发生反应。进行Si蚀刻,腔室内的F减少之后,将腔室内抽真空,再次将XeF₂气体向腔室内导入,进行蚀刻。像这样反复进行抽真空、XeF₂气体导入及蚀刻,持续进行蚀刻直至与自立膜化的部分对应的Si基板28消失为止。在不需要部分的Si基板消失之后,结束蚀刻。这样,得到具有Si制边界(border)的复合自立膜作为EUV透过膜10(图2(j))。

[0046] 例2

[0047] 如下进行复合膜的形成,除此以外,与例1同样地制作复合自立膜。

[0048] (复合膜的形成)

[0049] 将例1的(1)中得到的形成有空腔的Si基板放入溅射装置内,并将铍成膜为1nm的厚度。之后,向腔室内导入氮气,并且,使其产生等离子体,由此使所产生的氮等离子体与成膜后的铍发生反应,形成氮化铍。接下来,在所形成的氮化铍膜上,将铍成膜为26nm的厚度,在成膜后再次向腔室内导入氮气,并且,使其产生等离子体,使表面成为氮化铍。这样形成在两侧具有厚度1.5nm的氮化铍膜的厚度25nm的铍膜(氮化铍1.5nm/铍25nm/氮化铍1.5nm的复合膜)。

[0050] 例3(比较)

[0051] 没有形成氮化铍膜(即,形成铍25nm的单层膜来代替氮化铍2nm/铍25nm/氮化铍2nm的复合膜),除此以外,与例1同样地制作EUV透过膜(铍单层自立膜)。

[0052] EUV透过率

[0053] 向例1~3中制作的EUV透过膜照射EUV光,利用传感器测定所透过的EUV光量。根据得到的测定值和以传感器测定没有EUV透过膜而直接透过的EUV光量得到的值的比较,求出EUV透过率。结果,例1中制作的复合自立膜的EUV透过率为93.0%,与理论计算值93.3%为大致等同的结果。另外,例2中制作的复合自立膜的EUV透过率为93.5%,得到接近于理论计算值94.1%的值。推测上述实测值与理论值之差是由膜厚的误差导致的。另一方面,对比较例即例3的铍单层自立膜的EUV透过率进行测定,结果为90.2%。对该单层自立膜进行解析,结果在两个表面确认到认为是在XeF₂蚀刻时形成的氟化铍。认为该氟化铍导致EUV透过率降低。

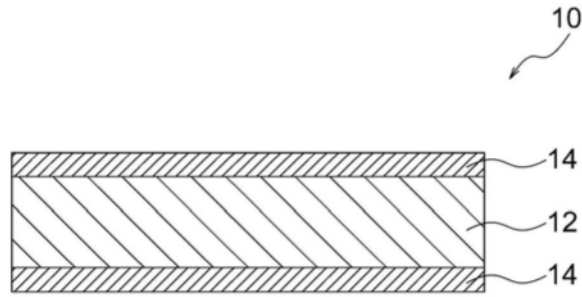


图1

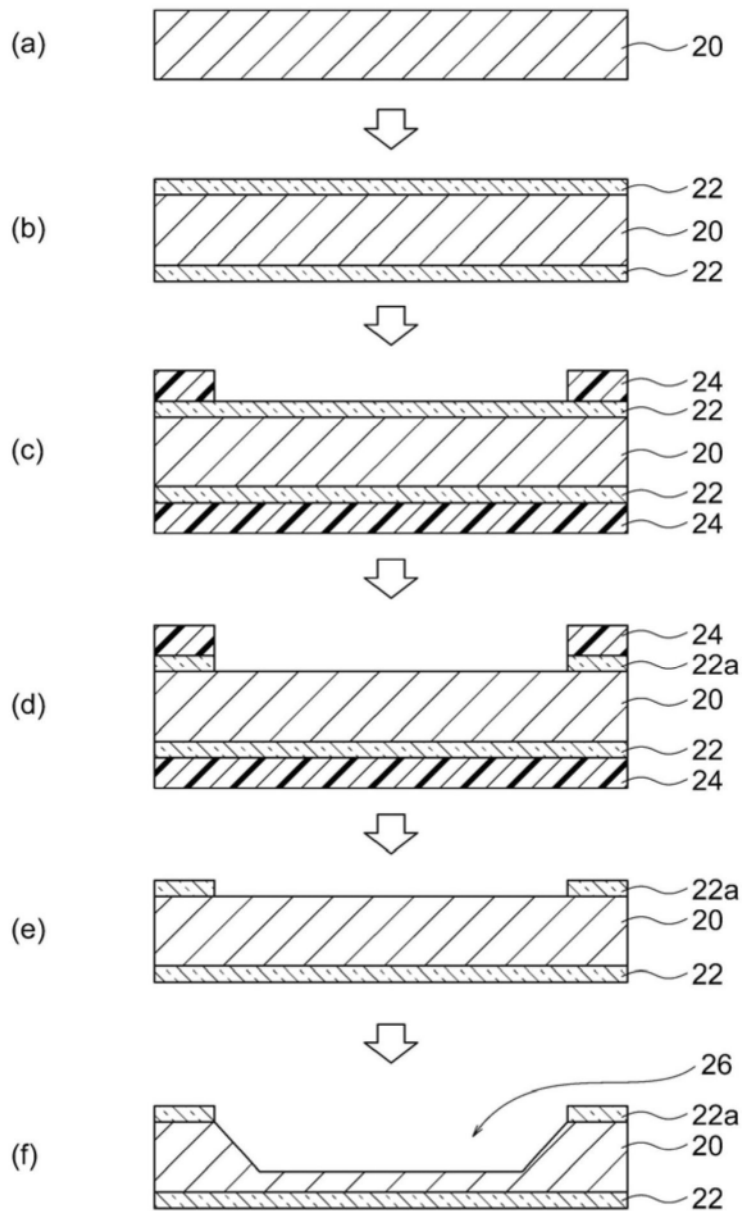


图2A

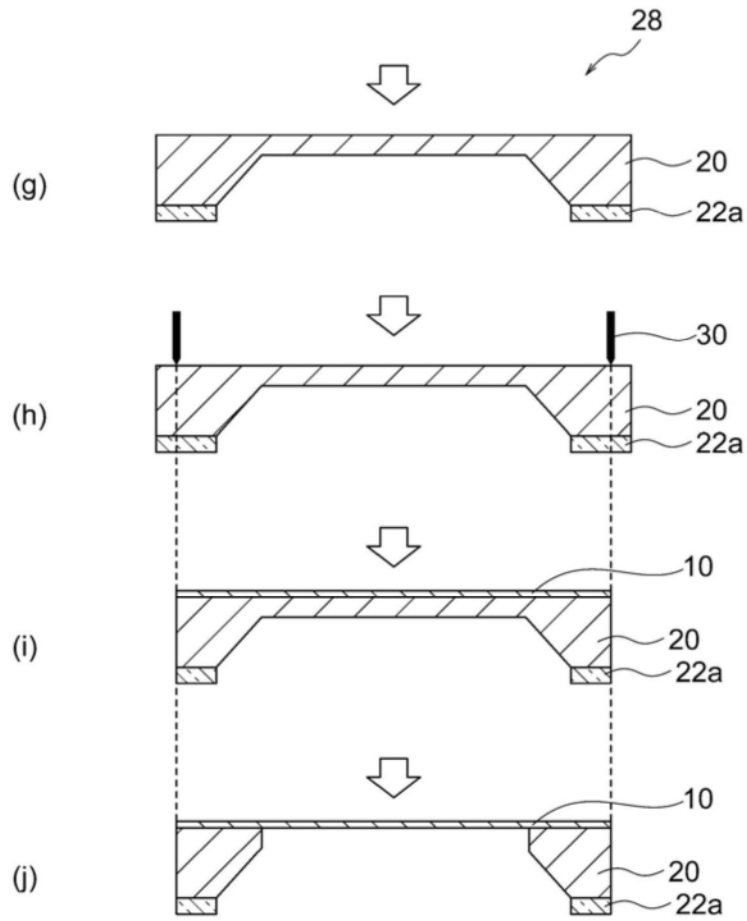


图2B