



(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 I396935B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：098133641

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 02 日

(51)Int. Cl. : G03F1/24 (2012.01) G03F1/22 (2012.01)

(30)優先權：2008/10/04 日本 2008-259137

(71)申請人：H O Y A 股份有限公司 (日本) HOYA CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：細谷守男 HOSOYA, MORIO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW I228601

TW 200717178A

US 2004/0196579A1

審查人員：郭炎淋

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：3 共 0 頁

(54)名稱

反射型遮罩基底及其製造方法以及反射型遮罩之製造方法

REFLECTIVE MASK BLANK AND METHOD OF PRODUCING THE SAME, AND METHOD OF
PRODUCING A REFLECTIVE MASK

(57)摘要

一種反射型遮罩基底，其具有：基板；依次形成於該基板上之反射曝光光之多層反射膜；多層反射膜上之保護膜；及吸收曝光光之吸收體膜。保護膜包括含有 Ru 與 X(X 為選自 Nb、Zr 中之至少一種)之 Ru 化合物。保護膜在該保護膜之與基板為相反側之表層具有以 X 為主成分之氧化層。反射型遮罩係於該反射型遮罩基底之吸收體膜上形成轉印圖案而獲得。

A reflective mask blank has a substrate, a multilayer reflective film formed on the substrate to reflect exposure light, a protective film formed on the multilayer reflective film, and an absorber film formed on the protective film to absorb the exposure light. The protective film is made of an Ru compound containing Ru and X (X being at least one kind of material selected from Nb and Zr). The protective film has an oxidized surface layer containing X as a main component. A reflective mask is obtained by forming a transfer pattern by patterning the absorber film of the reflective mask blank.

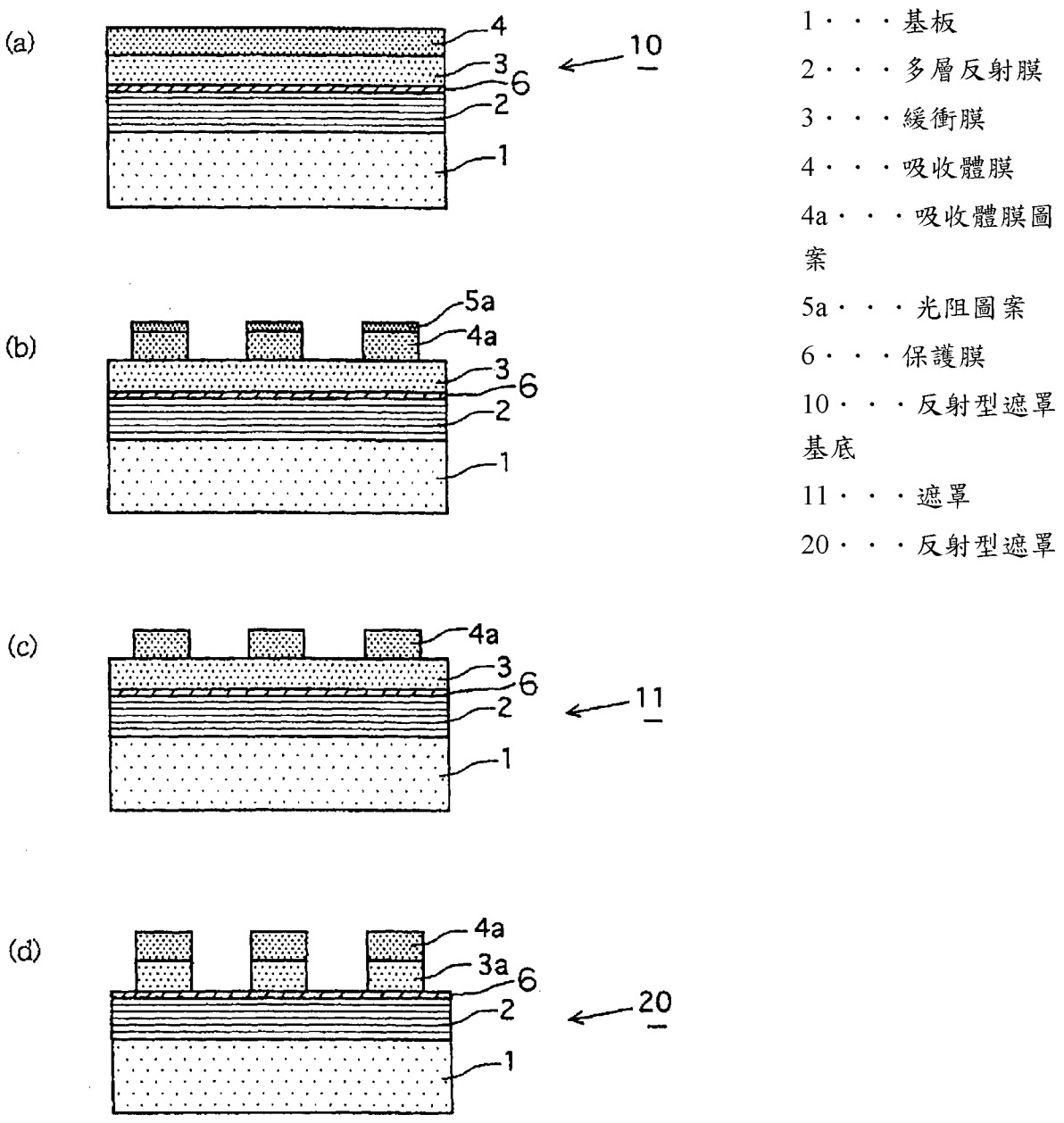


圖1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98137641

※申請日：98.10.2

※IPC 分類：G03F 1/08 (2006.01)
G03F 1/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

反射型遮罩基底及其製造方法以及反射型遮罩之製造方法

REFLECTIVE MASK BLANK AND METHOD OF PRODUCING THE
SAME, AND METHOD OF PRODUCING A REFLECTIVE MASK

二、中文發明摘要：

一種反射型遮罩基底，其具有：基板；依次形成於該基板上之反射曝光光之多層反射膜；多層反射膜上之保護膜；及吸收曝光光之吸收體膜。保護膜包括含有Ru與X(X為選自Nb、Zr中之至少一種)之Ru化合物。保護膜在該保護膜之與基板為相反側之表層具有以X為主成分之氧化層。反射型遮罩係於該反射型遮罩基底之吸收體膜上形成轉印圖案而獲得。

三、英文發明摘要：

A reflective mask blank has a substrate, a multilayer reflective film formed on the substrate to reflect exposure light, a protective film formed on the multilayer reflective film, and an absorber film formed on the protective film to absorb the exposure light. The protective film is made of an Ru compound containing Ru and X (X being at least one kind of material selected from Nb and Zr). The protective film has an oxidized surface layer containing X as a main component. A reflective mask is obtained by forming a transfer pattern by patterning the absorber film of the reflective mask blank.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	基板
2	多層反射膜
3	緩衝膜
4	吸收體膜
4a	吸收體膜圖案
5a	光阻圖案
6	保護膜
10	反射型遮罩基底
11	遮罩
20	反射型遮罩

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於半導體裝置製造等之曝光用反射型遮罩、及作為其原版之反射型遮罩基底、及其製造方法。

【先前技術】

近年來，在半導體產業中伴隨半導體裝置之微細化，使用有超紫外(Extreme Ultra Violet：以下稱為EUV)光之曝光技術即EUV微影術被視為有希望之技術。再者，此處，所謂EUV光係指軟X射線區域或真空紫外線區域之波長帶的光，具體而言係波長為0.2~100 nm左右之光。作為該EUV微影術中所使用之遮罩，例如提出有日本專利特公平7-27198號公報(專利文獻1)中所記載之曝光用反射型遮罩。

此種反射型遮罩係在基板上形成反射曝光光之多層反射膜，在該多層反射膜上將吸收曝光光之吸收體膜形成為圖案狀而成者。入射至搭載於曝光機(圖案轉印裝置)之反射型遮罩之光，在具有吸收體膜之部分被吸收，在不具有吸收體膜之部分由多層反射膜所反射之光像通過反射光學系統而轉印至半導體基板上。

作為上述多層反射膜，例如作為反射13~14 nm之EUV光者，眾所周知有：如圖3所示，將數nm厚度之Mo與Si交替積層40至60週期左右而成者等。並且，為了提高反射率，宜使折射率較大之Mo膜為最上層，但若Mo與大氣接觸則

易於被氧化，其結果導致反射率降低。因此，作為用以抗氧化之保護膜，例如將Si膜設置於最上層。

又，日本專利特開2002-122981號公報(專利文獻2)中記載有：在Mo膜與Si膜交替積層而成之多層反射膜、與吸收體圖案之間，形成了包含鈦(Ru)之緩衝層之反射型遮罩。

【發明內容】

將先前之Si膜作為保護膜而設置於最上層時，若Si膜之厚度較薄，則無法獲得充分之抗氧化效果，因而通常為了使抗氧化達到充分之程度而使Si膜較厚，但Si膜僅吸收EUV光，因而存在若使其增厚則導致反射率降低之問題。

又，專利文獻2中所記載之形成於多層反射膜與吸收體圖案之間之Ru膜存在以下問題點。

(1)在使用有反射型遮罩基底之反射型遮罩之製造過程、或反射型遮罩之使用時，進行使用有各種藥品之清洗，因而例如不僅對於吸收體膜、而且對於形成於多層反射膜上之用以保護多層反射膜之保護膜，亦希望具有良好之耐化學品性。

例如於為Ru保護膜之情形時，存在相對於在遮罩上產生霧度時之臭氧水清洗之耐性較低、無法充分進行清洗之問題，從而希望提高形成於多層反射膜上之保護膜之耐化學品性。

(2)於為反射型遮罩中之多層反射膜之情形時，需要對下述環境具有耐性：向吸收體膜上形成圖案時之環境、或在多層反射膜與吸收體膜之間設置緩衝膜時之向緩衝膜上

形成圖案時之環境。亦即，設置於多層反射膜上之保護膜的材料亦需要考慮採用與吸收體膜或緩衝膜之蝕刻選擇比較大之條件。作為吸收體膜或緩衝膜之材料，先前較多使用Ta系材料、Cr系材料等，亦提出有各種使用其他材料之建議。該等吸收體膜或緩衝膜之圖案化中通常使用乾式蝕刻，作為此時之乾式蝕刻氣體，根據吸收體膜及緩衝膜之材料，可使用氟系氣體、氯系氣體、或氧與氯系之混合氣體、氧與氟系之混合氣體等。因此，作為設置於多層反射膜上之保護膜之材料，宜為與形成於其上之吸收體膜或緩衝膜之材料相對應且在任一種乾式蝕刻環境下均具有良好之耐性之材料。

例如，Cr系緩衝膜通常藉由使用有氧與氯系之混合氣體之乾式蝕刻而進行圖案化，但於為上述Ru保護膜之情形時，特別對於包含70%以上之氧之添加氧的氯系氣體而言蝕刻耐性較低，因而存在多層反射膜上產生損傷、導致反射率降低之問題。

因此，本發明之目的在於提供一種在多層反射膜上具備下述保護膜之反射型遮罩基底、及使用該反射型遮罩基底所製造之反射型遮罩，上述保護膜在使用有反射型遮罩基底之反射型遮罩之製造過程、或反射型遮罩之使用時之清洗中之耐化學品性優異。

又，本發明之其他目的在於提供一種對於向設置於多層反射膜上之吸收體膜或緩衝膜形成圖案時之環境之耐性優異的反射型遮罩基底、及使用該反射型遮罩基底所製造之

反射型遮罩。

為了解決上述課題，本發明具有以下構成。

(構成1)一種反射型遮罩基底，其特徵在於：其係具有基板；形成於該基板上且反射曝光光之多層反射膜；形成於該多層反射膜上，保護該多層反射膜之保護膜；形成於該保護膜上且吸收曝光光之吸收體膜者；且上述保護膜包括含有鈦(Ru)與X(X為選自鈮(Nb)、鋯(Zr)中之至少一種)之鈦化合物，在該保護膜之表層具有以上述X為主成分之氧化層。

根據構成1，保護膜包括含有鈦(Ru)與X(X為選自鈮(Nb)、鋯(Zr)中之至少一種)之鈦化合物，在該保護膜之表層具有以上述X為主成分之氧化層，因而可實現具有以下效果之反射型遮罩基底及反射型遮罩。

(1)上述保護膜在使用有上述反射型遮罩基底之反射型遮罩之製造過程、或反射型遮罩之使用時之清洗時的耐化學品性優異。尤其，對於在遮罩上產生霧度時之臭氧水清洗之耐性較高，可充分進行清洗。因此，對於曝光光之反射區域之反射率不會降低。

(2)上述保護膜在形成於其上之吸收體膜或緩衝膜之乾式蝕刻環境下亦具有良好的耐性，因而於吸收體膜或緩衝膜之圖案化時不會對多層反射膜造成損傷。因此，不會產生多層反射膜之反射率之降低。

(構成2)如構成1之反射型遮罩基底，其中上述X為鈮(Nb)。

根據構成2，由於上述X為鈮(Nb)，從而特別可大幅度提高針對使用有包含氯系氣體之蝕刻氣體之緩衝膜之乾式蝕刻之耐性，另外亦可有效發揮耐化學品性。

(構成3)如構成1或2之反射型遮罩基底，其中上述保護膜之膜厚為0.8 nm~5 nm。

如構成3所示，本發明中之保護膜之膜厚宜選定在0.8 nm~5 nm之範圍內。若膜厚薄於0.8 nm，則存在無法獲得作為保護膜所需之各種耐性之虞。又，若膜厚厚於5 nm，則存在導致保護膜中之EUV光的吸收率增大、在多層反射膜上所反射之反射率降低之虞。

(構成4)如構成1至3中任一項之反射型遮罩基底，其中上述氧化層之膜厚為0.5 nm~1.5 nm。

根據構成4，由於上述氧化層之膜厚為0.5 nm~1.5 nm，從而可最大限度地發揮上述乾式蝕刻耐性及耐化學品性之提高效果，並且亦幾乎不會產生對於曝光光之反射區域中的反射率降低。

(構成5)如構成1至4中任一項之反射型遮罩基底，其中在上述保護膜與上述吸收體膜之間，具有蝕刻特性與該吸收體膜不同之緩衝膜。

根據構成5，除了上述各效果以外，亦可防止在形成吸收體膜之圖案時、及圖案修正時之由於蝕刻而對多層反射膜造成之損傷。

(構成6)如構成1至5中任一項之反射型遮罩基底，其中上述吸收體膜包括含有鉭(Ta)之鉭系材料。

於本發明中，如構成6所示，宜使用含有鉭(Ta)之鉭系材料作為吸收體膜。

(構成7)如構成5或6之反射型遮罩基底，其中上述緩衝膜包括含有鉻(Cr)之鉻系材料。

如構成7所示，包含鉻系材料之緩衝膜可獲得高平滑性，形成於其上之吸收體膜表面亦可獲得高平滑性，因而可減少圖案模糊。

(構成8)如構成7之反射型遮罩基底，其中上述緩衝膜包含以氮化鉻(CrN)為主成分之材料。

於本發明中，如構成8所示，宜使用以氮化鉻(CrN)為主成分之材料作為緩衝膜。

(構成9)一種反射型遮罩基底之製造方法，其特徵在於：其係如構成1至8中任一項之反射型遮罩基底之製造方法，於上述多層反射膜之上面形成上述保護膜之後，使該保護膜之表面氧化。

根據構成9，於上述多層反射膜之上面形成上述保護膜之後，使該保護膜之表面氧化，藉此可容易地獲得本發明之反射型遮罩基底。

(構成10)一種反射型遮罩之製造方法，其特徵在於：其係於如構成1至8中任一項之反射型遮罩基底之上述吸收體膜上，形成相對於被轉印體之轉印圖案之吸收體膜圖案。

使用上述構成1至8之反射型遮罩基底來製造反射型遮罩，藉此可獲得在多層反射膜上具備下述保護膜之反射型遮罩，該保護膜對於遮罩製造步驟時或遮罩使用時之清洗

之耐化學品性優異，且於遮罩製造步驟時之乾式蝕刻耐性優異。

根據本發明，可獲得一種在多層反射膜上具備下述保護膜之反射型遮罩基底及反射型遮罩，該保護膜於清洗時等之耐化學品性優異，並且對於向設置於多層反射膜上之吸收體膜或緩衝膜形成圖案時之環境之耐性優異。

【實施方式】

以下藉由實施形態來詳細說明本發明。

本發明之反射型遮罩基底之特徵在於：其具有基板；形成於該基板上且反射曝光光之多層反射膜；形成於該多層反射膜上，保護該多層反射膜之保護膜；形成於該保護膜上且吸收曝光光之吸收體膜；且上述保護膜包括含有鈦(Ru)與X(X為選自鈮(Nb)、鋯(Zr)中之至少一種)之鈦化合物，在該保護膜之與上述基板為相反側之表層上具有以上述X為主成分之氧化層。

根據此種反射型遮罩基底，保護膜包括含有鈦(Ru)與X(X為選自鈮(Nb)、鋯(Zr)中之至少一種)之鈦化合物，在該保護膜之與上述基板為相反側之表層具有以上述X為主成分之氧化層，因而可獲得具有以下效果之反射型遮罩基底及反射型遮罩。

(1)如上所述，在表層具有氧化層之保護膜，在使用有上述反射型遮罩基底之反射型遮罩之製造過程、或反射型遮罩之使用時之清洗時之耐化學品性優異。尤其，對於在遮罩上產生霧度時之臭氧水清洗之耐性較高，可充分進行

清洗。因此，對於曝光光之反射區域之反射率不會降低。

(2)上述保護膜即使在形成於其上之吸收體膜或緩衝膜之乾式蝕刻環境下亦具有良好的耐性，因而於吸收體膜或緩衝膜之圖案化時不會對多層反射膜造成損傷。因此，不會產生多層反射膜之反射率降低。

作為本發明中之上述保護膜之代表性的鈦化合物材料，例如可列舉RuNb、RuZr、RuZrNb等。

為了最大限度地發揮上述效果，該情形時之鈦化合物中之Ru含量宜設為10~95原子%。尤其，為了進一步良好地發揮上述(1)之效果(使耐化學品性提高)，而鈦化合物中之Ru含量宜設為65~80原子%。又，尤其，為了進一步良好地發揮上述(2)之效果(使乾式蝕刻耐性提高)，而鈦化合物中之Ru含量宜設為50~90原子%。

對於本發明中之保護膜，在該保護膜之與上述基板為相反側之表層具有以上述X為主成分之氧化層。作為於多層反射膜上形成具有此種氧化層之保護膜之方法，例如宜可列舉：於多層反射膜之上面形成上述保護膜之後，使該保護膜之表面氧化的方法。為了使該情形時之保護膜之表面氧化，可藉由氧氣灰化而強制性地使其氧化，或亦可使其自然氧化。

保護膜中之氧化層之厚度薄於保護膜整體之厚度，膜厚以0.5 nm~1.5 nm為佳。若氧化層之膜厚不足0.5 nm，則無法充分獲得提高上述本發明之乾式蝕刻耐性及耐化學品性之效果。又，若氧化層之膜厚超過1.5 nm，則存在導致對

於曝光光之反射區域中之反射率降低之虞。

本發明中之保護膜之膜厚宜選定在0.8 nm~5 nm之範圍內。若膜厚薄於0.8 nm，則存在無法獲得作為保護膜所需之各種耐性之虞。又，若膜厚厚於5 nm，則存在導致保護膜中之EUV光的吸收率增大，在多層反射膜上反射之反射率降低之虞。更好的是，宜設為在多層反射膜上反射之光的反射率最大之膜厚。

作為本發明中之保護膜，特別好的是RuNb，與在其表層具有以Nb為主成分之氧化層之情形一起發揮作用，特別在使用包含氯系氣體之蝕刻氣體來蝕刻緩衝膜之情形時，可大幅度提高保護膜對於乾式蝕刻之耐性，另外亦可有效發揮耐化學品性。

又，亦可使本發明中之保護膜中含有氮(N)。藉由使保護膜中含有氮，而可降低膜應力，並且與多層反射膜或吸收體膜，緩衝膜之密著性亦變得良好，故佳。氮之含量以2~30 at%為佳，更好的是5~15 at%。

再者，上述保護膜亦可未必整體為均勻之組成，例如亦可以在膜厚方向上組成不同之方式而使其組成傾斜。於使其組成傾斜之情形時，所含有之元素的組成可連續地不同，或亦可組成階段性地不同。

又，亦可在上述保護膜與吸收體膜之間，形成蝕刻特性與該吸收體膜不同之緩衝膜。藉由形成該緩衝膜，可防止形成吸收體膜之圖案時、及圖案修正時之由於蝕刻而對多層反射膜造成之損傷。尤其，包括含有鉻之鉻系材料之緩

衝膜可獲得高平滑性，因而形成於其上之吸收體膜表面亦可獲得高平滑性，從而可減少圖案模糊。

作為鉻系緩衝膜之材料，可使用鉻(Cr)單體、或包含鉻(Cr)與選自氮(N)、氧(O)、碳(C)、氟(F)中之至少一種以上的元素之材料。例如，藉由包含氮而可使平滑性優異，藉由包含碳而可提高吸收體膜之乾式蝕刻條件下之蝕刻耐性，藉由包含氧而可降低膜應力。具體而言，宜可列舉CrN、CrO、CrC、CrF、CrON、CrCO、CrCON等材料。

再者，上述反射型遮罩基底亦可為在吸收體膜上形成有用以形成特定轉印圖案之光阻膜之狀態。

作為使用上述反射型遮罩基底而獲得之反射型遮罩，可列舉以下所示之態樣。

(1)在形成於基板上之多層反射膜上形成保護膜與緩衝膜，在該緩衝膜上形成具有特定轉印圖案之吸收體膜圖案之反射型遮罩。

(2)在形成於基板上之多層反射膜上形成保護膜，在保護膜上形成具有特定轉印圖案之緩衝膜與吸收體膜之圖案之反射型遮罩。

(3)在形成於基板上之多層反射膜上形成保護膜，在保護膜上形成具有特定轉印圖案之吸收體膜圖案之反射型遮罩。

圖1係表示本發明之反射型遮罩基底之一實施形態、及使用該遮罩基底來製造反射型遮罩之步驟的概略剖面圖。

本發明之一實施形態之反射型遮罩基底中，如圖1(a)所

示，形成下述結構：在基板1上形成多層反射膜2，於其上設置保護膜6，進而於其上形成有緩衝膜3及吸收體膜4之各層。

作為基板1，為了防止由於曝光時之熱所引起之圖案變形，宜具有 $0\pm 1.0\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 之範圍內之低熱膨脹係數者，更好的是具有 $0\pm 0.3\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 之範圍內之低熱膨脹係數者。作為具有該範圍之低熱膨脹係數之原材料，亦可使用非晶玻璃、陶瓷、金屬之任一者。例如，若為非晶玻璃，若為 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系玻璃、石英玻璃、結晶化玻璃，則可使用析出有 β 石英固溶體之結晶化玻璃等。作為金屬基板之例，可列舉鎳鋼合金(Fe-Ni系合金)等。又，亦可使用單晶矽基板。

又，為了獲得高反射率及高轉印精度，基板1宜具備高平滑性與平坦度之基板。特別好的是具有0.2 nmRms以下之平滑表面(10 μm 見方區域中之平滑性)、與100 nm以下之平坦度(142 mm見方區域中之平坦度)。又，為了防止形成於基板1上之膜由於膜應力而引起變形，基板1宜具有較高剛性者。特別好的是具有65 GPa以上之較高楊氏模量者。

再者，表示平滑性之單位Rms(residual mean square，殘差均方)係均方根粗糙度，且可利用原子力顯微鏡進行測定。又，平坦度係表示由TIR(Total Indicated Reading，總讀數)所表示之表面翹曲(變形量)之值，係將以基板表面作為基準而利用最小平方法所規定之平面作為焦平面，係位

於該焦平面上之基板表面的最高位置，與位於焦平面下之基板表面的最低位置之高低差的絕對值。

如上所述，多層反射膜2係折射率不同之元素週期性地積層而成之多層膜，一般而言可使用重元素或其化合物之薄膜、與輕元素或其化合物之薄膜交替地積層40~60週期左右而成之多層膜。

例如，作為相對於波長為13~14 nm之EUV光之多層反射膜，宜可使用將上述Mo膜與Si膜交替地積層40週期左右而成之Mo/Si週期積層膜。除此以外，作為EUV光之區域中所使用之多層反射膜，存在有Ru/Si週期多層膜、Mo/Be週期多層膜、Mo化合物/Si化合物週期多層膜、Si/Nb週期多層膜、Si/Mo/Ru週期多層膜、Si/Mo/Ru/Mo週期多層膜、Si/Ru/Mo/Ru週期多層膜等。根據曝光波長來適當選擇材質即可。

多層反射膜2可藉由利用DC(direct current，直流)磁控濺鍍法、或離子束濺鍍法等成膜各層而形成。於為上述Mo/Si週期多層膜之情形時，例如藉由離子束濺鍍法，首先使用Si靶材來形成厚度為數nm左右之Si膜，其後使用Mo靶材來形成厚度為數nm左右之Mo膜，將此作為一個週期，於積層40~60週期之後，最後為了保護多層反射膜，而形成使用有本發明之材料之保護膜。在多層反射膜上形成本發明之保護膜之方法如上所述。

作為緩衝膜3，例如宜可使用上述鉻系緩衝膜。該緩衝膜3除了利用DC濺鍍、RF(radio frequency，射頻)濺鍍法

以外，亦可利用離子束濺鍍等濺鍍法而形成於上述保護膜上。

再者，例如於進行使用有聚焦離子束(Focused Ion Beam, FIB)之吸收體膜圖案之修正的情形時，緩衝膜3之膜厚宜設為20~60 nm左右，於不使用FIB之情形時，緩衝膜3之膜厚可設為5~15 nm左右。

其次，吸收體膜4係具有吸收曝光光即例如EUV光之功能者，例如宜可使用鉭(Ta)單體或以Ta為主成分之材料。以Ta為主成分之材料通常為Ta之合金。自平滑性、平坦性方面考慮，此種吸收體膜之結晶狀態宜具有非晶狀或微結晶之結構。

作為以Ta為主成分之材料，可使用包含Ta與B之材料，包含Ta與N之材料，包含Ta與B、進而包含O與N之至少任一者之材料，包含Ta與Si之材料，包含Ta、Si及N之材料，包含Ta與Ge之材料，包含Ta、Ge及N之材料等。藉由在Ta中添加B或Si、Ge等，而可容易地獲得非晶狀之材料，且可使平滑性提高。又，若於Ta中添加N或O，則可獲得下述效果：提高相對於氧化之耐性，因而可提高經時性的穩定性。

其中，作為特別好的材料，例如，可列舉包含Ta與B之材料(組成比Ta/B為8.5/1.5~7.5/2.5之範圍)，包含Ta、B及N之材料(N為5~30原子%，將剩餘成分設為100時，B為10~30原子%)。於為該等材料之情形時，可容易地獲得微結晶或非晶結構，從而可獲得良好的平滑性與平坦性。

此種Ta單體或以Ta為主成分之吸收體膜，宜藉由磁控濺鍍等濺鍍法而形成者。例如於為TaBN膜之情形時，可使用包含鉭與硼之靶材，藉由使用有添加了氮氣之氬氣之濺鍍法而進行成膜。於利用濺鍍法形成之情形時，可藉由使投入至濺鍍靶材中之動力或投入氣體壓力變化而控制內部應力。又，在室溫程度之低溫下可形成，因而可降低對多層反射膜等之熱影響。

作為吸收體膜，除了以Ta為主成分之材料以外，例如，可列舉WN、TiN、Ti等材料。

再者，吸收體膜4亦可形成為材料或組成不同之複數層之積層結構。

吸收體膜4之膜厚為可充分吸收曝光光即例如EUV光之厚度即可，通常為30~100 nm左右。

圖1所示之實施形態中，反射型遮罩基底10如以上所示而構成，且具有緩衝膜，但亦可形成為利用向吸收體膜4形成圖案之方法、或所形成之圖案之修正方法，而不設置該緩衝膜之構成。

其次，就使用有該反射型遮罩基底10之反射型遮罩之製造步驟加以說明。

反射型遮罩基底10(參照圖1(a))之各層的材料及形成方法如上所述。

而且，在該反射型遮罩基底10之吸收體膜4上形成特定轉印圖案。首先，於吸收體膜4上塗佈電子束描畫用光阻劑，進行烘焙。其次，使用電子束描畫機而進行特定圖案

描畫，將其顯影，形成特定光阻圖案5a。

將所形成之光阻圖案5a作為遮罩，對吸收體膜4進行乾式蝕刻，形成具有特定轉印圖案之吸收體膜圖案4a(參照該圖(b))。於吸收體膜4包含以Ta為主成分之材料之情形時，可利用使用有氯氣之乾式蝕刻。

再者，使用熱濃硫酸，將殘存於吸收體膜圖案4a上之光阻圖案5a去除，製作遮罩11(參照該圖(c))。

通常，此處對吸收體膜圖案4a是否按照設計而形成進行檢查。檢查吸收體膜圖案4a時，例如使用波長為190 nm~260 nm左右之DUV(Deep Ultra Violet，深紫外)光，向形成有吸收體膜圖案4a之遮罩11上入射該檢查光。此處，藉由下述方式進行檢查：檢測在吸收體膜圖案4a上所反射之檢查光、與由將吸收體膜4去除而露出之緩衝膜3所反射之檢查光，觀察其對比度。

以上述方式，例如可檢測出：去除了不應去除之吸收體膜之針孔缺陷(白缺陷)，或由於蝕刻不足導致一部分未被去除而殘留之蝕刻不足缺陷(黑缺陷)。於檢測出此種針孔缺陷，或由蝕刻不足所引起之缺陷之情形時，對其進行修正。

於修正針孔缺陷時，例如有藉由FIB輔助沈積法而使碳膜等堆積於針孔等之方法。又，於修正由於蝕刻不足所引起之缺陷時，有利用FIB照射而去除不需要部分等之方法。此時，緩衝膜3成為保護多層反射膜2免受FIB照射之保護膜。

由此，結束圖案檢查及修正之後，按照吸收體膜圖案4a而去除所露出之緩衝膜3，在緩衝膜上形成圖案3a，製作反射型遮罩20(參照該圖(d))。此處，於例如為包含Cr系材料之緩衝膜之情形時，可使用利用包含氟與氧之混合氣體之乾式蝕刻。在去除了緩衝膜之部分中露出曝光光之反射區域即多層反射膜2。在所露出之多層反射膜上形成本發明之包含保護膜材料之保護膜6。此時，保護膜6保護多層反射膜2免受緩衝膜3之乾式蝕刻。

再者，於即使不去除上述緩衝膜亦可獲得所需之反射率之情形時，亦可不將緩衝膜加工為與吸收體膜相同之圖案狀，而殘留於具備保護膜之多層反射膜上。

最後，就是否按照規格之尺寸精度形成吸收體膜圖案4a進行最終性的確認檢查。於該最終確認檢查之情形時，亦使用上述DUV光。

又，使用本發明之反射型遮罩基底所製造之反射型遮罩特別適合於將EUV光(波長為0.2~100 nm左右)用作曝光光之情形時，對於其他波長之光亦可適當使用。

[實施例]

以下，利用實施例就本發明之實施形態加以進一步具體說明。

(實施例1)

所使用之基板係 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系之玻璃基板(6吋見方，厚度為6.3 mm)。該基板之熱膨脹係數為 $0.2 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，楊氏模量為67 GPa。並且，該玻璃基板係藉由機械研磨而形成為

0.2 nmRms以下之平滑表面、與100 nm以下之平坦度。

為了使形成於基板上之多層反射膜為適合於13~14 nm之曝光光波長帶域之多層反射膜，而採用Mo膜/Si膜週期多層反射膜。亦即，多層反射膜係使用Mo靶材與Si靶材，藉由離子束濺鍍交替積層於基板上而形成。將Si膜設為4.2 nm，將Mo膜設為2.8 nm，將其作為一個週期，積層40週期之後，形成4.2 nm之Si膜，最後使用RuNb靶材形成2.5 nm之RuNb膜而作為保護膜。而且，藉由氧氣灰化而使該RuNb保護膜之表面氧化。表層之氧化層藉由XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, X射線光電子分光法)進行組成分析時，可確認到係以Nb為主成分之氧化層。又，該氧化層之膜厚為1.5 nm。

以上述方式可獲得附多層反射膜之基板。對於該多層反射膜，以入射角為6.0度而測定13.5 nm之EUV光之反射率時，反射率為65.9%。

其次，在以上述方式所獲得之附多層反射膜之基板的保護膜上形成緩衝膜。緩衝膜係將氮化鉻膜形成為20 nm之厚度。使用Cr靶材，使用氬氣(Ar)與氮氣(N₂)之混合氣體作為濺鍍氣體，藉由DC磁控濺鍍法進行成膜。於所成膜之CrN_x膜中，將氮(N)設為10 at%(x=0.1)。其次，使用包含Ta、B及N之材料，以80 nm之厚度在該緩衝膜上形成作為吸收體膜之膜。亦即，使用包含Ta及B之靶材，於氬氣(Ar)中添加10%之氮氣(N₂)，藉由DC磁控濺鍍法進行成膜，而獲得本實施例之反射型遮罩基底。再者，所成膜之

TaBN膜的組成比為：Ta為80 at%，B為10 at%，N為10 at%。

其次，使用該反射型遮罩基底，以如下方式來製作具有設計規則為0.07 μm 之16Gbit-DRAM(Dynamic Random Access Memory，動態隨機存取記憶體)用圖案之EUV曝光用反射型遮罩。

首先，在上述反射型遮罩基底上形成電子束描畫用光阻膜，使用電子束描畫機進行特定圖案描畫，描畫後，藉由顯影而形成光阻圖案。

其次，將該光阻圖案作為遮罩，使用氯氣對吸收體膜進行乾式蝕刻，在吸收體膜上形成轉印圖案。

進而，使用氯氣與氧氣之混合氣體，按照吸收體膜之圖案對殘存於反射區域上(不具有吸收體膜之圖案之部分)之緩衝膜進行乾式蝕刻而去除該緩衝膜，使表面具備保護膜之多層反射膜露出，獲得反射型遮罩。再者，在表面具有Nb氧化層之RuNb保護膜之情形時，與上述緩衝膜之蝕刻選擇比為20:1。

對所獲得之反射型遮罩進行最終確認檢查時，可確認到：可按照設計而形成設計規則為0.07 μm 之16Gbit-DRAM用圖案。又，根據附多層反射膜之基板上所測定之反射率，反射區域中之EUV光的反射率幾乎不變，為65.8%。

又，對所獲得之反射型遮罩進行產生霧度時所進行之臭氣水清洗時，可確認到：根據上述反射率，反射區域中之

EUV光的反射率幾乎不變(65.7%)，對於臭氧水清洗亦具備充分之耐性。

其次，使用所獲得之本實施例的反射型遮罩，利用圖2所示之圖案轉印裝置向半導體基板上進行利用有EUV光之曝光轉印。

搭載有反射型遮罩之圖案轉印裝置50大致由雷射電漿X射線源31、縮小光學系統32等所構成。縮小光學系統32使用X射線反射鏡。藉由縮小光學系統32，而由反射型遮罩20所反射之圖案通常被縮小為1/4左右。再者，使用13~14 nm之波長帶作為曝光波長，因而事先進行設定以使光路為真空中。

在此種狀態下，將自雷射電漿X射線源31中所獲得之EUV光入射至反射型遮罩20，此處所反射之光通過縮小光學系統32而曝光轉印至矽晶圓(附光阻層之半導體基板)33上。

入射至反射型遮罩20之光在具有吸收體圖案4a(參照圖1)之部分由吸收體膜吸收而未反射，另一方面，入射至不具有吸收體圖案4a之部分之光藉由多層反射膜而反射。如此，由自反射型遮罩20所反射之光而形成之像入射至縮小光學系統32中。經由縮小光學系統32之曝光光將轉印圖案曝光至矽晶圓33上之光阻層。而且，藉由將該已曝光之光阻層顯影，而在矽晶圓33上形成光阻圖案。

以如上方式向半導體基板上進行圖案轉印時，可確認到本實施例之反射型遮罩之精度為70 nm設計規則之要求精

度即 16 nm 以下。

(實施例 2)

除了使實施例 1 之保護膜之材料為 RuZr 以外，與實施例 1 相同地製作附多層反射膜之基板。RuZr 保護膜係使用 RuZr 靶材，藉由離子束濺鍍法而成膜為 2.5 nm 之厚度。而且，藉由氧氣灰化而使該 RuZr 保護膜之表面氧化。表層之氧化層藉由 X 射線光電子分光法 (XPS) 進行組成分析時，可確認到係以 Zr 為主成分之氧化層。又，該氧化層之膜厚為 1.5 nm。

如此獲得附多層反射膜之基板。對於該多層反射膜，以入射角為 6.0 度而測定 13.5 nm 之 EUV 光之反射率時，反射率為 65.8%。

其次，在以上述方式所獲得之附多層反射膜之基板的保護膜上，使用包含 Ta、B 及 N 之材料，以 80 nm 之厚度形成作為吸收體膜之膜。亦即，使用包含 Ta 及 B 之靶材，於氬氣 (Ar) 中添加 10% 之氮氣 (N₂)，藉由 DC 磁控濺鍍法進行成膜，而獲得本實施例之反射型遮罩基底。再者，所成膜之 TaBN 膜之組成比為：Ta 為 80 at%、B 為 10 at%、N 為 10 at%。

其次，使用該反射型遮罩基底，以如下方式來製作具有設計規則為 0.07 μm 之 16Gbit-DRAM 用圖案之 EUV 曝光用反射型遮罩。

首先，在上述反射型遮罩基底上形成電子束描畫用光阻膜，使用電子束描畫機進行特定圖案描畫，描畫後，藉由

顯影而形成光阻圖案。

其次，將該光阻圖案作為遮罩，使用氟系氣體對吸收體膜進行乾式蝕刻，在吸收體膜上形成轉印圖案，使表面具備保護膜之多層反射膜露出，獲得反射型遮罩。再者，在表面具有Zr氧化層之RuZr保護膜之情形時，與上述吸收體膜之蝕刻選擇比為20:1。

對所獲得之反射型遮罩進行最終確認檢查時，可確認到：可按照設計而形成設計規則為0.07 μm 之16Gbit-DRAM用圖案。又，根據附多層反射膜之基板上所測定之反射率，反射區域中之EUV光的反射率幾乎不變，為65.7%。

又，對所獲得之反射型遮罩進行產生霧度時所進行之臭氣水清洗時，可確認到：根據上述反射率，反射區域中之EUV光的反射率幾乎不變(65.6%)，對於臭氣水清洗亦具備充分之耐性。

進而使用圖2之裝置向半導體基板上進行圖案轉印時，可確認到：本實施例之反射型遮罩之精度為70 nm設計規則之要求精度即16 nm以下。

其次，就相對於以上實施例之比較例加以說明。

(比較例)

與實施例1相同地，藉由離子束濺鍍法在基板上形成4.2 nm之Si膜、2.8 nm之Mo膜，將此作為一個週期，積層40週期後，形成4.2 nm之Si膜，最後形成2.0 nm之Ru膜作為保護膜，獲得附多層反射膜之基板。對於該多層反射膜，以

入射角為6.0度而測定13.5 nm之EUV光之反射率時，反射率為65.9%。

其次，使用該附多層反射膜之基板，與實施例1相同地製造反射型遮罩基底、及反射型遮罩。再者，於Ru保護膜之情形時，相對於氧含量較多之氯系氣體之蝕刻耐性較低，因而上述緩衝膜之乾式蝕刻係使用將氧含量設為20%之氧與氯之混合氣體來進行。

又，對所獲得之反射型遮罩進行產生霧度時所進行之臭氣水清洗時，可確認到：反射區域中之EUV光的反射率進而降低1.4%，對於臭氣水清洗之耐性不充分。

根據以上說明可知，本發明可獲得一種形成相對於位於下層之多層反射膜之抗氧化膜，並且具有藉由對具備耐化學品性之表層進行氧化及/或氮化而形成之保護膜之遮罩基底及遮罩。

本發明不僅可應用於形成DRAM等圖案之遮罩基底及遮罩，亦可應用於用以對TFT(thin film transistor，薄膜電晶體)等各種圖案進行曝光之遮罩基底及遮罩中。

【圖式簡單說明】

圖1(a)~(d)係表示反射型遮罩基底之一實施形態之構成及使用該遮罩基底來製造反射型遮罩之步驟之剖面圖；

圖2係表示搭載有反射型遮罩之圖案轉印裝置之概略構成之圖；及

圖3係先前之Mo膜/Si膜週期多層反射膜之剖面圖。

【主要元件符號說明】

1	基板
2	多層反射膜
3	緩衝膜
4	吸收體膜
4a	吸收體膜圖案
5a	光阻圖案
6	保護膜
10	反射型遮罩基底
11	遮罩
20	反射型遮罩
31	雷射電漿X射線源
32	縮小光學系統
33	矽晶圓
50	圖案轉印裝置

七、申請專利範圍：

1. 一種反射型遮罩基底，其特徵在於：其係具有基板；形成於該基板上且反射曝光光之多層反射膜；形成於該多層反射膜上，保護該多層反射膜之保護膜；形成於該保護膜上且吸收曝光光之吸收體膜者；且

上述保護膜包括含有鈦(Ru)與X(X為選自鈮(Nb)、鋇(Zr)中之至少一種)之鈦化合物，在該保護膜之表層具有以上述X為主成分之氧化層。

2. 如請求項1之反射型遮罩基底，其中上述X為鈮(Nb)。
3. 如請求項1或2之反射型遮罩基底，其中上述保護膜之膜厚為0.8 nm~5 nm。
4. 如請求項1或2之反射型遮罩基底，其中上述氧化層之膜厚為0.5 nm~1.5 nm。
5. 如請求項3之反射型遮罩基底，其中上述氧化層之膜厚為0.5 nm~1.5 nm。
6. 如請求項1或2之反射型遮罩基底，其中在上述保護膜與上述吸收體膜之間，具有蝕刻特性與該吸收體膜不同之緩衝膜。
7. 如請求項1或2之反射型遮罩基底，其中上述吸收體膜包括含有鈹(Ta)之鈹系材料。
8. 如請求項6之反射型遮罩基底，其中上述緩衝膜包括含有鉻(Cr)之鉻系材料。
9. 如請求項7之反射型遮罩基底，其中上述緩衝膜包括含有鉻(Cr)之鉻系材料。

10. 如請求項8之反射型遮罩基底，其中上述緩衝膜包含以氮化鉻(CrN)為主成分之材料。
11. 如請求項9之反射型遮罩基底，其中上述緩衝膜包含以氮化鉻(CrN)為主成分之材料。
12. 如請求項1或2之反射型遮罩基底，其中上述保護膜進而含有氮。
13. 一種反射型遮罩基底之製造方法，其特徵在於：其係如請求項1之反射型遮罩基底之製造方法，
於上述多層反射膜之上面形成上述保護膜之後，使該保護膜之表面氧化。
14. 一種反射型遮罩之製造方法，其特徵在於：其係於如請求項1之反射型遮罩基底之上述吸收體膜上，形成相對於被轉印體之轉印圖案之吸收體膜圖案。

八、圖式：

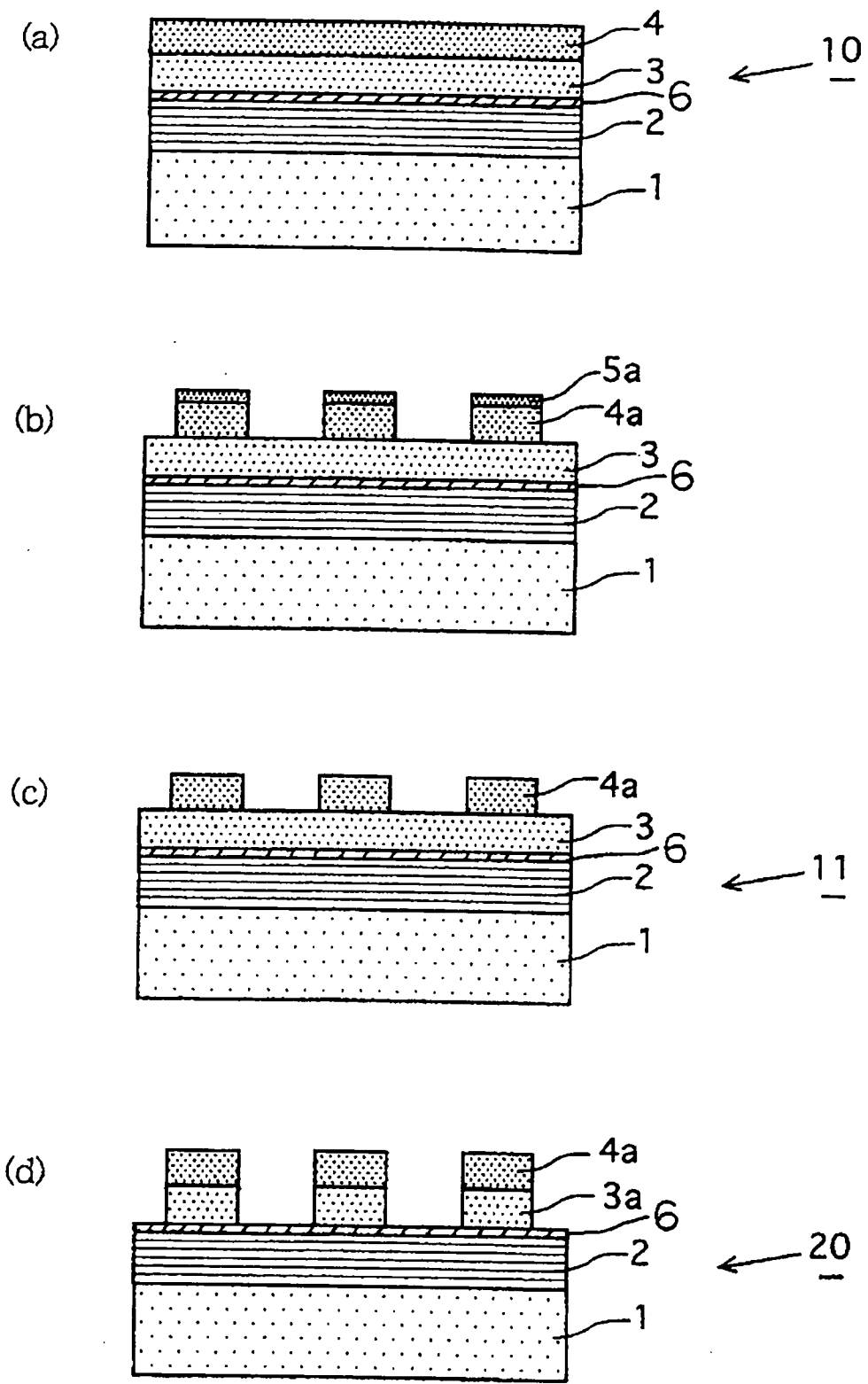


圖 1

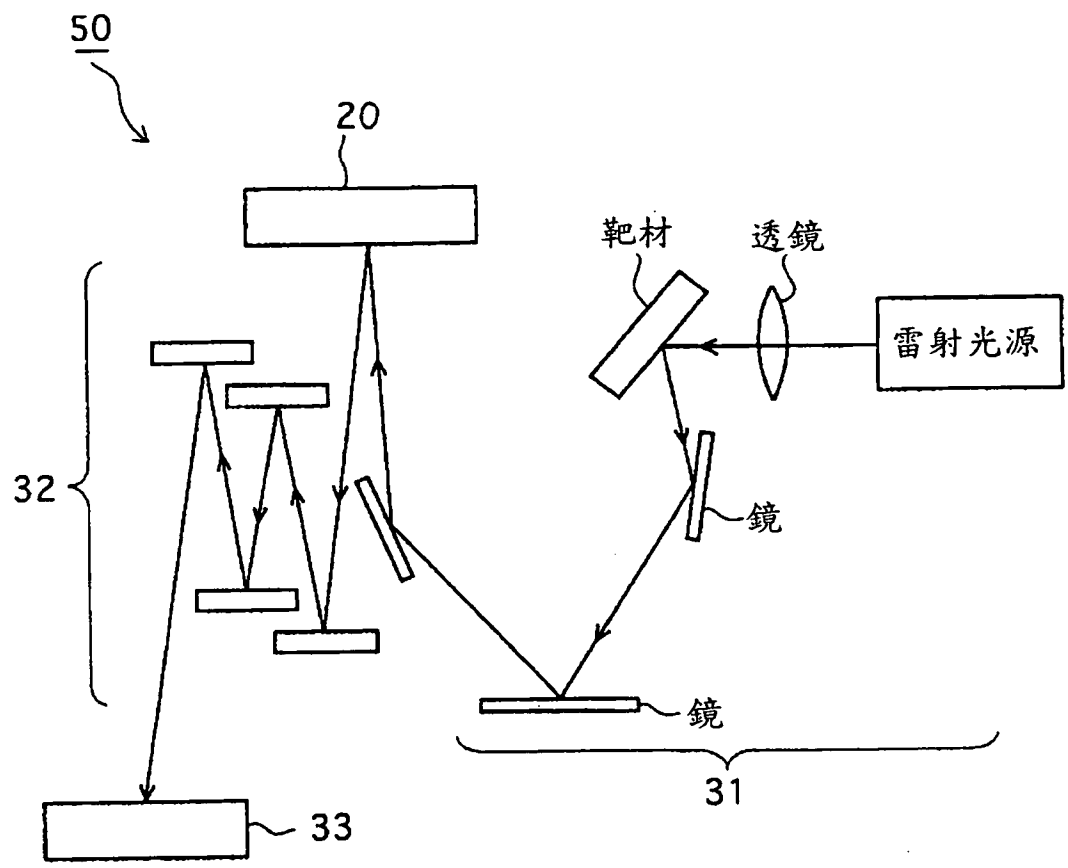


圖2

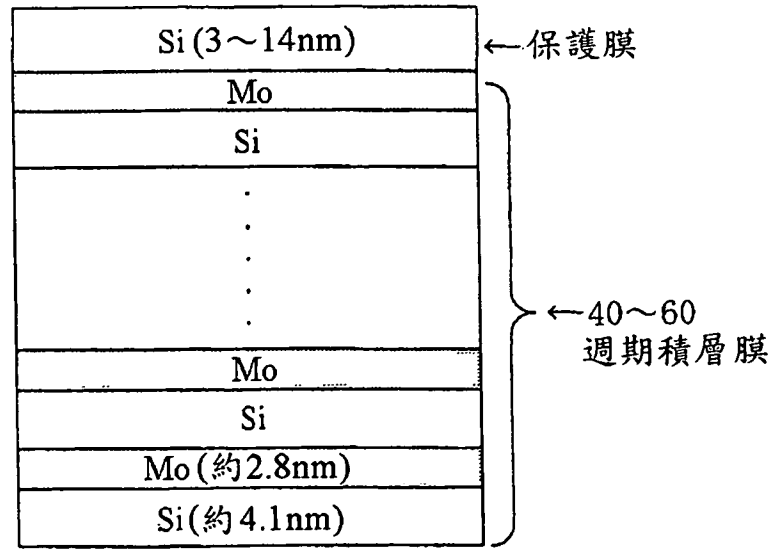


圖3