



(21) 申請案號：111135499

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 20 日

(51) Int. Cl. : G03F1/62 (2012.01)

(30) 優先權：2021/10/20 世界智慧財產權組織 PCT/JP2021/038811

(71) 申請人：日商日本碍子股份有限公司 (日本) NGK INSULATORS, LTD. (JP)
日本(72) 發明人：柏屋俊克 KASHIWAYA, TOSHIKATSU (JP)；近藤厚男 KONDO, ATSUO (JP)；
茶園弘基 CHAEN, HIROKI (JP)；谷村昴 TANIMURA, TAKASHI (JP)；強力尚
紀 GORIKI, NAOKI (JP)

(74) 代理人：洪澄文；洪茂

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 22 頁

(54) 名稱

EUV 透射膜

(57) 摘要

提供不僅 EUV 透射率高，IR 放射率也高的 EUV 透射膜。此 EUV 透射膜係在波長 13.5 nm 下的 EUV 透射率為 80.0% 以上的 EUV 透射膜，具備在波長 2 μm 下的 IR 放射率為 2.0% 以上的主層以及覆蓋主層的至少一面且在波長 2 μm 下的 IR 透射率為 70% 以上的保護層。

指定代表圖：

符號簡單說明：

10: EUV 透射膜

12: 主層

14: 保護層

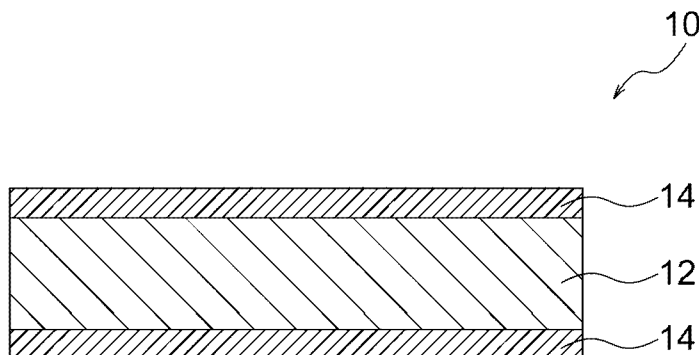


圖 1

【發明摘要】

【中文發明名稱】 EUV透射膜

【中文】

提供不僅EUV透射率高，IR放射率也高的EUV透射膜。此EUV透射膜係在波長13.5 nm下的EUV透射率為80.0%以上的EUV透射膜，具備在波長2 μm 下的IR放射率為2.0%以上的主層以及覆蓋主層的至少一面且在波長2 μm 下的IR透射率為70%以上的保護層。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10:EUV透射膜

12:主層

14:保護層

【發明說明書】

【中文發明名稱】 EUV透射膜

【技術領域】

【0001】 本發明關於EUV透射膜。

【先前技術】

【0002】 半導體製造製程中的微縮化逐年進展，每個步驟都進行各種改良。特別是在微影步驟中，已經開始使用波長為13.5 nm的EUV（極紫外）光來取代傳統的波長為193 nm的ArF曝光。其結果，波長突然減少到1/10以下，其光學特性變得完全不同。然而，由於沒有對EUV光具有高透射率的材料，例如光遮罩（光罩（reticle））的顆粒附著防止膜之光罩護膜（pellicle）仍然沒有實用的材料。因此，現況是裝置製造商在不能使用光罩薄膜的情況下進行半導體裝置的製造。

【0003】 因此，提出以多晶矽為主的光罩護膜。舉例來說，專利文獻1（日本專利公告第6858817號公報）揭示一種光罩護膜，具備核心層，其為包含（多晶）矽等對EUV放射實質透明的材料之核心層，以及包含吸收IR放射的材料之蓋層。

【0004】 另外，專利文獻2（日本專利公開第2018-194840號公報）也開發以奈米碳管（CNT）為主的光罩護膜，期待更高的EUV透射率。

【0005】 此外，例如專利文獻3（日本專利PCT申請第2017-522590號公報）揭示一種對EUV放射具有透射性的膜，其具備高摻雜區域和低摻雜區域，期待改善膜的溫度特性。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本專利公告第6858817號公報

[專利文獻2]日本專利公開第2018-194840號公報

[專利文獻3]日本專利PCT申請第2017-522590號公報

【發明內容】

【0007】 順帶一提，在EUV光中，不透過光罩護膜的光線由光罩護膜反射或吸收，並且當光罩護膜吸收EUV光時產生熱量。如果產生的熱量增加，則光罩護膜可能會因熱膨脹而起皺，導致EUV透射率的分佈，這可能導致曝光時電路形成的偏差，可能導致電路缺陷。另外，根據光罩護膜的材質，有時會超過耐熱極限溫度，恐會使光罩護膜破損。因此，雖然必須藉由某種方式從光罩護膜散熱，但光罩護膜的厚度太薄，小於100 nm，因此熱量不能藉由熱傳導充分散發。此外，雖然氫被導入EUV曝光裝置內，但由於處於真空下，幾乎不會產生藉由對流的散熱。因此，光罩護膜的散熱通常藉由放射（輻射）來散熱。專利文獻1（日本專利公告第6858817號）揭示用於微影裝置的光罩護膜，具備主層和用於提高IR放射率的保護層，記載特別是當主層為Si的情況下，Pd、Ag等的金屬作為保護層。換言之，提出不藉由主層，而是藉由來自保護層的IR放射來散熱的光罩護膜。然而，作為具有高IR放射率的保護層，Pd、Ag等的金屬具有低EUV透射率，光罩護膜無法兼顧實用的EUV透射率和高IR放射率。

【0008】 在此，在藉由放射進行散熱的情況下，在各種波長的光線中，主要放射IR光。這是因為物體放射的光的波長是由它的溫度決定的。實際上，在曝光時，光罩護膜的溫度上升至500~800°C左右，在此溫度範圍內最常放射波長為1~2 μm 的光線。因此，需要不僅EUV透射率高而且在波長為約2 μm 下的IR

第 2 頁，共 17 頁(發明說明書)

P220105300TWF_HIT

光的放射率也高的光罩護膜。

【0009】 本發明人最近發現，藉由組合具有高IR放射率的主層和具有高IR透射率的保護層來構成EUV透射率為80.0%以上的EUV透射膜，已經發現可以提供不僅EUV透射率高，IR放射率也高的EUV透射膜。

【0010】 因此，本發明的目的在於提供不僅EUV透射率高，IR放射率也高的EUV透射膜。

【0011】 根據本發明，提供以下態樣。

[態樣1]

一種EUV透射膜，係在波長13.5 nm下的EUV透射率為80.0%以上的EUV透射膜，具備：

主層，在波長2 μm 下的IR放射率為2.0%以上；以及

保護層，覆蓋前述主層的至少一面且在波長2 μm 下的IR透射率為70%以上。

[態樣2]

如態樣1所述之EUV透射膜，其中前述主層的兩面由一對前述保護層覆蓋。

[態樣3]

如態樣1或2所述之EUV透射膜，其中前述主層包含選自由Be、Si及B₄C所組成的群組中的至少一種作為主成分。

[態樣4]

如態樣1~3中任一項所述之EUV透射膜，其中前述保護層由選自由氟化鈣、二氧化矽及氮化鈹所組成的群組中的至少一種構成。

[態樣5]

如態樣1~4中任一項所述之EUV透射膜，其中前述主層包含添加物。

[態樣6]

如態樣5所述之EUV透射膜，其中前述添加物的構成元素的電負度比前述主

層的主要構成元素的電負度高0.3以上或低0.3以上。

[態樣7]

如態樣5或6所述之EUV透射膜，其中前述添加物包含選自由Rb、Sr、Y、Nb、Mo、Si、K、Ca、B及C所組成的群組中的至少一種元素。

[態樣8]

如態樣5~7中任一項所述之EUV透射膜，其中前述主層包含Be作為主成分，並且前述添加物的含量相對於前述主層中的Be含量為5~40 at%。

[態樣9]

如態樣1~8中任一項所述之EUV透射膜，其中前述主層的厚度為10~70 nm。

[態樣10]

如態樣1~9中任一項所述之EUV透射膜，其中前述保護層的厚度為5 nm以下。

【圖式簡單說明】

【0012】

[圖1]繪示根據本發明之EUV透射膜的一形態的剖面示意圖。

[圖2A]繪示例1~4中的EUV透射膜的製造順序的前半部分之步驟流程圖。

[圖2B]繪示例1~4中的EUV透射膜的製造順序的後半部分的步驟流程圖。

【實施方式】

【0013】 EUV透射膜

圖1繪示根據本發明的一形態之EUV透射膜10的剖面示意圖。EUV透射膜10在波長13.5 nm下的EUV透射率為80.0%以上。此EUV透射膜10具備主層12和覆

蓋主層的至少一面的保護層14。主層12在波長2 μm 下的IR放射率為2.0%以上，而保護層14在波長2 μm 下的IR透射率為70%以上。如此一來，對於波長2 μm 下的IR光，藉由組合IR放射率高的主層和IR透射率高的保護層來構成EUV透射率為80.0%以上的EUV透射膜，可以提供不僅EUV透射率高，IR放射率也高的EUV透射膜。

【0014】 換言之，雖然光罩護膜對EUV光具有高透射率，但會吸收若干EUV光。雖然EUV光的吸收量小，但由於在曝光時用高能量的EUV光連續地照射，光罩護膜會產生熱量。此時，即使光罩護膜的溫度上升，因為由熱傳導導致的光罩護膜框架的升溫少，所以雖然光罩護膜膨脹，但光罩護膜框架沒有膨脹那麼多，光罩護膜起皺。由此，光罩護膜面內的EUV透射率分佈增加，光罩護膜的強度降低，因此在曝光製程中光罩的突然加速及突然停止所產生的力可能使光罩護膜破損。在此，光罩護膜的散熱一般藉由放射（輻射）來散熱。專利文獻1（日本專利公告第6858817號）揭示用於微影裝置的光罩護膜，具備主層和用於提高IR放射率的保護層，記載特別是當主層為Si的情況下，Pd、Ag等的金屬作為保護層。換言之，提出不藉由主層，而是藉由來自保護層的IR放射來散熱的光罩護膜。然而，作為IR放射率高的保護層，Pd及Ag的EUV透射率低，光罩護膜無法兼顧實用的EUV透射率和高IR放射率。本發明的EUV透射膜10成功地解決了這些問題。換言之，根據本發明的EUV透射膜10，藉由組合EUV透射率和IR放射率都高的主層（例如由金屬構成的層）以及EUV透射率和IR透射率都高的保護層（例如由非金屬構成的層），可以在提高EUV透射膜10的EUV透射率的同時，也藉由來自主層的IR放射來散發因吸收EUV光而產生的熱。因此，即使EUV透射膜10因吸收EUV光而產生熱，也從主層12放射IR光，藉由從主層12放射的IR光透過保護層14，使得由於IR光放射到EUV透射膜10外並放熱，抑制EUV透射膜10的溫度上升。

【0015】 又，透射、反射及吸收作為光線照射到物質上時的物理現象。然後，透射率+反射率+吸收率=1的關係式成立，光線呈現上述三者中的一個現象，光線的透射量、反射量及吸收量之和與光線的照射量一致。另外，吸收率=放射率（輻射率），對某光線吸收率高的材料對此光線也具有高放射率。然而，由於透射率+反射率+吸收率=1，無法得到透射率及吸收率（=放射率）超過0.5的物質。然而，關於特定波長滿足上述關係式者，波長13.5 nm下的EUV透射率為0.95以上，並且藉由放射進行散熱的主要光線（在波長2 μm下的IR射線）之放射率為0.1是可以成立的。

【0016】 EUV透射膜10在波長13.5 nm下的EUV透射率為80.0%以上，較佳為85.0%以上，更佳為90.0%以上，再更佳為93.0%以上。由於期望更高的EUV透射率，上限值沒有特別限定且理想地為100%，EUV透射膜10的EUV透射率可以典型地為99%以下，更典型地為98%以下，再更典型地為95%以下。

【0017】 主層12在波長2 μm下的IR放射率為2.0%以上，較佳為2.5%以上，更佳為5.0%以上，再更佳為8.0%以上，特佳為13.0%以上，最佳為15.0%以上。由於期望更高的IR放射率，上限值沒有特別限定，主層12的IR放射率可以典型地為30.0%以下，更典型地為27.5%以下，再更典型地為25.0%以下。

【0018】 主層12較佳包含選自由Be、Si和B₄C所組成的群組中的至少一種作為主成分，更佳包含Be或Si作為主成分，再更佳包含Be作為主成分。換言之，除了特別是高EUV透射率的Be、Si等金屬材料之外，主層12也可以包含具有與金屬同等的低電阻之B₄C等陶瓷材料。在此，主層12中的「主成分」是指占主層12的98.0重量%以上的成分，較佳為99.0重量%以上，更佳為99.5重量%以上。然而，主層12可以是僅由選自由Be、Si和B₄C所組成的群組中的至少一種構成者。藉由如此，可以在確保光罩護膜的基本功能（防止顆粒黏附功能等）的同時，更有效地使主層具有高EUV透射率和高IR放射率。從這個觀點出發，主層12的

厚度較佳為10~70 nm，更佳為15~50 nm，再更佳為20~35 nm。此外，考慮到維持能夠承受實際使用的機械強度時，主層12的厚度較佳為5 nm以上。另一方面，考慮到提高EUV透射率時，由於越薄越好，主層12的厚度較佳為50 nm以下，更佳為40 nm以下，再更佳為30 nm以下。

【0019】 保護層14是用於保護主層12的層。因此，保護層14覆蓋主層12的至少一面，較佳地用一對保護層14覆蓋主層12的兩面。保護層14在波長2 μm 下的IR透射率為70%以上，較佳為75%以上，更佳為78%以上，再更佳為80%以上。由於期望更高的IR透射率，上限值沒有特別限定，保護層14的IR透射率可以典型地為90%以下，更典型地為87%以下，再更典型地為85%以下。

【0020】 如上所述，保護層14是在EUV透射膜10的製造製程中保護主層12的層，為防止主層12的氧化、防止在製程中與化學物質的反應（例如氧化、腐蝕等）的目的而形成。另一方面，為了不妨礙來自主層12的IR放射，期望保護層14對IR光具有高透射率。此外，期望保護層14也具有高的EUV透射率。從這個觀點來看，保護層14較佳由選自由氟化鈣、二氧化矽和氮化鈹所組成的群組中的至少一種構成，更佳由二氧化矽或氮化鈹構成，再更佳由氮化鈹構成。然而，保護層14不必僅由這些化合物構成，保護層14的99重量%以上、較佳99.5重量%以上、更佳99.8重量%以上可以由這些化合物構成。又，在本說明書中，用語「氮化鈹」應指總括成分，不僅允許例如 Be_3N_2 的化學計量組成，也允許例如 $\text{Be}_3\text{N}_{2-x}$ （式中 $0 < x < 2$ ）的非化學計量組成。同樣地適用於氟化鈣、二氧化矽等其他化合物名稱。

【0021】 保護層14的厚度較佳為5 nm以下，更佳為3 nm以下。保護層14的厚度的下限值沒有特別限定，典型地為0.3 nm以上，更典型地為0.5 nm以上。當保護層14的厚度為5 nm以下時，可以增加EUV透射率，當保護層14的厚度為0.3 nm以上時，可以維持抗氧化功能等作為保護層的基本功能。

【0022】 如上所述，主層12較佳包含選自由Be、Si和B₄C所組成的群組中的至少一種作為主成分，而保護層14較佳由選自由氟化鈣、二氧化矽和氮化鈹所組成的群組中的至少一種構成。換言之，主層12較佳由金屬或半金屬（特別是金屬）構成，保護層14較佳由非金屬構成。在此，物質分為非金屬的介電質（絕緣體）和金屬的非介電質（=導體），IR放射率都會隨著厚度的變化而變化。特別是當膜比100 nm薄時，顯示顯著的變化。具體而言，特徵在於介電質的IR放射率隨著其厚度的減少而降低，而非介電質的IR放射率隨著其厚度的減少而急劇增加。因此，較佳地，藉由組合由EUV透射率高的金屬之非介電質構成的主層12與由EUV透射率高的非金屬之介電質構成的保護層14，使得雖然主層12和保護層14兩者都呈現高EUV透射率，但主層12的IR放射率高、保護層14的IR放射率低，因此從主層12放射的IR放射光透過保護層14而不被吸收，從EUV透射膜10放射。如此一來，可以更有效地達到不僅EUV透射率高且IR放射率高的EUV透射膜。

【0023】 在此，考慮主層12包含Be作為主成分的情況。由於鈹是金屬，越薄，IR放射率越高。與此相關，使用光學理論計算各種厚度的Be的IR放射率，得出在100 nm的厚度為2.1%，在50 nm為2.9%，在30 nm為4.4%，在20 nm為6.2%。又，此計算假設Be層為理想的鏡面狀態的情況，並假定在此情況下的IR反射率高於實際的Be層的IR反射率。因此，在光學理論計算上計算出的Be層的IR放射率低於實際的Be層的IR放射率。換言之，實際的Be層將具有高於來自上述計算結果的IR放射率。另一方面，根據理論計算，Be層的EUV透射率在100 nm的厚度為86.7%，在50 nm為93.1%，在30 nm為95.8%，在20 nm為97.2%。換言之，得出Be為主成分的主層12越薄，EUV透射率越高、IR放射率越高。

【0024】 主層12較佳包含添加物。藉此，可以進一步提高主層12的IR放射率。在EUV光照射EUV透射膜10的情況下，認為添加物作為傳導電子的散射源，

因此主層12的IR放射率增加。然而，如果添加物本身的EUV透射率低，則主層12的EUV透射率也降低，因此較佳選擇EUV透射率高的添加物。從這個觀點來看，添加物的構成元素的電負度較佳比主層12的主要構成元素的電負度高0.3以上或低0.3以上，更佳為高0.33以上或低0.33以上，再更佳為高0.35或低0.35以上。添加物的構成元素的電負度與主層12的主要構成元素的電負度之差的上限值沒有特別限定，此差值典型地為1.2以下，更典型地為1.0以下。如此一來，主層12的主成分（例如Be）的電負度與添加物的電負度之差越大，傳導電子的散射能力越大。在此，主層12的「主要構成元素」是指主層12含有最多的元素，例如在主層12包含Be作為主成分的情況下，主要構成元素為Be。此外，如上所述，考慮到EUV透射率和電負度的組合，添加物較佳包含選自由銣（Rb）、鋇（Sr）、釷（Y）、鈮（Nb）、鉬（Mo）、矽（Si）、鉀（K）、鈣（Ca）、硼（B）和碳（C）所組成的群組中的至少一種元素。

【0025】 在主層12包含Be作為主成分的情況下，相對於主層12中的Be的含量，添加物的含量較佳為5~40 at%，更佳為10~35 at%，再更佳為15~30 at%。另外，效果因添加物的成分而異，在主層12包含Si作為主成分的情況下，相對於主層12中的Si含量，添加物的含量較佳為5~40 at%。當添加物的含量大於5 at%時，可以有效地實現添加物的上述優點。當添加物的含量小於40 at%時，可以維持EUV透射膜10的機械強度而難以破損，並且可以提高主層12的EUV透射率。這些添加物的含量可以藉由例如用聚焦離子束（FIB）加工切出EUV透射膜的剖面來製備樣品，用穿透式電子顯微鏡（TEM）（日本電子股份有限公司製，JEM-2100F）在200 kV的條件下觀察，以及用EDS分析裝置（日本電子股份有限公司製，JED-2300T）在5 keV的加速電壓的條件下，藉由用元素映射、點分析模式等分析元素求得。

【0026】 在保護層14由氮化鈹構成的情況下，較佳具有隨著接近主層12

而降低氮濃度之氮濃度梯度區域。換言之，如上所述，氮化鉍的組成可以包含從例如 Be_3N_2 的化學計量組成到例如 $\text{Be}_3\text{N}_{2-x}$ （式中 $0 < x < 2$ ）的非化學計量組成，構成保護層14的氮化鉍較佳具有隨著接近主層12而接近富鉍的組成之梯度組成。如此一來，可以提高保護層14（即氮化鉍層）與主層12（例如金屬鉍層）的密合性，同時可以緩解因兩層間的熱膨脹差而產生的應力。換言之，可以提高兩層間的密合性以抑制剝離、或者在吸收EUV光而升溫的情況下，作為兩層間的熱膨脹緩和層而難以剝離。氮濃度梯度區域的厚度較佳小於保護層14的厚度。換言之，保護層14的整個厚度不必是氮濃度梯度區域。例如僅保護層14的厚度的一部分，舉例來說，氮濃度梯度區域較佳為保護層14的厚度中的10~70%的區域，更佳為15~50%的區域。

【0027】 EUV透射膜10較佳地在用於透射EUV的主要區域中為自支撐膜的形態。換言之，成膜時用的基板（例如Si基板）較佳地僅殘留在EUV透射膜10的外緣部作為邊界，亦即，基板（例如Si基板）不殘留在外緣部以外的主要區域中，換言之，主要區域較佳地僅由主層12和保護層14構成。

【0028】 製造方法

根據本發明的EUV透射膜的製造可以藉由在Si基板上形成作為EUV透射膜的積層膜之後，用蝕刻移除Si基板的不需要部分以自支撐膜化。因此，如上所述，EUV透射膜的主要部分為不殘留Si基板之自支撐膜的形態。

【0029】 （1）Si基板的準備

首先，準備用於在其上形成積層膜的Si基板。在Si基板上形成由主層12和保護層14構成的積層膜之後，用蝕刻移除其外緣部以外的主要區域（亦即成為自支撐膜的區域）。因此，為了在短時間內有效地進行蝕刻，希望預先減薄成為自支撐膜的區域之Si基板的厚度。因此，使用一般的半導體製程，在Si基板上形成對應EUV透射形狀的遮罩，用濕式蝕刻來蝕刻Si基板，期望將Si基板的主要區

域的厚度減薄至預定厚度。藉由洗淨和乾燥經濕式蝕刻的Si基板，製備具有用濕式蝕刻形成的空腔之Si基板。又，作為濕式蝕刻遮罩，只要是對Si的濕式蝕刻液具有耐腐蝕性的材料即可，例如適用SiO₂。此外，作為濕式蝕刻液，只要可以蝕刻Si就沒有特別限定。舉例來說，如果在適當的條件下使用TMAH（四甲基氫氧化鉍），就可以對Si進行非常良好的非等向性蝕刻為佳。

【0030】 （2）積層膜的 formed

積層膜的 formed 可以使用任何成膜方法。作為較佳的成膜方法的一例，可以舉出濺鍍法。在製作氮化鉍/鉍/氮化鉍的三層構造的情況下，作為主層12的鉍膜採用純Be靶材藉由濺鍍製作，作為保護層14的氮化鉍膜藉由進行反應性濺鍍為佳。此反應性濺鍍例如可以藉由在使用純Be靶材濺鍍時，向腔室內引入氮氣，使鉍與氮反應生成氮化鉍來進行。此外，作為另一方法，氮化鉍的製作可以藉由在形成鉍膜之後，照射氮電漿以引起鉍的氮化反應以生成氮化鉍來進行。在任何情況下，氮化鉍的合成方法不限於這些。又，氮化鉍膜 formed 用的鉍靶材與鉍膜 formed 用的鉍靶材較佳使用不同的靶材，但也可以使用相同的靶材來形成氮化鉍膜與鉍膜。又，氮化鉍膜與鉍膜可以如後述的實施例那樣在一個腔室的濺鍍裝置中形成，也可以使用兩個腔室的濺鍍裝置以在不同的腔室內形成氮化鉍膜與鉍膜。

【0031】 在氮化鉍膜 formed 氮濃度梯度區域作為保護層14的情況下，在從氮化鉍的成膜進行金屬鉍的成膜時，可以在繼續進行濺鍍的同時，中途停止氮氣的導入，並切換至金屬鉍的成膜。如此一來，隨著氮氣濃度降低，形成待成膜的膜中的氮濃度在厚度方向上減少的區域。另一方面，在從金屬鉍切換至氮化鉍的情況下，與上述相反，在繼續進行濺鍍的同時，中途開始導入氮氣的話，可以形成氮濃度梯度區域。可以藉由調整改變氮氣濃度的時間來控制氮濃度梯度區域的厚度。

【0032】 如此一來，可以製作具有保護層/主層/保護層的三層構造的積層膜，在主層含有添加物的情況下，此添加方法只要添加物在主層中以均勻的濃度混合就沒有特別限定。向主層添加添加物的方法的範例可以列舉：

(i) 藉由使用預先主層材料中均勻分散定量的添加物的靶材來濺鍍成膜的方法，

(ii) 基於主層材料和添加物各自的濺鍍率和添加量，使主層材料和添加物以目標比例同時成膜來修正靶材面積，在濺鍍裝置內排列兩種靶材，同時藉由濺鍍來成膜的方法，

(iii) 主層材料和添加物各自作為極薄膜（例如具有次奈米級的厚度）交替成膜的方法

等。又，在上述 (iii) 的交替成膜法的情況下，雖然看起來是在主層材料之間夾著薄的添加物層的積層構造，但藉由條件設定為濺鍍能量大，成膜的材料滲入一定深度，成為添加物Si到達鍍層之中的狀態。特別是，藉由控制成膜時各層的厚度減薄，主層不是多層狀態而是均勻混合狀態。

【0033】 (3) 自支撐膜化

藉由蝕刻移除作為形成有複合膜之Si基板的邊界而殘留之外緣部以外的Si基板的不需要的部分，進行複合膜的自支撐膜化。Si的蝕刻可以藉由任何方法進行，較佳可以藉由使用XeF₂的蝕刻來進行。

[實施例]

【0034】 藉由以下範例更具體地說明本發明。

【0035】 例1

根據圖2A和圖2B所示之順序，如下製作氮化鈹/鈹/氮化鈹的三層構造的複合自支撐膜（EUV透射膜）。

【0036】 (1) Si基板的準備

製備直徑為8英寸（20.32 cm）的Si晶圓20（圖2A(a)）。用熱氧化在此Si晶圓20的兩面形成50 nm厚的SiO₂膜22（圖2A(b)）。在Si晶圓20的兩面塗佈光阻，為了可以在一面形成110 mm×145 mm的光阻的洞，進行曝光及顯影，形成SiO₂蝕刻用的光阻遮罩24（圖2A(c)）。藉由在此基板的一側的面用氫氟酸濕式蝕刻蝕刻掉SiO₂膜22的露出部分來製作SiO₂遮罩22a（圖2A(d)）。用灰化裝置移除SiO₂蝕刻用的光阻遮罩24（圖2A(e)）。此後，用TMAH溶液蝕刻Si。此蝕刻為，預先測量蝕刻速率，並實施獲得目標Si基板厚度50 μm所需的蝕刻時間（圖2A(f)）。最後，藉由氫氟酸移除及洗淨在非Si蝕刻面上形成的SiO₂膜22以準備Si基板28（圖2B(g)）。可以根據需要用雷射30切割Si基板的外形（圖2B(h)）以獲得期望的形狀（圖2B(i)）。因此，在8英寸（20.32 cm）的Si晶圓20的中央設置110 mm×145 mm的空腔26，準備空腔26部分的Si厚度為50 μm的Si基板28。

【0037】（2）複合膜的形成

在上述（1）中得到的具備空腔26之Si基板28如下形成具有氮化鉍/鉍/氮化鉍的三層構造的複合膜（圖2B(i)）。首先，將Si基板28設置於濺鍍裝置中，安裝純Be靶材。腔室內抽真空，在內壓為0.5 Pa下，將氫氣和氮氣的流量比調整為1:1以進行反應性濺鍍，待氮化鉍形成2 nm膜的時間終止反應性濺鍍。接著，在不導入氮氣下，僅使用氫氣進行濺鍍，待鉍形成30 nm膜的時間終止濺鍍。此後，與最初相同，一邊再次導入氮氣一邊進行反應性濺鍍，待氮化鉍形成2 nm膜的時間終止反應性濺鍍。如此一來，形成氮化鉍2 nm/鉍30 nm/氮化鉍2 nm的複合膜作為EUV透射膜10。

【0038】（3）自支撐膜化

將上述（2）中準備的具有複合膜的Si基板28設置在能夠處理8英寸（20.32 cm）基板的XeF₂蝕刻機的腔室內。腔室內被充分抽真空。此時，如果腔室內殘留水分，會與XeF₂氣體反應而生成氫氟酸，發生腐蝕蝕刻機、導致意外的蝕刻

等，因此進行充分抽真空。根據需要，腔室內反覆抽真空和導入氬氣以減少殘留水分。在充分抽真空之後，打開XeF₂原料筒與預備室之間的閥門。其結果，XeF₂昇華，XeF₂氣體也積聚在預備室內。當XeF₂氣體在預備室內充分積聚時，打開預備室與腔室之間的閥門以將XeF₂氣體導入腔室內。XeF₂氣體分解成Xe與F，F與Si反應生成SiF₄。由於SiF₄的沸點為-95°C，生成的SiF₄迅速蒸發，導致新露出的Si基板與F發生反應。當進行Si蝕刻且腔室內的F減少時，腔室內被抽空，XeF₂氣體再次導入腔室內進行蝕刻。如此一來，重複抽真空、導入XeF₂氣體和蝕刻，繼續蝕刻直到對應於自支撐膜化的部分的Si基板28消失。當Si基板的不需要部分不存在時終止蝕刻。因此，得到具有Si製邊界的複合自支撐膜作為EUV透射膜10（圖2B(j））。

【0039】 （4）IR特性

對於得到的EUV透射膜，使用FT-IR分光光度計測定在波長2 μm下的IR透射率和IR反射率，從透射率+反射率+吸收率=1的關係式求得波長2 μm下的IR吸收率。從吸收率=放射率求得在波長2 μm下的IR放射率。另外，關於保護層材料的IR特性，藉由與上述（2）相同的製程，在IR特性已知的氟化鈣基板上僅形成保護層材料的膜，然後進行測定，藉由從數據中減去氟化鈣基板的影響（IR特性）來求得。關於主層材料的IR特性也以與求得保護層材料的IR特性相同的方法來求得。因此，求得主層在波長2 μm下的IR放射率及保護層在波長2 μm下的IR透射率。結果如表1所示。

【0040】 （5）EUV透射率

對得到的EUV透射膜照射波長13.5 nm的EUV光，用感測器測定透射的EUV光量。比較得到的測定值與在沒有EUV透射膜下的感測器直接測量EUV光量得到的值來求得EUV透射率。結果如表1所示。

【0041】 例2

藉由如下進行複合膜的形成，除了主層含有Si作為添加物以外，與例1相同地製作和評價複合自支撐膜。結果如表1所示。

【0042】 (複合膜的形成)

在上述(1)中得到的具備空腔26之Si基板28如下形成具有氮化鈹/含有Si的鈹/氮化鈹的三層構造的複合膜(圖2B(i))。首先，將Si基板28設置於多靶材濺鍍裝置中，安裝純Be靶材和Si靶材。腔室內抽真空，在內壓為0.5 Pa下，將氬氣和氮氣的流量比調整為1:1，使用Be靶材進行反應性濺鍍，待氮化鈹形成2 nm膜的時間終止反應性濺鍍。

【0043】 接著，在不導入氮氣之下，內壓為0.5 Pa，僅使用氬氣，交替使用Be靶材與Si靶材進行濺鍍，以交替形成次奈米級厚度的鈹與Si膜，在氮化鈹膜上形成主層(含有Si的鈹膜)。藉由在濺鍍裝置中進行純Be靶材和Si靶材的閘門的開關來切換Be濺鍍與Si濺鍍。此時，為了使Si的添加量相對於主層中的Be含量為10 at%，鈹和Si的成膜時間比分別由鈹和Si的成膜密度和濺鍍率計算，以使得鈹和Si各自具有次奈米級的厚度的時間交替成膜。具體而言，交替形成厚度為0.16 nm的Be膜、厚度為0.04 nm的Si膜以形成厚度為30 nm的主層。如此一來，形成以鈹為主成分、添加物包含Si的主層。又，在本例中，條件設定為濺鍍能量大，成膜的材料滲入一定深度，成為添加物Si到達鈹層之中的狀態。特別是，藉由控制成膜時各層的厚度減薄，主層不是多層狀態而是均勻混合狀態。

【0044】 此後，在濺鍍裝置內使用純Be靶材，與最初相同，一邊再次導入氮氣一邊進行反應性濺鍍，待氮化鈹形成2 nm膜的時間終止反應性濺鍍。如此一來，形成氮化鈹2 nm/含有Si的鈹30 nm/氮化鈹2 nm的複合膜作為EUV透射膜10。

【0045】 例3

除了為了使Si含量相對於主層中的Be含量為20 at%而交替形成厚度為0.12

nm的Be膜和厚度為0.08 nm的Si膜以形成厚度為30 nm的主層以外，與例2相同地製作和評價複合自支撐膜。結果如表1所示。

【0046】 例4

除了為了使Si含量相對於主層中的Be含量為40 at%而交替形成厚度為0.08 nm的Be膜和厚度為0.12 nm的Si膜以形成厚度為30 nm的主層以外，與例2相同地製作和評價複合自支撐膜。結果如表1所示。

【0047】 例5（比較）

為了比較，參照專利文獻3（日本專利PCT申請第2017-522590號公報）揭示的光罩護膜。此光罩護膜具有22 nm厚的Si₃N₄層作為主層和2 nm厚的Ru層作為保護層。在此光罩護膜中，從此文獻的圖12（橫軸為IR光的波長、縱軸為光罩護膜的IR吸收度的圖表），讀出在波長2 μm下的IR吸收度（=吸收率=放射率）為35%（理論值為20%）。此光罩護膜的EUV透射率的理論值計算為78.8%。此結果如表1所示。

【0048】 [表1]

表1

| | | 例 1 | 例 2 | 例 3 | 例 4 | 例 5* |
|-------------|------------|------|------|------|------|------|
| Si 添加量(at%) | | 0 | 10 | 20 | 40 | 0 |
| 主層 | IR 放射率(%) | 19.7 | 24.5 | 23.3 | 22.1 | - |
| 保護層 | IR 透射率(%) | 89 | | | | - |
| EUV 透射膜 | IR 透射率(%) | 3.3 | 7.7 | 14.4 | 23.8 | - |
| | IR 反射率(%) | 79.2 | 70.5 | 64.8 | 56.5 | - |
| | IR 放射率(%) | 17.5 | 21.8 | 20.8 | 19.7 | 35 |
| | EUV 透射率(%) | 91.8 | 91.5 | 91.1 | 91.3 | 78.8 |

*表示比較例。

【0049】 例1～4中的EUV透射膜具有高EUV透射率和IR放射率。特別地，關於波長2 μm的IR光，相對於主層不含Si的EUV透射膜（例1）的IR放射率為17.5%，在主層中的Si含量為10、20及40 at%的EUV透射膜（例2、3和4）中，

IR放射率分別提高到21.8%、20.8%和19.7%。

【符號說明】

【0050】

10: EUV透射膜

12: 主層

14: 保護層

20: Si晶圓

22: SiO₂膜

22a: SiO₂遮罩

24: SiO₂蝕刻用的光阻遮罩

26: 空腔

28: Si基板

30: 雷射

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種EUV透射膜，係在波長13.5 nm下的EUV透射率為80.0%以上之EUV透射膜，包括：

主層，在波長2 μm 下的IR放射率為2.0%以上；以及

保護層，覆蓋前述主層的至少一面且在波長2 μm 下的IR透射率為70%以上。

【請求項2】 如請求項1所述之EUV透射膜，其中前述主層的兩面由一對前述保護層覆蓋。

【請求項3】 如請求項1所述之EUV透射膜，其中前述主層包含選自由Be、Si及B₄C所組成的群組中的至少一種作為主成分。

【請求項4】 如請求項1或2所述之EUV透射膜，其中前述保護層由選自由氟化鈣、二氧化矽及氮化鉍所組成的群組中的至少一種構成。

【請求項5】 如請求項1或2所述之EUV透射膜，其中前述主層包含添加物。

【請求項6】 如請求項5所述之EUV透射膜，其中前述添加物的構成元素的電負度比前述主層的主要構成元素的電負度高0.3以上或低0.3以上。

【請求項7】 如請求項5所述之EUV透射膜，其中前述添加物包含選自由Rb、Sr、Y、Nb、Mo、Si、K、Ca、B及C所組成的群組中的至少一種元素。

【請求項8】 如請求項5所述之EUV透射膜，其中前述主層包含Be作為主成分，並且前述添加物的含量相對於前述主層中的Be含量為5~40 at%。

【請求項9】 如請求項1或2所述之EUV透射膜，其中前述主層的厚度為10~70 nm。

【請求項10】 如請求項1或2所述之EUV透射膜，其中前述保護層的厚度為5 nm以下。

(發明圖式)

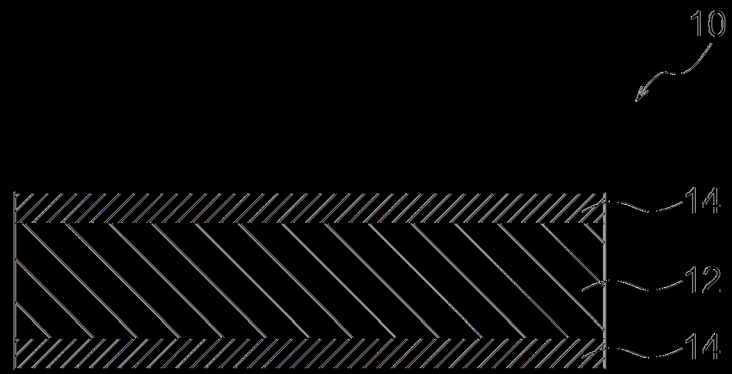


圖 1

