



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I588593 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：104141184

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 08 日

(51)Int. Cl. : G03F1/26 (2012.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2010/04/09 日本

2010-090435

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

日本

(72)發明人：野澤順 NOZAWA, OSAMU (JP)；宍戶博明 SHISHIDO, HIROAKI (JP)；酒井和也 SAKAI, KAZUYA (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201007347A

TW 201030455A

TW 201040660A

US 2002/0058186A1

US 2002/0122991A1

審查人員：吳碩彥

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：9 共 34 頁

(54)名稱

相移光罩基底及其製造方法、與相移光罩

(57)摘要

本發明提供一種相移光罩基底及其製造方法、與相移光罩，其可提高含以過渡金屬、矽及氮為主成份之材料之光半透光膜(相移膜)對於波長 200nm 以下之曝光用光之耐光性，改善光罩壽命。

前述相移光罩基底其特徵在於：其係用以製作應用 ArF 準分子雷射曝光用光之相移光罩所使用者；且於透光性基板上具備光半透射膜；前述光半透射膜包含以過渡金屬、矽及氮為主成份之不完全氮化物膜；相對於前述光半透射膜之過渡金屬與矽之合計，過渡金屬之含有比率不滿 9 原子%。

指定代表圖：

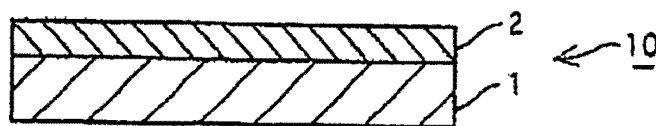


圖 8

符號簡單說明：

1 . . . 透光性基板

2 . . . 光半透射膜

10 . . . 相移光罩基底



申請日：

IPC分類：

發明摘要

※ 申請案號：104141184

※ 申請日：100.4.8

※IPC 分類：H01L 21/027

G03F 1/26

【發明名稱】

相移光罩基底及其製造方法、與相移光罩

【中文】

本發明提供一種相移光罩基底及其製造方法、與相移光罩，其可提高含以過渡金屬、矽及氮為主成份之材料之光半透光膜(相移膜)對於波長200 nm以下之曝光用光之耐光性，改善光罩壽命。

前述相移光罩基底其特徵在於：其係用以製作應用ArF準分子雷射曝光用光之相移光罩所使用者；且

於透光性基板上具備光半透射膜；

前述光半透射膜包含以過渡金屬、矽及氮為主成份之不完全氮化物膜；

相對於前述光半透射膜之過渡金屬與矽之合計，過渡金屬之含有比率不滿9原子%。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（8）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 透光性基板
- 2 光半透射膜
- 10 相移光罩基底

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

相移光罩基底及其製造方法、與相移光罩

【技術領域】

本發明係關於提高耐光性之光罩基底及其製造方法、與相移光罩。尤其係關於用以製作適用於以波長200 nm以下之短波長之曝光用光為曝光光源之曝光裝置之相移光罩所使用之相移光罩基底及其製造方法、與相移光罩。

【先前技術】

一般言之，於半導體裝置之製造步驟中，係使用光微影法進行微細圖案之形成。又，該微細圖案之形成通常使用幾塊稱作轉印用光罩之基板。該轉印用光罩係一般於透光性玻璃基板上設置含金屬薄膜等之微細圖案者，該轉印用光罩之製造中亦使用光微影法。

利用光微影法之轉印用光罩之製造係使用具有用以於玻璃基板等透光性基板上形成轉印圖案(光罩圖案)之薄膜(例如遮光膜等)之光罩基底。使用該光罩基底之轉印用光罩之製造係具有以下步驟而進行：對形成於光罩基底上之抗蝕膜實施期望之圖案描繪之曝光步驟；按照期望之圖案描繪將前述抗蝕膜顯影而形成抗蝕圖案之顯影步驟；根據抗蝕圖案蝕刻前述薄膜之蝕刻步驟；及將殘留之抗蝕圖案剝離除去之步驟。根據上述顯影步驟，對形成於光罩基底上之抗蝕膜實施期望之圖案描繪後供給顯影液，溶解可溶於顯影液之抗蝕膜之部位，形成抗蝕圖案。又，於上述蝕刻步驟，將該抗蝕圖案作為遮罩，利用乾蝕刻或濕蝕刻，將未形成有抗蝕圖案之薄膜所露出之部位溶解，藉此將期望之光罩圖案形成於透光性基板上。如此，轉印用光罩完成。

使半導體裝置之圖案微細化時，除形成於轉印用光罩上之光罩圖案之微細化外，亦需要光微影所使用之曝光光源波長之短波長化。作為半導體裝置製造時之曝光光源，近年來從KrF準分子雷射(波長248 nm)向ArF準分子雷射(波長193 nm)朝短波長化進展。

又，作為轉印用光罩之種類，除先前之於透光性基板上具有含鉻系材料之遮光膜圖案之二元式光罩外，已知有半色調網點型相移光罩。該半色調網點型相移光罩係於透光性基板上具有含光半透射膜之相移膜之結構者，含該光半透射膜之相移膜係使實質上未有助於曝光之強度之光(例如相對於曝光波長為1%~20%)透射，具有特定之相位差者。該半色調網點型相移光罩係藉由將相移膜圖案化之相移部，與使未形成有相移膜之實質上有助於曝光之強度的光透射之光透射部，且透射相移部之光之相位相對透射光透射部之光之相位實質成反轉關係，藉此，通過相移部與光透射部之交界部附近由繞射現象互相迂迴於對方區域之光互相抵消，使交界部之光強度大致為零，提高交界部之對比即解像度者。作為該相移膜之材料，廣泛使用含鋁與矽之材料之矽化鋁之化合物。

專利文獻1：日本特開2002-156742號公報

專利文獻2：日本特開2002-258455號公報

【發明內容】

發明所欲解決之問題

但，隨著近年來之曝光光源波長之短波長化，因轉印用光罩之重複使用而光罩劣化變顯著。尤其相移光罩之情形中，由於曝光光源之ArF準分子雷射(波長193 nm)照射，而產生透射率與相位差之變化，進而亦產生線寬變化(變粗)之現象。相移光罩之情形中，如此之透射率、相位差之變化係給光罩性能帶來影響之重要問題。透射率之變化變大時轉印精度惡化，且相位差之變化變大時不易獲得圖案交界部之

相移效果，圖案交界部之對比下降，導致解像度大幅下降。又，線寬變化亦使相移光罩之CD精度，最終使所轉印之晶圓之CD精度惡化。

根據本發明者之研討，因如此轉移用光罩之重複使用而光罩劣化問題之背景如下推測。先前，例如霧狀產生時進行用以除去霧狀之清洗，但因清洗而無法避免膜減少(溶出)，可以說清洗次數決定光罩壽命。但，由於近年來之霧狀改善而清洗次數降低，因此光罩之重複使用期間延長，曝光時間亦相應延長，由此尤其相對於ArF準分子雷射等短波長光之耐光性問題重新顯著化。

再者，隨著圖案之微細化，轉印用光罩之製造成本上升，因此轉印用光罩之長壽命化之需求提高，對於轉印用光罩之耐藥性或耐溫水性亦謀求進而提高。

先前，為抑制因相移膜之曝光用光照射之透射率或相位差之變化，例如進行使以金屬及矽為主成份之相移膜在大氣中或氧氛圍中在250~350℃下、加熱處理90~150分鐘(例如上述專利文獻1)，或於以金屬及矽為主成份之相移膜上形成以金屬及矽為主成份之覆蓋層(例如上述專利文獻2)，但近年來之曝光光源朝短波長化進展中，謀求相對於曝光用光之膜之耐光性進而提高。

因此，本發明係為解決先前之問題而完成者，其目的係提供一種相移光罩基底及其製造方法、與相移光罩，其可使相對於波長200 nm以下之曝光用光之含以過渡金屬、矽及氮為主成份之材料之光半透光膜之耐光性提高，可改善光罩壽命。

解決問題之技術手段

本發明者將隨著曝光光源波長之短波長化，因轉印用光罩之重複使用而劣化變顯著之要因作如下推測。另，本發明如實施例所述，由本申請案發明者等之積極努力之實驗結果而明瞭，藉由具有本發明之特定構成而奏效本發明之效果，因此不限於以下所述之推測。

本發明者將由重複使用而透射率或相位差產生變化之含MoSi系材料之半色調網點型相移光罩之半色調網點型相移膜圖案進行研究，結果判明MoSi系膜之表層側形成含Si與O、若干Mo之變質層，其係透射率或相位差變化、線寬變化(變粗)之一個主要原因。並且，認為如此變質層產生之理由(機制)如下。即，先前之濺鍍成膜之MoSi系膜(相移膜)結構上有間隙，成膜後即使退火MoSi膜之結構變化亦較小，因此相移光罩之使用過程中該間隙內進入例如大氣中之氧(O₂)或水(H₂O)、由氧(O₂)與ArF準分子雷射反應而產生之臭氧(O₃)等，與構成相移膜之Si或Mo反應。即，如此環境下構成相移膜之Si及Mo接收曝光用光(尤其ArF等短波長光)之照射時被激發而變成過渡狀態，Si氧化及膨脹(由於SiO₂比Si之體積大)，且Mo亦氧化，於相移膜之表層側生成變質層。然後利用相移光罩之重複使用，累積接收曝光用光之照射時，Si之氧化及膨脹進而進行，且經氧化之Mo於變質層中擴散，析出於表面，例如變成MoO₃而昇華，其結果，認為變質層之厚度逐漸變大(MoSi膜中之變質層所占比例變大)。如此之變質層產生、進而擴大之現象在以構成相移膜之Si或Mo之氧化反應為契機，該等構成原子被激發而成過渡狀態具有必要能量之ArF準分子雷射等短波長之曝光用光之情形中明顯確認。如此現象不限於MoSi系材料，可以說含其他過渡金屬與矽之材料之相移膜亦相同。

本發明者基於以上闡明事實、研究，進而繼續積極研討。其結果發現，相對於過渡金屬(M)與矽之合計之過渡金屬(M)成不滿9原子%之不完全氮化物膜，由此與過渡金屬(M)不滿9原子%之完全氮化物膜之情形等相比，可使膜中所含之M-N鍵相對降低，藉此，可抑制過渡金屬氧化而析出於光半透射膜之表層，具體言之，令人驚奇的是，可將基於變質層之形成所產生之膜厚變化抑制為零，可顯著改善耐光性，終完成本發明。

本發明具有以下構成。

(構成1)

一種相移光罩基底，其特徵在於：其係用以製作應用ArF準分子雷射曝光用光之相移光罩所使用者；

於透光性基板上具備光半透射膜；

前述光半透射膜包含以過渡金屬、矽及氮為主成份之不完全氮化物膜；

相對於前述光半透射膜之過渡金屬與矽之合計，過渡金屬之含有比率不滿9原子%。

(構成2)

如構成1之相移光罩基底，其中相對於前述光半透射膜之過渡金屬與矽之合計，過渡金屬之含有比率為2原子%以上。

(構成3)

如構成1或2之相移光罩基底，其中前述不完全氮化膜含Mo-N鍵及Mo-Si鍵，且含Mo-Si鍵相對比Mo-N鍵多。

(構成4)

如構成1至3中任一項之相移光罩基底，其中前述不完全氮化膜主要含有Si-N鍵及Mo-Si鍵。

(構成5)

如構成1至3中任一項之相移光罩基底，其中前述光半透射膜之相對於前述曝光用光之波長之透射率為4%以上、不滿9%。

(構成6)

如構成1至5中任一項之相移光罩基底，其中前述光半透射膜之氮含量為40原子%以上、47原子%以下。

(構成7)

如構成1至6中任一項之相移光罩基底，其中前述過渡金屬係鉬。

(構成8)

如構成1至7中任一項之相移光罩基底，其中前述光半透射膜之膜厚為75 nm以下。

(構成9)

一種相移光罩，其特徵在於：其係用以製作應用ArF準分子雷射曝光用光之相移光罩所使用者；

於透光性基板上具備光半透射膜圖案；

前述光半透射膜圖案包含以過渡金屬、矽及氮為主成份之不完全氮化物膜；

相對於前述光半透射膜圖案之過渡金屬與矽之合計，過渡金屬之含有比率不滿9原子%。

(構成10)

如構成9之相移光罩，其中相對於前述光半透射膜圖案之過渡金屬與矽之合計，過渡金屬之含有比率為2原子%以上。

(構成11)

如構成9或10之相移光罩，其中前述不完全氮化膜含Mo-N鍵及Mo-Si鍵，且含Mo-Si鍵相對比Mo-N鍵多。

(構成12)

如構成9至11中任一項之相移光罩，其中前述不完全氮化膜主要含有Si-N鍵及Mo-Si鍵。

(構成13)

如構成9至12中任一項之相移光罩，其中前述光半透射膜圖案之氮含量為40原子%以上、47原子%以下。

(構成14)

如構成9至13中任一項之相移光罩，其中前述過渡金屬係鉬。

(構成15)

如構成9至14中任一項之相移光罩，其中前述光半透射膜圖案之膜厚為75 nm以下。

(構成16)

一種相移光罩基底之製造方法，其特徵在於：其係用以製作應用ArF準分子雷射曝光用光之相移光罩所使用者；

其具備藉由於含氮氣之氛圍中進行濺鍍，而於透光性基板上成膜以過渡金屬、矽及氮為主成份之光半透射膜之步驟；

前述氛圍中之氮氣之流量係比完全氮化前述過渡金屬及矽之流量少之流量。

(構成17)

如構成16之相移光罩基底之製造方法，其中前述氛圍中之氮氣之流量係相對於完全氮化前述過渡金屬及矽之流量為超過70%、不滿95%之流量。

(構成18)

一種半導體裝置之製造方法，其特徵在於：使用構成1記載之相移光罩基底所製成之轉印用光罩，於半導體晶圓上形成電路圖案。

(構成19)

一種半導體裝置之製造方法，其特徵在於：使用構成9記載之相移光罩，於半導體晶圓上形成電路圖案。

以下，針對本發明詳細說明。

本發明如構成1，係一種相移光罩基底，其特徵在於：其係用以製作應用ArF準分子雷射曝光用光之相移光罩所使用者；

於透光性基板上具備光半透射膜；

前述光半透射膜包含以過渡金屬、矽及氮為主成份之不完全氮化物膜；

相對於前述光半透射膜之過渡金屬與矽之合計，過渡金屬之含有

比率不滿9原子%。

本發明中，所謂不完全氮化物，係相對於與過渡金屬元素或矽元素之可獲得價數對應之化學計量組成，氮含量較少之化合物。即，係M-N鍵及Si-N鍵較少之狀態。

本發明中，不完全氮化物與完全氮化物相比，可以說是M-N鍵及Si-N鍵較少狀態下之化合物。

例如藉由在含氮之氛圍中進行濺鍍，而於透光性基板上使以過渡金屬、矽及氮為主成份之光半透射膜成膜時，若增加氮氣之流量則膜中氮含量增加(透射率上升)，但相對於氮氣之流量增加量之透射率之上升量逐漸變小，成為即使增加氮氣之流量，膜中之氮含量亦不會增加(透射率不上升)之狀態。本發明中，將該狀態稱作完全氮化物。又，將在到達該完全氮化物之狀態前之狀態，即，將上述即使增加氮氣之流量，膜中之氮含量亦增加之有餘地狀態(有透射率上升之餘地狀態)稱作不完全氮化物。不完全氮化物包含於上述相對於氮氣之流量增加之透射率上升逐漸變小之狀態。不完全氮化物不包含在比上述相對於氮氣之流量增加之透射率上升逐漸變小之狀態之前之狀態中。

例如過渡金屬為鉬之情形之相對於氮氣流量之鍵結狀態如下。

即，氮流量為零(0 sccm)之情形(MoSi膜之情形)中，如圖5所示，膜中之主要鍵結狀態變成Si-Si鍵、Mo-Si鍵。由於多含Si-Si鍵，因此認為因Si之氧化而產生對耐光性之影響。

氮流量不滿35 sccm(相對於Ar與N₂之合計量之N₂比率[N₂/(Ar+N₂)]不滿77%)，氮化較少之情形中，膜中之主要鍵結狀態變成Si-Si鍵、Si-N鍵、Mo-Si鍵(參照圖5及後述圖6)。由於多含Si-Si鍵，因此認為因Si之氧化而產生對耐光性之影響。

氮流量在35 sccm以上50 sccm以下([N₂/(Ar+N₂)]為77%以上83%以下)之情形中，如圖6所示，膜中之主要鍵結狀態變成Si-N鍵、Mo-Si

鍵。由於幾乎無Si-Si鍵及Mo-N鍵，因此Si及Mo不易氧化。詳細言之，如圖6之左側圖所示，由於含Mo-Si鍵比Mo-N鍵相對多(參照1.50 min，21.00 min)，因此與含Mo-N鍵比Mo-Si鍵相對多之情形相比，Mo-N鍵相對較少，因此認為因Mo氧化之影響(即耐光性之下降)較小。

更詳細言之，圖6中，束縛能227.5 eV附近之峰值比束縛能228 eV附近之峰值相對高。此處，所謂「相對高」係膜厚方向上測定複數點(例如5點)時綜合所見含峰值較高者。

氮流量多於50 sccm($[N_2/(Ar+N_2)]$ 為83%)之完全氮化膜之情形中，如圖7所示，膜中之主要鍵結狀態變成Si-N鍵、Mo-N鍵。由於含Mo-N鍵，因此導致Mo氧化。詳細言之，如圖7之左側圖所示，由於含Mo-N鍵相對比Mo-Si鍵多(參照9.00 min，33.00 min)，因此與含Mo-Si鍵相對比Mo-N鍵多之情形相比，含Mo-N鍵相對較多，因此認為因Mo氧化之影響(即耐光性之下降)較大。

更詳細言之，圖7中，束縛能227.5 eV附近之峰值比束縛能228 eV附近之峰值相對低。此處，所謂「相對低」係膜厚方向上測定複數點(例如6點)時綜合所見含峰值較低者。

本發明中，相對於前述光半透射膜之過渡金屬M與矽Si之合計，過渡金屬M之含有比率 $[M/(M+Si)]$ 不滿9原子%時，可獲得上述作用效果。與此相對，過渡金屬M之含有比率 $[M/(M+Si)]$ 變多時，有觀察不到上述作用效果(尤其圖6與圖7所示之關係)之情形。

本發明中，由使膜中之Mo含量更少，使Mo-N鍵更少之觀點(提高耐光性之觀點)而言，相對於前述光半透射膜之過渡金屬M與矽Si之合計，過渡金屬M之含有比率 $[M/(M+Si)]$ 不滿7原子%，不滿5原子%更佳。

本發明中，可使以累積照射量 30 kJ/cm^2 之方式連續照射脈衝頻率

300 Hz、脈衝能 $16 \text{ mJ/cm}^2/\text{pulse}$ 之ArF準分子雷射(波長193 nm)之情形之膜厚變化量為4 nm以下。

半導體裝置之設計規格之所謂DRAM半間距(hp)32 nm代下，於晶圓上需要使CD偏差為2.6 nm以下，因此hp32 nm代所使用之相移光罩所要求之CD偏差抑制為5 nm以下較佳，但根據本發明，製作相移光罩時，可使薄膜圖案之CD偏差在5 nm以下。

本發明中，為控制透射率，前述光半透射膜可進入20原子%以下之氧。

本發明中，作為過渡金屬M，可應用鉬、鈮、鎢、鈦、鉻、鉛、鎳、釩、鋯、鈦、銻等。

本發明中，相對於前述光半透射膜之過渡金屬與矽之合計之過渡金屬之含有比率為2原子%以上較佳(構成2)。

利用如此之構成，可使相對於缺陷檢查機之檢查光之波長(例如257 nm)之透射率為60%以下。又，光半透射膜可薄膜化。

本發明中，相對於前述光半透射膜之過渡金屬M與矽Si之合計，過渡金屬M之含有比率 $[M/(M+Si)]$ 為3原子%以上更佳。

本發明中，前述光半透射膜之相對於前述曝光用光之波長之透射率為4%以上不滿9%較佳(構成5)。

若前述透射率大於9%，則不易獲得不完全氮化之狀態，不易獲得上述作用效果。詳細言之，若前述透射率大於9%，則即使使氮氣流量為零附近地小亦變成完全氮化之狀態(因此無法獲得不完全氮化之狀態)。前述透射率之更佳範圍在8%以下。前述透射率低於4%時膜厚變厚。

此處之透射率是指不進行退火等之成膜後者。因此以應力降低等進行退火之情形中，需要預測因退火之透射率變動後而成膜。

本發明中，較佳為不完全氮化膜含Mo-N鍵及Mo-Si鍵，且含Mo-

Si鍵比Mo-N鍵相對多(構成3)。

如圖6所示，膜中之鍵結狀態下，Mo-Si鍵比Mo-N鍵相對多，因此Si及Mo不易氧化，耐光性變高因而較佳。

本發明中，前述不完全氮化膜主要含Si-N鍵及Mo-Si鍵較佳(構成4)。

如圖6所示，膜中之主要鍵結狀態在成Si-N鍵、Mo-Si鍵之情形中，幾乎無Si-Si鍵及Mo-N鍵，故Si及Mo不易氧化，耐光性變高因而較佳。

另，上述膜中之主要鍵結狀態係關於除以退火等形成氧化層等之表層部份以外之部份者。

本發明中，前述光半透射膜之氮含量為40%原子以上47%原子以下較佳(構成6)。

膜中之Mo含量或透射率等之關係不能一概而言，但前述光半透射膜之氮含量超過47原子%時，不易獲得不完全氮化之狀態。前述光半透射膜之氮含量少於40原子%時，Si-Si鍵變多而有耐光性變差之傾向。

本發明中，相對於完全氮化物之光半透射膜之氮含量，以2原子%以上20原子%以下之氮含量較少為佳。光半透射膜之氮含量相對於完全氮化物之光半透射膜之氮含量不滿2原子%之情形中，不易獲得不完全氮化之狀態。又，相對於完全氮化物之光半透射膜之氮含量超過20原子%較少時，有Si-Si鍵變多而耐光性變差之傾向。

本發明中，前述過渡金屬為鉬較佳(構成7)。

前述過渡金屬為鉬之情形中，本申請案問題變得尤其顯著。

本發明中，前述光半透射膜之膜厚為75 nm以下較佳(構成8)。

前述光半透射膜之膜厚為70 nm以下進而佳。

本發明中，構成9至構成15所記載之相移光罩係與上述構成1至構

成8所記載之相移光罩基底對應者，上述構成1至構成8所說明之事項同樣適用，因而省略說明。

本發明如構成16，係一種相移光罩基底之製造方法，其特徵在於：其係用以製作應用ArF準分子雷射曝光用光之相移光罩所使用者，且其具備藉由在含氮氣之氛圍中進行濺鍍，而於透光性基板上成膜以過渡金屬、矽及氮為主成份之光半透射膜之步驟；

前述氛圍中之氮氣之流量係比完全氮化前述過渡金屬及矽之流量少之流量。

根據如此之構成，可成膜處於不完全氮化之狀態下之以過渡金屬、矽及氮為主成份之光半透射膜。

本發明中，較佳為前述氛圍中之氮氣之流量係相對於完全氮化前述過渡金屬及矽之流量，為超過70%不滿95%之流量(構成17)。

根據如此之構成，可穩定確實地且再現性佳地將處於不完全氮化狀態下之以過渡金屬、矽及氮為主成份之光半透射膜成膜。藉此，後述條件之ArF準分子雷射照射前後之膜厚變化量 Δd 為4 nm以下，與完全氮化狀態下之光半透射膜相比，可成膜耐光性佳之光半透射膜。

本發明中，作為形成前述光半透射膜之方法，例如可較佳舉出濺鍍成膜法，但本發明不限於濺鍍成膜法。

作為濺鍍裝置可較佳舉出DC磁控濺鍍裝置，但本發明不限於該成膜裝置。亦可使用RF磁控濺鍍裝置等其他方式之濺鍍裝置。

本發明中，透光性基板若是對所使用之曝光波長具有透明性者則無特別限制。根據本發明，可使用石英基板、其他各種玻璃基板(例如鈉鈣玻璃、鋁矽酸鹽玻璃等)，但其中石英基板在ArF準分子雷射之波長區域內透明性高，因此對於本發明尤其佳。

本發明中，相移光罩包含半色調網點型相移光罩。

本發明中，相移光罩基底包含半色調網點型相移光罩用光罩基

底。

本發明中，除前述光半透射膜及其他圖案外，可形成其他薄膜及其圖案。

例如，前述光半透射膜之上或下具有遮光膜之形態之情形中，前述光半透射膜之材料包含過渡金屬矽化物，因此遮光膜之材料可以對前述光半透射膜具有蝕刻選擇性(具有蝕刻耐性)之鉻、或對鉻添加氧、氮、碳等元素之鉻化合物構成。藉此，可於光半透射膜圖案之上或下形成遮光膜圖案。

本發明中，作為含有鉻之材料，除鉻單體(Cr)外，包含鉻(Cr)中含有一種以上之氮(N)、氧(O)、碳(C)、氫(H)、氦(He)等元素之材料。例如包含分別含有Cr、CrN、CrO、CrNO、CrNC、CrCON等，或加入於該等之氫(H)、氦(He)。

發明之效果

根據本發明，藉由成為過渡金屬(M)不滿9原子%之不完全氮化物膜，與過渡金屬(M)為不滿9原子%之完全氮化物膜之情形等相比，可相對降低M-N鍵，藉此，可抑制過渡金屬氧化而析出於光半透射膜之表層，具體言之，令人驚奇的是，可將基於變質層之形成所產生之膜厚變化抑制為零，可顯著改善耐光性。

【圖式簡單說明】

圖1係對於實施例1、比較例1、比較例2所製作之光半透射膜，顯示N₂氣體流量(sccm)與ArF準分子雷射照射前後之膜厚變化量 Δd (nm)之關係之研究結果之圖；

圖2係對於比較例1所製作之光半透射膜，顯示利用XPS(X射線光電子分光分析：X-ray Photoelectron Spectroscopy)之深度方向分析結果之深度分析；

圖3係對於實施例1所製作之光半透射膜，顯示利用XPS之深度方

向分析結果之深度分析；

圖4係對於比較例2所製作之光半透射膜，顯示利用XPS之深度方向分析結果之深度分析；

圖5係對於比較例1所製作之光半透射膜，顯示利用XPS求得各深度之光譜之結果之蒙太奇譜(蒙太奇繪圖)；

圖6係對於實施例1所製作之光半透射膜，顯示利用XPS求得各深度之光譜之結果之蒙太奇譜(蒙太奇繪圖)；

圖7係對於比較例2所製作之光半透射膜，顯示利用XPS求得各深度之光譜之結果之蒙太奇譜(蒙太奇繪圖)；

圖8係實施例之相移光罩基底之剖面圖；及

圖9(a)~(e)係使用實施例之相移光罩基底製作相移光罩之步驟之剖面圖。

【實施方式】

以下，針對實施例進而具體說明本發明。

(實施例1)

如圖8所示，使用尺寸6英吋見方、厚度0.25英吋之合成石英玻璃基板作為透光性基板1，於透光性基板1上成膜含經氮化之鉬及矽之光半透射膜2。

具體言之，使用鉬(Mo)與矽(Si)之混合靶材(Mo:Si=4 mol%:96 mol%)，氬(Ar)與氮(N₂)與氦(He)之混合氣體氛圍(氣體流量Ar:10.5 sccm、N₂:48 sccm、He:100 sccm)，氣壓0.3 Pa、使DC電源之電力為3.0 kW，利用反應性濺鍍(DC濺鍍)，以67 nm之膜厚形成含鉬、矽及氮之MoSiN膜。

該MoSiN膜於ArF準分子雷射之波長(193 nm)下，透射率變成6.2%，相位差變成180.0度。

如上製成本實施例之相移光罩基底10。

將對該MoSiN膜進行XPS(X射線光電子分光法)分析之結果顯示於圖3。由圖3可知，該MoSiN膜之組成係Mo:1.8原子%，Si:53.1原子%，N:45.1原子%。

接著，對實施例1所製成之光半透射膜(MoSiN膜)研究ArF準分子雷射照射耐性。具體言之，對實施例1製作成之光半透射膜，以累積照射量成30 kJ/cm²之方式連續照射脈衝頻率300 Hz、脈衝能16 mJ/cm²/pulse之ArF準分子雷射(波長193 nm)。此處，所謂照射量30 kJ/cm²，相當於使用轉印用光罩對112,500塊晶圓之抗蝕膜曝光轉印轉印圖案時所接收之照射量。並且，由測定求得ArF照射前後之膜厚變化量 Δd (nm)後，令人驚奇的是，可知膜厚變化量 Δd 為0 nm，可獲得極高之ArF照射耐性。

又，ArF照射後之光半透射膜(MoSiN膜)於ArF準分子雷射之波長(193 nm)下，透射率變成6.7%，相位差變成174.9度，ArF照射前後變化較小。

(比較例1)

除使實施例1中氮(N₂)之流量為0 sccm，使膜厚為54 nm以外，其餘與實施例1相同。

具體言之，使用鉬(Mo)與矽(Si)之混合靶材(Mo:Si=4 mol%:96 mol%)，氬(Ar)與氦(He)之混合氣體氛圍(氣體流量Ar:10.5 sccm、He:100 sccm)、氣壓0.3 Pa、使DC電源之電力為3.0 kW，利用濺鍍(DC濺鍍)，以54 nm之膜厚於透光性基板上形成含鉬及矽之MoSi膜。

該MoSi膜於ArF準分子雷射之波長(193 nm)下，透射率為0%，相位差透射率小而無法測定。

將對該MoSi膜進行XPS分析之結果顯示於圖2。由圖2可知該MoSi膜之組成係Mo:6.4原子%，Si:93.6原子%。

接著，對比較例1所製成之光半透射膜(MoSi膜)與實施例1相同地

研究ArF照射耐性。其結果，ArF照射前後之膜厚變化量 Δd 為11.3 nm，遠遠超過合格線之4 nm。

(比較例2)

除使實施例1中氮(N_2)之流量為55 sccm以外，其餘與實施例1相同。

具體言之，使用鉬(Mo)與矽(Si)之混合靶材(Mo:Si=4 mol%:96 mol%)，氬(Ar)與氮(N_2)與氦(He)之混合氣體氛圍(氣體流量Ar:10.5 sccm、 N_2 :55 sccm、He:100 sccm)、氣壓0.3 Pa、使DC電源之電力為3.0 kW，利用反應性濺鍍(DC濺鍍)，以67 nm之膜厚於透光性基板上形成含鉬、矽及氮之MoSiN膜。

該MoSiN膜於ArF準分子雷射之波長(193 nm)下，透射率變成9.6%，相位差變成178.2度。

將對該MoSiN膜進行XPS分析之結果顯示於圖4。由圖4可知該MoSiN膜之組成係Mo:1.3原子%，Si:50.2原子%、N:48.5原子%。

接著，對比較例2所製成之光半透射膜與實施例1相同地研究ArF照射耐性。其結果，ArF照射前後之膜厚變化量 Δd 為4.7 nm，超過合格線之4 nm。

又，ArF照射後之光半透射膜(MoSiN膜)於ArF準分子雷射之波長(193 nm)下，透射率變成11.0%，相位差變成169.4度，ArF照射前後頗有變化。

對比實施例1與比較例2，MoSiN膜之組成近似，差異較小。但令人驚奇的是，ArF照射前後之膜厚變化量 Δd 或ArF照射前後之透射率、相位差之變化量相差較大。此認為因MoSiN膜係完全氮化膜、或不完全氮化膜之差異者。

又，詳細如下考慮。

實施例1及比較例2中，基本上皆Si與N之含量近似，因此膜中之

主要鍵結狀態認為係Si-N鍵所占比率高者。又，對比實施例1與比較例2，實施例1及比較例2中，基本上皆Mo之含量較小，因此Mo-Si鍵、Mo-N鍵之含量亦較小。

以上之基本狀態下，由圖7所示之完全氮化膜之狀態變成圖6所示之不完全氮化膜之狀態時，如圖7之左側圖所示，由含Mo-N鍵相對比Mo-Si鍵多(參照9.00 min、33.00 min)之狀態，向如圖6之左側圖所示，含Mo-Si鍵相對比Mo-N鍵多(參照1.50 min、21.00 min)之狀態變化。認為也許該等情事與如上述基本Mo之含量較小相結合，ArF照射耐性產生大差異。例如與圖7之左側圖所示之含Mo-N鍵相對比Mo-Si鍵多之情形相比，圖6之左側圖中，Mo-Si鍵相對多，Mo-N鍵相對少，因此認為也許因MoN氧化之影響(即耐光性之下降)變小。

又，上述基本狀態下，若由圖4所示之完全氮化膜之狀態變成圖3所示之不完全氮化膜之狀態，則膜中之氮含量減少約3原子%，膜中之Si含量增加約3原子%。伴隨與此，相對於膜中之Si含量之膜中之氮含量之比率(膜中之氮含量/膜中之Si含量)從約97原子%向約85原子%下降。認為也許由於該等情事或起因於該等而使例如鍵結之狀態(例如鍵結之強度)或膜質等產生差異，藉此ArF照射耐性會產生大差異。

圖1係對於實施例1、比較例1、比較例2所製成之光半透射膜，顯示N₂氣體流量(sccm)與ArF照射前後之膜厚變化量 Δd (nm)之關係之研究結果之圖。

由圖1可知，於含氮之氛圍中進行濺鍍時，氛圍中之氮流量成為比完全氮化過渡金屬及矽之流量少之流量，藉此可獲得不完全氮化膜，其結果，ArF照射前後之膜厚變化量 Δd 為0 nm，與完全氮化膜之情形相比，可獲得極高之ArF照射耐性。

(實施例2)

實施例1中，改變鉬與矽之靶材比率及氣體流量，使膜厚為67

nm。

具體言之，使用鉬(Mo)與矽(Si)之混合靶材(Mo:Si=6 mol%:94 mol%)，氬(Ar)與氮(N₂)與氦(He)之混合氣體氛圍(氣體流量Ar:12.5 sccm、N₂:50 sccm、He:100 sccm)、氣壓0.3 Pa、使DC電源之電力為3.0 kW，利用反應性濺鍍(DC濺鍍)，以67 nm之膜厚形成含鉬、矽及氮之MoSiN膜。

該MoSiN膜於ArF準分子雷射之波長(193 nm)下，透射率變成4.8%，相位差變成173.9度。

接著，將上述基板在大氣中以500℃加熱處理(退火處理)30分鐘。該MoSiN膜於ArF準分子雷射之波長(193 nm)下，透射率變成6.1%，相位差變成177.3度。

對實施例2所製成之光半透射膜(MoSiN膜)與實施例1相同地研究ArF照射耐性。其結果，可知ArF照射前後之膜厚變化量 Δd 為2 nm，可獲得極高之ArF照射耐性。

又，ArF照射後之光半透射膜(MoSiN膜)於ArF準分子雷射之波長(193 nm)下，透射率變成6.8%，相位差變成172.1度，ArF照射前後變化較小。

(比較例3)

實施例1中，改變鉬與矽之靶材比率及氣體流量，使膜厚為69 nm。

具體言之，使用鉬(Mo)與矽(Si)之混合靶材(Mo:Si=10 mol%:90 mol%)，氬(Ar)與氮(N₂)與氦(He)之混合氣體氛圍(氣體流量Ar:8 sccm、N₂:72 sccm、He:100 sccm)、氣壓0.3 Pa、使DC電源之電力為3.0 kW，利用反應性濺鍍(DC濺鍍)，以69 nm之膜厚形成含鉬、矽及氮之MoSiN膜。

該MoSiN膜於ArF準分子雷射之波長(193 nm)下，透射率變成

4.9%，相位差變成177.6度。

接著，將上述基板在大氣中以280℃加熱處理(退火處理)10分鐘。該MoSiN膜於ArF準分子雷射之波長(193 nm)下，透射率變成6.1%，相位差變成179.2度。

對比較例3所製成之光半透射膜(MoSiN膜)與實施例1相同地研究ArF照射耐性。其結果，ArF照射前後之膜厚變化量 Δd 為10 nm，遠遠超過合格線之4 nm。

又，ArF照射後之光半透射膜(MoSiN膜)於ArF準分子雷射之波長(193 nm)下，透射率變成7.0%，相位差變成170.4度，ArF照射前後頗有變化。

(實施例3)

使用與上述實施例1相同之相移光罩基底製作半色調網點型相移光罩。圖9係顯示使用相移光罩基底製造相移光罩之步驟之剖面圖。首先，於光罩基底10上，形成電子束描繪用化學增幅型正抗蝕膜(Fujifilm股份公司製PRL009)作為抗蝕膜3(參照同圖(a))。抗蝕膜3之形成係使用塗布機(旋轉塗布裝置)進行旋轉塗布。

接著，對形成於上述光罩基底10上之抗蝕膜3使用電子束描繪裝置進行期望之圖案描繪後，以特定之顯影液顯影，形成抗蝕圖案3a(參照同圖(b)、(c))。

接著，將上述抗蝕圖案3a作為遮罩，進行光半透射膜2(MoSiN膜)之蝕刻，形成光半透射膜圖案2a(參照同圖(d))。作為乾蝕刻氣體係使用SF₆與He之混合氣體。

接著，將殘留之抗蝕圖案剝離，獲得相移光罩20(參照同圖(e))。另，光半透射膜之組成、透射率、相位差與光罩基底製造時幾乎無變化。

與實施例1相同，對所製成之相移光罩之光半透射膜(MoSiN膜)圖

案研究ArF準分子雷射照射耐性，可知膜厚變化量 Δd 為0 nm，可獲得極高之ArF準分子雷射照射耐性。

又，ArF照射後之光半透射膜(MoSiN膜)於ArF準分子雷射之波長(193 nm)下，與實施例1相同，透射率及相位差在ArF照射前後變化較小。

(實施例4)

在以與實施例1相同之順序製成之光半透射膜上，成膜Cr系遮光膜，將該Cr系遮光膜及光半透射膜分別圖案化，藉此而製成具有遮光帶之半色調網點型相移光罩。對該半色調網點型相移光罩以與實施例1相同之條件進行ArF準分子雷射(波長193 nm)之照射。使用該準備之半色調網點型相移光罩，對轉印對象物之半導體晶圓上之抗蝕膜進行曝光轉印轉印圖案之步驟。曝光裝置係使用以ArF準分子雷射為光源之環形照明(Annular Illumination)之液浸方式者。具體言之，於曝光裝置之光罩台座上，放置半色調網點型相移光罩，對半導體晶圓上之ArF液浸曝光用抗蝕膜進行曝光轉印。對曝光後之抗蝕膜進行特定之顯影處理，形成抗蝕圖案。

再者，使用抗蝕圖案，於半導體晶圓上形成含DRAM半間距(hp)32 nm之線路&空間(L&S)圖案之電路圖案。

以電子顯微鏡(TEM)確認所得之半導體晶圓上之電路圖案後，結果充分滿足DRAM半間距(hp)32 nm之L&S圖案之規格。即，可確認該半色調網點型相移光罩可於半導體晶圓上充分轉印含DRAM半間距(hp)32 nm之L&S圖案之電路圖案。

【符號說明】

- 1 透光性基板
- 2 光半透射膜
- 2a 光半透射膜圖案

- 3 抗蝕膜
- 3a 抗蝕圖案
- 10 相移光罩基底
- 20 相移光罩

申請專利範圍

1. 一種相移光罩基底，其特徵在於：其係用以製作應用ArF準分子雷射曝光用光之相移光罩所使用者；
於透光性基板上具備光半透射膜；
前述光半透射膜包含以過渡金屬、矽及氮為主成份之不完全氮化物膜；
相對於前述光半透射膜之過渡金屬與矽之合計，過渡金屬之含有比率不滿5原子%，
前述光半透射膜之氮含量為47原子%以下。
2. 如請求項1之相移光罩基底，其中前述光半透射膜之氮含量為40原子%以上。
3. 如請求項1或2之相移光罩基底，其中相對於前述光半透射膜之過渡金屬與矽之合計，過渡金屬之含有比率為2原子%以上。
4. 如請求項1或2之相移光罩基底，其中前述不完全氮化膜主要含有Si-N鍵及M-Si鍵。
5. 如請求項1或2之相移光罩基底，其中前述光半透射膜之相對於前述曝光用光之波長之透射率為4%以上、不滿9%。
6. 如請求項1或2之相移光罩基底，其中前述過渡金屬係鉬。
7. 如請求項1或2之相移光罩基底，其中前述光半透射膜之膜厚為75 nm以下。
8. 如請求項1或2之相移光罩基底，其中於前述光半透射膜上形成有遮光膜。
9. 如請求項1或2之相移光罩基底，其中於前述相移光罩基底上形成有抗蝕膜。
10. 一種相移光罩，其特徵在於：其係應用ArF準分子雷射曝光用光

之相移光罩；

於透光性基板上具備光半透射膜圖案；

前述光半透射膜圖案包含以過渡金屬、矽及氮為主成份之不完全氮化物膜；

相對於前述光半透射膜圖案之過渡金屬與矽之合計，過渡金屬之含有比率不滿5原子%，

前述光半透射膜之氮含量為47原子%以下。

11. 如請求項10之相移光罩，其中前述光半透射膜圖案之氮含量為40原子%以上。
12. 如請求項10或11之相移光罩，其中相對於前述光半透射膜圖案之過渡金屬與矽之合計，過渡金屬之含有比率為2原子%以上。
13. 如請求項10或11之相移光罩，其中前述不完全氮化膜主要含有Si-N鍵及M-Si鍵。
14. 如請求項10或11之相移光罩，其中前述過渡金屬係鉬。
15. 如請求項10或11之相移光罩，其中前述光半透射膜圖案之膜厚為75 nm以下。
16. 如請求項10或11之相移光罩，其中於前述光半透射膜圖案上形成有遮光膜圖案。
17. 一種相移光罩基底之製造方法，其特徵在於：其係用以製作應用ArF準分子雷射曝光用光之相移光罩所使用之相移光罩基底之製造方法；該方法具備

藉由於含氮氣之氛圍中進行濺鍍，而於透光性基板上使以過渡金屬、矽及氮為主成份之光半透射膜成膜之步驟；

前述氛圍中之氮氣之流量係比使前述過渡金屬及矽完全氮化之流量少之流量，且係形成相對於前述光半透射膜之過渡金屬與矽之合計，過渡金屬之含有比率不滿5原子%之不完全氮化物膜的

流量，且係相對於使前述過渡金屬及矽完全氮化之流量而為不滿95%之流量。

18. 如請求項17之相移光罩基底之製造方法，其中前述氛圍中之氮氣之流量係相對於使前述過渡金屬及矽完全氮化之流量，為超過70%之流量。
19. 一種半導體裝置之製造方法，其特徵在於：使用如請求項1之相移光罩基底所製成之轉印用光罩，於半導體晶圓上形成電路圖案。
20. 一種半導體裝置之製造方法，其特徵在於：使用如請求項10之相移光罩，於半導體晶圓上形成電路圖案。

圖式

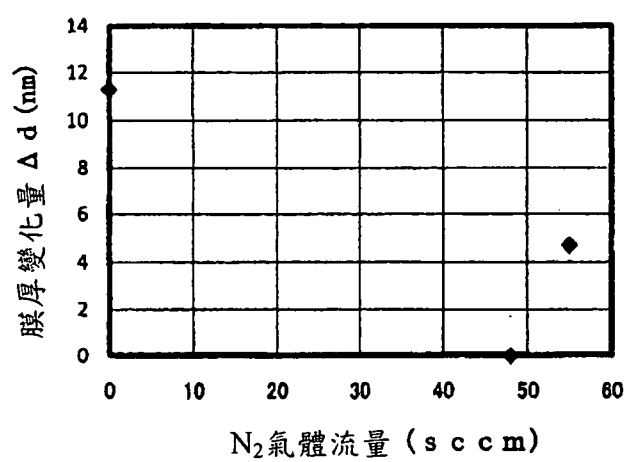


圖 1

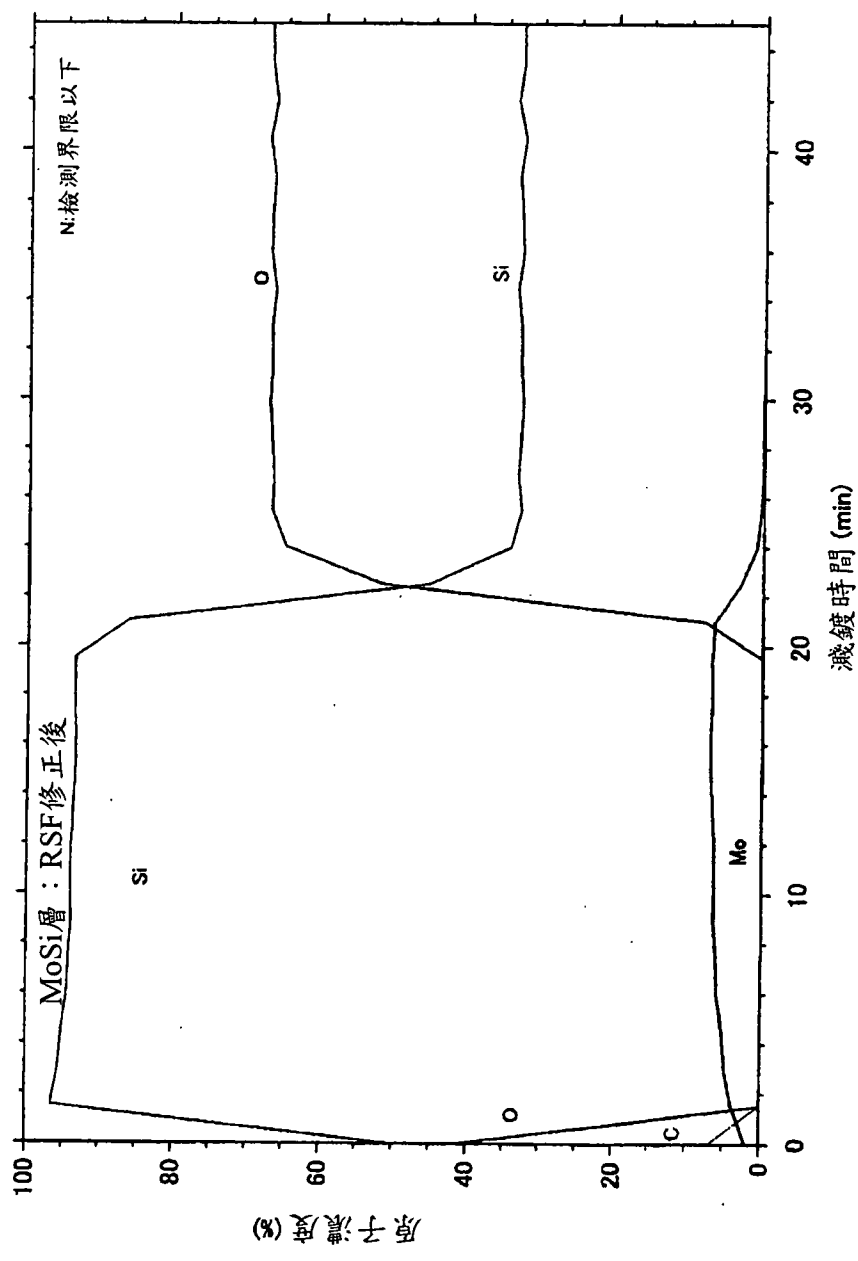


圖 2

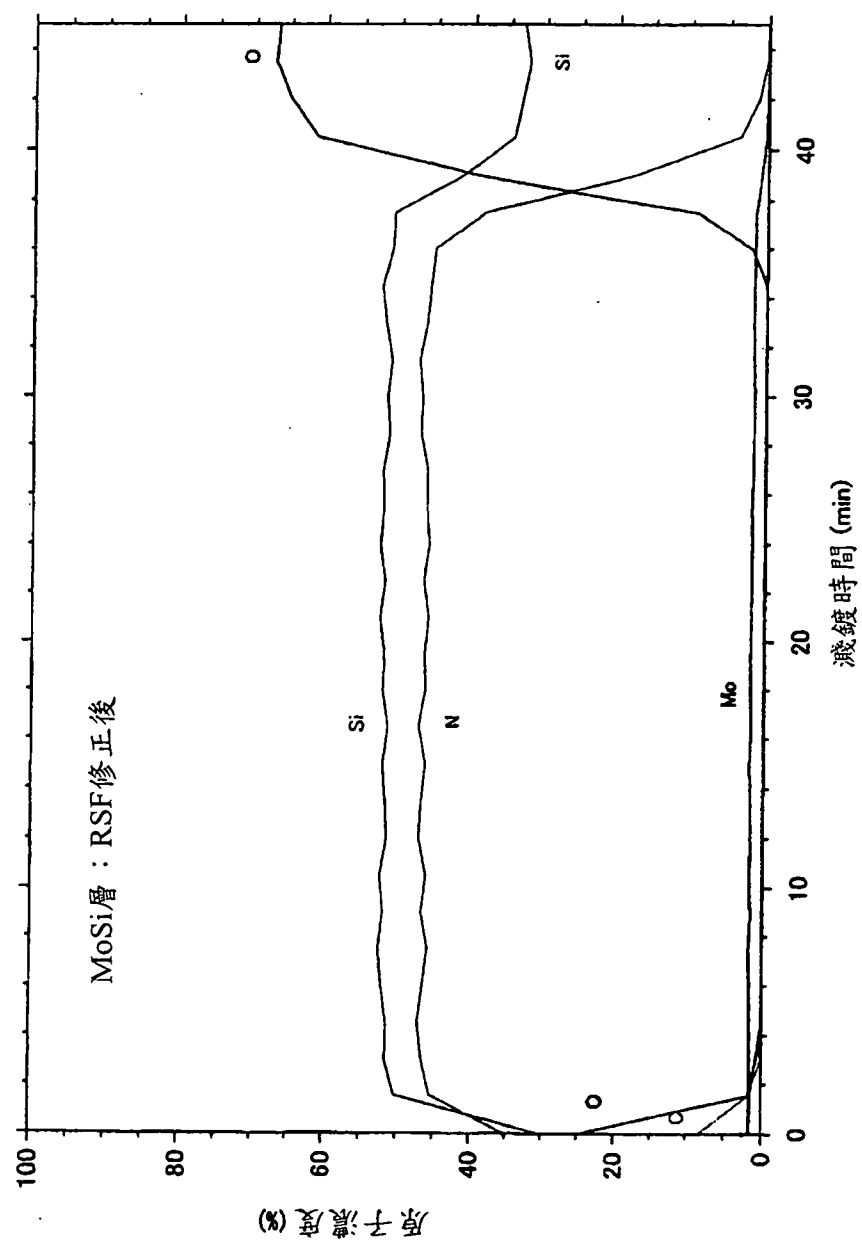


圖 3

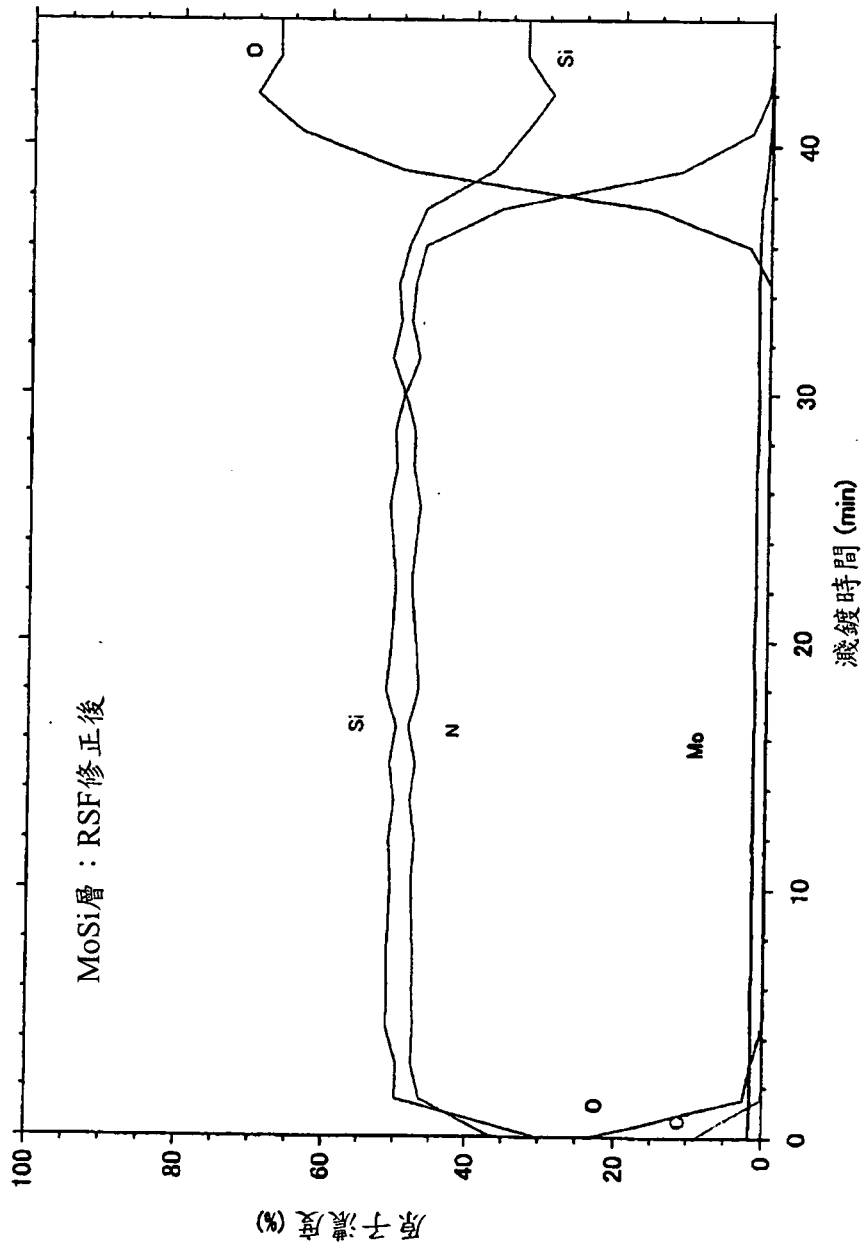


圖 4

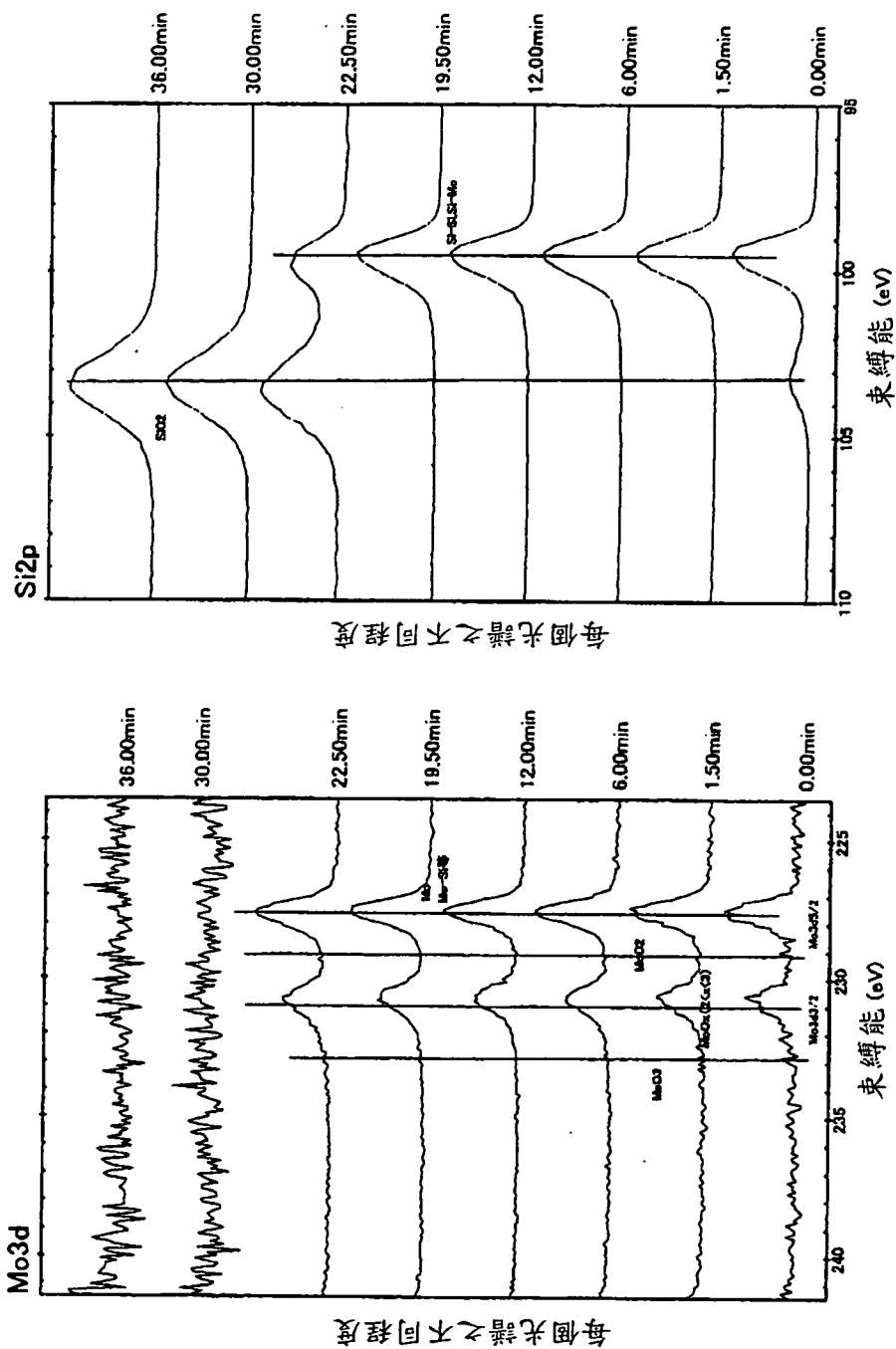


圖 5

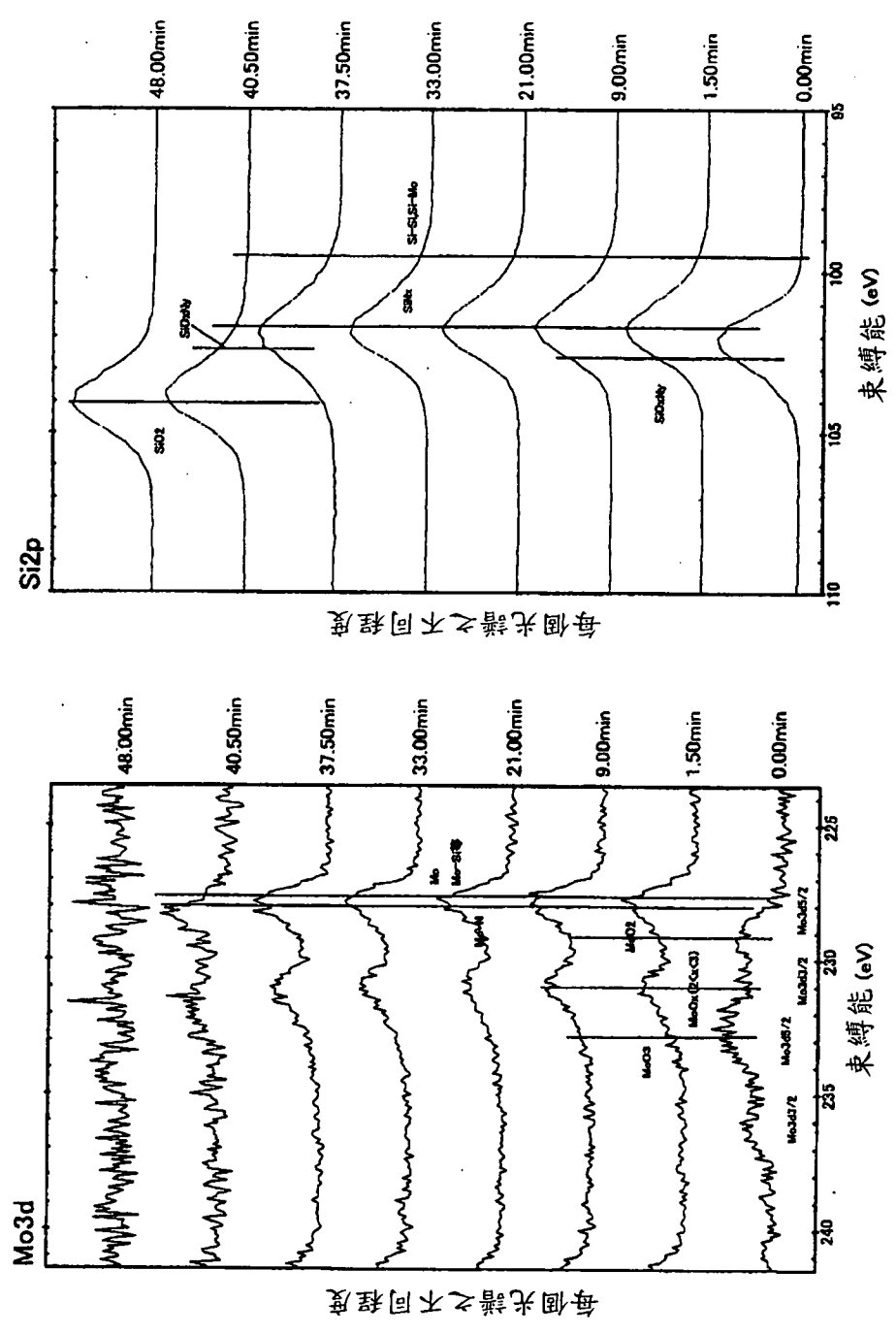


圖 6

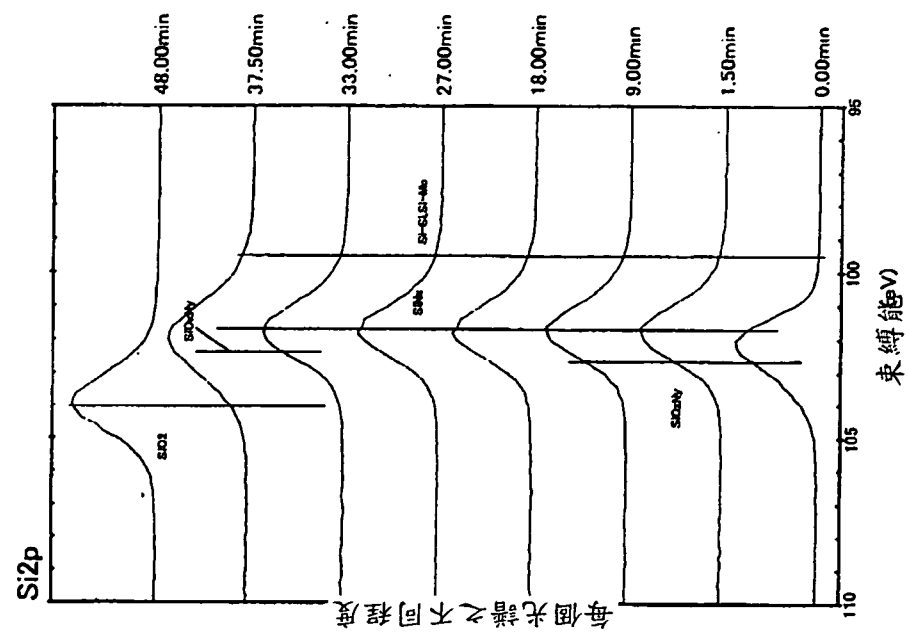


圖 7

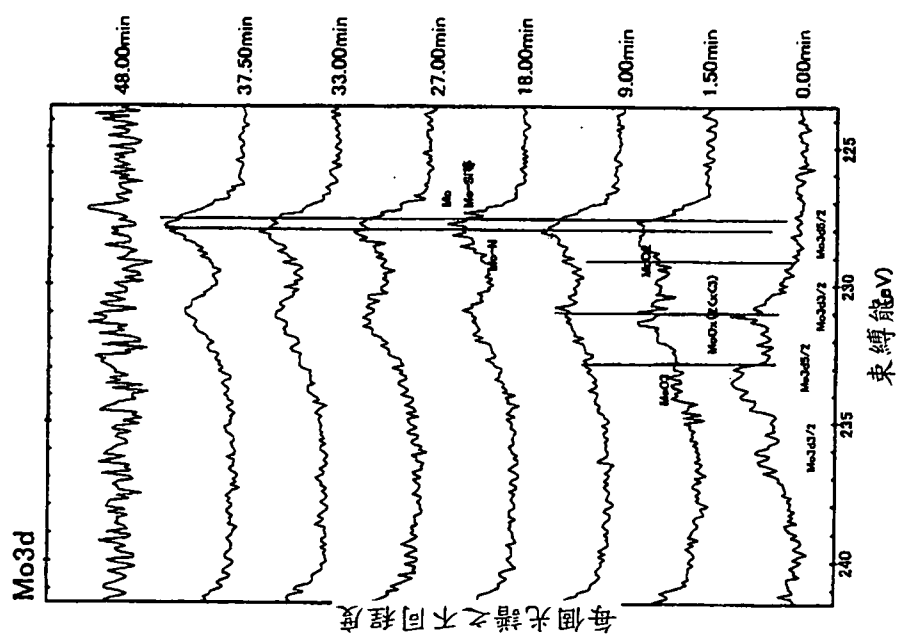


圖 8



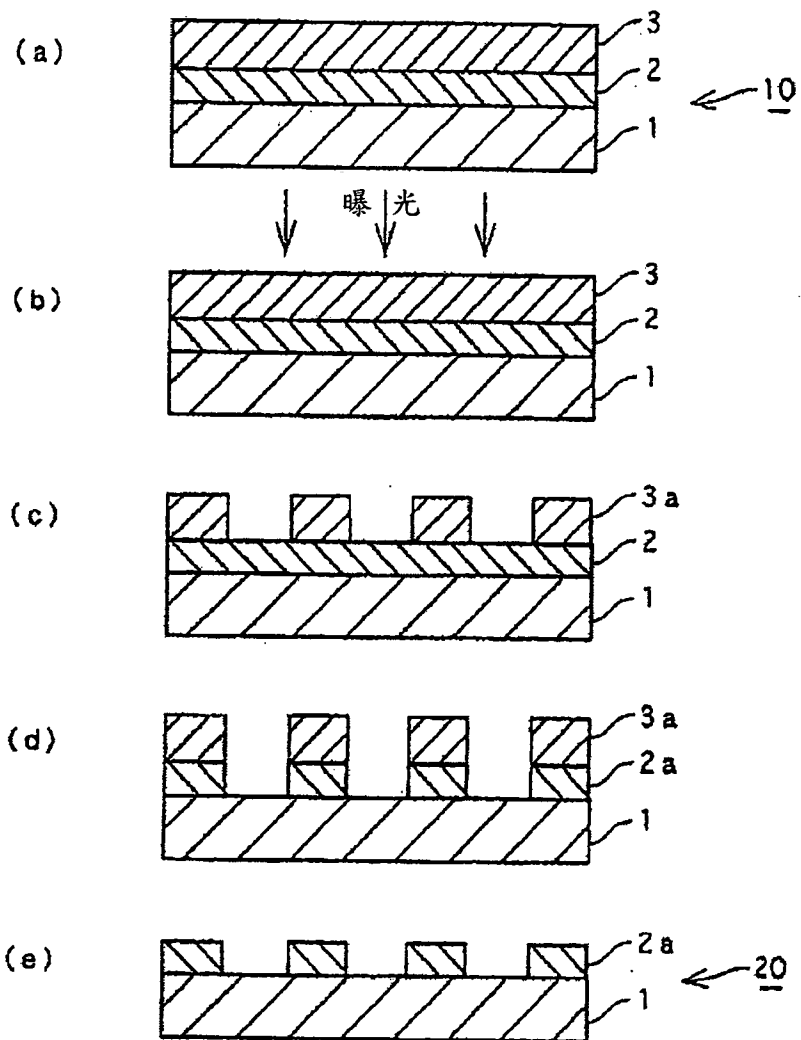


圖 9