

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4654383号
(P4654383)

(45) 発行日 平成23年3月16日(2011.3.16)

(24) 登録日 平成23年1月7日(2011.1.7)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 L 21/027 (2006.01) HO 1 L 21/30 5 4 1 S
 GO 3 F 1/16 (2006.01) GO 3 F 1/16 B

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2005-68628 (P2005-68628)	(73) 特許権者	301023238
(22) 出願日	平成17年3月11日(2005.3.11)		独立行政法人物質・材料研究機構
(65) 公開番号	特開2006-253439 (P2006-253439A)		茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(43) 公開日	平成18年9月21日(2006.9.21)	(73) 特許権者	000003193
審査請求日	平成20年1月17日(2008.1.17)		凸版印刷株式会社
			東京都台東区台東1丁目5番1号
		(72) 発明者	安藤 寿浩
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	蒲生 美香
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	中川 清晴
			茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ステンシルマスク及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板と、この基板により支持され、荷電粒子線が透過する透過孔パターンを有するマスク母体とを具備し、前記マスク母体は、X線回折により得られる結晶面(ミラー指数)が(220)と(111)とに対応するピークの強度比が、0.4以下であり、かつ、表面の平坦度が50nm未満であり、かつ、

少なくとも窒素を含む

ダイヤモンド膜からなることを特徴とするステンシルマスク。

【請求項2】

基板上に、炭化水素、水素、及び窒素源ガスを含む原料ガスを用い、かつ、炭化水素に対する窒素源ガスの流量比が0.06以上であるCVD法により、X線回折により得られる結晶面(ミラー指数)が(220)と(111)とに対応するピークの強度比が、0.4以下であり、かつ、表面の平坦度が50nm未満であり、かつ、少なくとも窒素を含むダイヤモンド膜を形成する工程、

前記ダイヤモンド膜上に無機レジスト膜を形成する工程、

前記基板を加工して開口を形成し、ステンシルマスク用基板を形成する工程、

前記無機レジスト膜上に有機レジストパターンを形成する工程、

前記有機レジストパターンをエッチングマスクとして用いて、前記無機レジスト層をエッチングし、無機レジストパターンを形成する工程、

前記無機レジストパターンをエッチングマスクとして用いて、前記ダイヤモンド層をエ

ッチングし、ダイヤモンドマスク母体を形成する工程、及び
前記無機レジストパターンを除去する工程
を具備することを特徴とするステンスルマスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置等の製造プロセスにおいて、電子線やイオンビームなどの荷電粒子線露光に用いられるステンスルマスク及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体素子の微細化が急速に進んでいる。そのような微細パターンを有する素子の製造技術として、様々な露光技術が開発されている。例えば、電子線部分一括露光や電子線ステップ露光のような電子線を用いる露光法、イオンを用いる露光法、真空紫外域の光を用いる露光法、極紫外域の光を用いる露光法等がある。

【0003】

これらのうち、電子線を用いる露光法の一つとして、電子線ステップを用いて縮小露光する方法が提案されている（例えば、非特許文献1参照）。この方法では、20～100kV程で加速した高速電子を、電子線マスク及び電子レンズを用いて、通常1/4に縮小露光し、半導体回路等の所望のパターンを形成する。ここで用いられる電子線マスクとして、メンブレンマスク及びステンスルマスクがそれぞれ提案されている。

【0004】

メンブレンマスクは、電子線を透過しやすい軽元素からなる薄膜（メンブレン）上に、電子線を散乱しやすい重金属からなる薄膜がパターン化加工されたマスク層から構成される。例えば、メンブレン材料としては窒化シリコン膜、散乱層材料としてはタングステン薄膜が用いられる。一方、ステンスルマスクは、メンブレン薄膜を有さず、露光部には貫通孔が設けられている。散乱層としては、通常、単結晶シリコンが用いられ、その厚みは通常2μm程度である。

【0005】

メンブレンマスクでは、電子線露光部にメンブレン薄膜が介在するために、メンブレン材料として軽元素を用い、かつその膜厚を薄くしても、無散乱電子の割合は小さい。また、弾性散乱により角度を変えた電子は、そのほとんどが制限アパーチャでカットされるため、ビーム電流の損失も大きい。更に、制限アパーチャを透過し、露光に寄与する電子も、一部がプラズモン励起等の非弾性散乱によりエネルギーを失っている。その結果、露光電子のエネルギー分散が大きくなり、すなわち色収差により解像度が低下する。この色収差を低減するためには、収束角を小さくすることが有効であるが、反面、クーロン効果が大きくなり、やはりビーム電流が制限される。

【0006】

一方、ステンスルマスクでは、マスク自体に電子線が通過する貫通孔が設けられ、露光電子が開口部を自由に通過できるため、電子線のエネルギー損失がない。したがって、メンブレンマスクと比較し、色収差による解像度の低下がない。しかし、電子線が通過する部分は完全に貫通しているため、開口パターンが閉じていると、その内側のマスク部材が欠落してしまう。これを避けるために、パターンを2つ以上の相補マスクに分割することが必要となる。

【0007】

例えば、ドーナツ状のパターンの場合、2つの半円に分割してそれぞれの相補マスクに分割し、それぞれの相補マスクに配置し、2度露光することによりウェハ上にパターンを完成させる。また、大きなマスク部材を小さな支持部で支えているような機械的強度に問題のあるパターンについても分割する必要がある。

【0008】

最近、ステンスルマスクを用い、電子線により等倍露光を行う方法が提案されている（

10

20

30

40

50

例えば、特許文献 1 参照)。この方法は、従来の電子線を用いる露光法に比べて、電子線の加速電圧が 2 kV と小さく、すなわち低速電子線を用いるという特徴を有する。このような電子線露光装置では、レンズ系やビーム電流が小さいため近接効果の影響を受けず、さらにクーロン効果も小さいため、解像度の低下が少ない。

【 0 0 0 9 】

このような等倍露光用に用いられるステンシルマスクでは、マスクパターンの加工精度が重要となる。特に、マスクの膜厚とマスクパターンの線幅（電子線の透過孔の径）との比であるアスペクト比が問題となる。マスクパターンは、反応性イオンエッチングにより加工されるが、アスペクト比は、通常、10 程度である。従って、例えば、線幅 100 nm のパターンを形成するには、マスクの膜厚は、1 μ m 程度が上限となる。

10

【 0 0 1 0 】

そこで、上述の特許文献 1 では、単結晶シリコンからなるステンシルマスクにおいて、厚さ 0.2 μ m ~ 1.0 μ m とすることが開示されている。

【 0 0 1 1 】

通常、ステンシルマスクを構成する薄膜の材質として単結晶シリコンを用いる場合、薄膜を支えてマスクの平面性を維持するために、基板が必要である。この基板としては、加工性や入手容易性の点から、単結晶シリコンが用いられている。そして、エッチングにより薄膜の微細加工を行うため、2 枚の単結晶シリコン基板によりシリコン酸化膜を挟んだ構造の SOI (Silicon On Insulator) 基板を用い、マスクパターンは、一方の単結晶シリコン基板を研磨して所定の膜厚にし、次いでパターンングすることにより作製されている。この時、SOI 基板の中間層であるシリコン酸化膜は、マスクパターンを加工する際のエッチングストッパーとして機能する。

20

【 0 0 1 2 】

しかし、このような方法では、単結晶シリコン基板を上述の 0.2 μ m ~ 1.0 μ m の薄膜まで研磨することは極めて困難である。また、このような膜厚では、ステンシルマスクの製造工程において、シリコン酸化膜の応力により、薄膜化された単結晶シリコン基板に亀裂が入るといった問題がある。

【 0 0 1 3 】

このため、シリコン酸化膜上に形成された単結晶シリコン薄膜に対し、異種イオンドーピング等の応力調整の工程が必要となるが、そうした場合、製造工程が増えるため、タクトタイムが長くなるという問題が生ずる。

30

【 0 0 1 4 】

また一方、低速電子線用に限らずステンシルマスク材料として従来のシリコンを用いる場合には、材料固有の物性（硬度、熱伝導率）に起因して、膜の強度や電子線照射による膜耐性に限界が生じる。すなわち、分割パターン形状や密度が制限されるため、分割回数が多くなるなど、スループットの低下を引き起こす。

【 0 0 1 5 】

【非特許文献 1】S. D. Bergeret.al., Applied Physics Letters, 57, 153 (1990)

【特許文献 1】特許第 2951947 号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 6 】

本発明は、このような事情の下になされ、薄膜化が容易で、応力制御が可能であるとともに、加工性が高く、しかも膜の強度が高く、パターン精度の高い、電子線照射特性の優れたステンシルマスクおよびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

上記課題を解決するため、本発明の一態様は、基板と、この基板により支持され、荷電粒子線が透過する透過孔パターンを有するマスク母体とを具備し、前記マスク母体は、X 線回折により得られる結晶面（ミラー指数）が（220）と（111）とに対応するビー

50

クの強度比が、0.4以下であり、かつ、
表面の平坦度が50nm未満であり、かつ、
少なくとも窒素を含む

ダイヤモンド膜からなることを特徴とするステンシルマスクを提供する。

【0019】

このように構成される本発明の一態様に係るステンシルマスクでは、マスク母体に高硬度、高ヤング率のダイヤモンド膜を用いているため、高耐性であり、ストラット等の母体強化構造が不要となり、かつ、より微細なパターンの形成が可能となり、回路パターン設計の自由度の向上が可能である。

【0020】

また、ダイヤモンド膜に規定量以上の窒素を含有させることにより、膜の平坦性が向上するため、プロセスの自由度が増すと共に、加工精度が向上し、より微細なパターンを形成することが可能となる。

【0021】

更に、ダイヤモンド膜に規定量以上の窒素を含有させることにより、本来絶縁体であるダイヤモンド膜に導電性を付与することができる。これにより、別途導電膜をつけるか又は表面処理をする必要がなく、ダイヤモンド膜のみの簡便な構造で、チャージアップしない良好な特性を有するステンシルマスクを実現することが出来る。

【0022】

本発明の他の態様は、基板上に、炭化水素、水素、及び窒素源ガスを含む原料ガスを用い、かつ、炭化水素に対する窒素源ガスの流量比が0.06以上であるCVD法により、X線回折により得られる結晶面（ミラー指数）が（220）と（111）とに対応するピークの強度比が、0.4以下であり、かつ、表面の平坦度が50nm未満であり、かつ、
少なくとも窒素を含むダイヤモンド膜を形成する工程、

前記ダイヤモンド膜上に無機レジスト膜を形成する工程、

前記基板を加工して開口を形成し、ステンシルマスク用基板を形成する工程、

前記無機レジスト膜上に有機レジストパターンを形成する工程、

前記有機レジストパターンをエッチングマスクとして用いて、前記無機レジスト層をエッチングし、無機レジストパターンを形成する工程、

前記無機レジストパターンをエッチングマスクとして用いて、前記ダイヤモンド層をエッチングし、ダイヤモンドマスク母体を形成する工程、及び

前記無機レジストパターンを除去する工程

を具備することを特徴とするステンシルマスクの製造方法を提供する。

【0023】

このようなステンシルマスクの製造方法では、プラズマCVD法における原料ガスに所定量の窒素源ガスを添加することで、反応系中のCNおよびC₂（ダイマー）が増加し、それらの発生密度が増加することによって、結果的に結晶粒径が小さくなり、表面平滑性が高いダイヤモンド膜からなるマスク母体が得られる。

【発明の効果】

【0024】

本発明によると、薄膜化が容易で、応力制御が可能であるとともに、加工性が高く、しかも膜の強度が高く、パターン精度の高い、電子線照射特性の優れたステンシルマスクが提供される。このステンシルマスクは、マスク母体の表面の平坦性が良好であるため、プロセスの自由度が増すと共に、加工精度が向上し、より微細なパターンのステンシルマスクが得られる。また、このステンシルマスクは、マスク母体が導電性を有するため、チャージアップしないという良好な特性を有する。

【0025】

また、本発明によると、所定量の窒素源ガスを添加した原料ガスを用いたプラズマCVD法により得られた、結晶粒径の小さい、表面平滑性が高いダイヤモンド膜によりマスク母体を形成しており、そのため、微細なパターンのステンシルマスクを高精度に得ること

10

20

30

40

50

が出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、発明を実施するための最良の形態について説明する。

【0027】

本発明の一実施形態に係るステンシルマスクは、荷電粒子線が透過する透過孔パターンを有するマスク母体が、X線回折により得られる結晶面（ミラー指数）が（220）と（111）とに対応するピークの強度比、すなわち（220）/（111）が、0.4以下であるダイヤモンド膜からなることを特徴とする。

【0028】

また、前記ダイヤモンド膜には、膜中に少なくとも窒素を含むことを特徴とする。

【0029】

このように、（220）/（111）が、0.4以下で、さらには窒素を含むダイヤモンド膜は、表面の平坦度が50nm未満と、非常に平坦性が優れているとともに、導電性を有している。このようなダイヤモンド膜をマスク母体として含むステンシルマスクは、表面の平坦性が良好であるため、プロセスの自由度が増すと共に加工精度が向上し、より微細なパターンを得ることが可能となる。また、マスク母体が導電性を有するため、別途導電膜をつけるか又は表面処理をする必要がなく、ダイヤモンド膜のみの簡便な構造で、チャージアップしない良好な特性を有するステンシルマスクを実現することが出来る。

【0030】

なお、（220）/（111）が、0.4より大きい場合、ダイヤモンド膜の表面の平坦性に劣り、上記特性を有するステンシルマスクを実現することが出来ない。

【0031】

以下、上述した、本発明の一実施形態に係るステンシルマスクの製造方法について、図1を参照して説明する。

【0032】

まず、図1(a)に示すように、基板1上に、炭化水素、水素、及び窒素源ガスを含む原料ガスを用い、かつ、炭化水素に対する窒素源ガスの流量比が0.06以上であるCVD法によりダイヤモンド膜2を形成する。

【0033】

プラズマCVD法の代わりに熱CVD法等を用いることも出来る。

【0034】

炭化水素としては、メタン、エチレン、アセチレン等を、窒素源ガスとしては、窒素、アンモニア等を用いることが出来る。

【0035】

成膜されたダイヤモンド膜2は、上述したように、X線回折により得られる結晶面（ミラー指数）が（220）と（111）とに対応するピークの強度比、すなわち（220）/（111）が、0.4以下である。このようなダイヤモンド膜2は、CVD法において、炭化水素、水素、及び窒素源ガスを含む原料ガスを用い、かつ、炭化水素に対する窒素源ガスの流量比が0.06以上である原料ガスを用いることにより得ることが出来る。

【0036】

このように、CVDにおける原料ガスに所定量の窒素源ガスを添加することで、反応系中のCNおよびC2（ダイマー）が増加し、それらの発生密度が増加することによって、結果的に結晶粒径が小さくなり、表面平滑性が高いダイヤモンド膜が得られる。

【0037】

次いで、図1(b)に示すように、ダイヤモンド膜上に無機レジスト膜3を形成する。無機レジストとしては、金属、シリコン、又はそれらの化合物が挙げられ、その具体例としては、窒化シリコン、窒化クロム等を挙げることが出来る。

【0038】

次に、図1(c)に示すように、基板1の裏面を加工して、開口を有するステンシルマ

10

20

30

40

50

スク用基板を形成する。この基板 1 の裏面の加工は、フォトリソグラフィーと R I E を用いて行うことが出来る。例えば、フォトリソグラフィーにより、基板 1 の除去すべき部分を除く面にエッチングマスクを形成し、これをマスクとして基板 1 を、例えば R I E によりエッチングすることにより、開口を有するステンスルマスク用基板 4 を得ることが出来る。

【 0 0 3 9 】

その後、無機レジスト層 3 上に、有機レジスト層を形成した後、リソグラフィーによりパターンニングし、図 1 (d) に示すように、有機レジストパターン 5 を形成する。引き続き、この有機レジストパターン 5 をエッチングマスクとして用いて、無機レジスト層 3 をエッチングして、無機レジストパターン 6 を形成する。無機レジスト層 3 のエッチングには、例えば、反応性イオンエッチング (R I E) を用いることが出来る。

10

【 0 0 4 0 】

その後、有機レジストパターン 5 を除去した後、図 1 (e) に示すように、無機レジストパターン 6 をエッチングマスクとして用いて、酸素系ガスからなるエッチングガスによるドライエッチングによって、ダイヤモンド膜 2 をエッチングし、ダイヤモンドマスク母体 7 を形成する。酸素系ガスとしては、酸素 (O_2)、オゾン (O_3)、亜酸化窒素 (N_2O) を用いることが出来る。最後に、エッチングにより無機レジストパターン 6 を除去して、図 1 (e) に示すようなステンスルマスクが得られる。

【 0 0 4 1 】

以上説明した方法により得られたステンスルマスクは、炭化水素、水素、及び窒素源ガスを含む原料ガスを用い、かつ、炭化水素に対する窒素源ガスの流量比が 0 . 0 6 以上である原料ガスを用いたプラズマ C V D 法により成膜された、平坦性が良好で導電性を有するダイヤモンド膜をマスク母体としているため、微細なパターンで精度よく形成可能であり、またチャージアップしない良好な特性を有する。

20

【 0 0 4 2 】

以下、本発明の実施例を示し、本発明についてより具体的に説明する。

【 0 0 4 3 】

実施例

図 1 (a) ~ (e) を参照して、本発明の一実施例に係るステンスルマスクの製造工程について説明する。

30

【 0 0 4 4 】

図 1 (a) に示すように、厚み 5 2 5 μm の単結晶シリコン基板 1 上に、マイクロ波プラズマ C V D 装置を用いて、ダイヤモンド膜 2 を成膜した。

【 0 0 4 5 】

マイクロ波プラズマ C V D の条件は次の通りである。

原料ガス：メタン (5 0 s c c m)、水素 (4 4 5 s c c m)、
窒素 (5 s c c m)

基板温度：8 2 0

反応圧力：8 0 T o r r

M W パワー：2 . 5 k W

膜厚 : 1 μm 。

40

【 0 0 4 6 】

以上のように作製されたダイヤモンド膜 2 を薄膜 X 線回折により評価したところ、結晶面 (ミラー指数) が (2 2 0) と (1 1 1) とに対応するピークの強度比、すなわち (2 2 0) / (1 1 1) が、0 . 2 5 であった。また、A F M により R m s を計測したところ 1 8 n m であった。

【 0 0 4 7 】

また、電子線エネルギー損失分光法 (E E L S) により、 sp^3 (ダイヤモンド結合) の存在を確認することができた。更に、膜の電気伝導性を測定した結果、数の抵抗率が得られた。

50

【0048】

次いで、図1(b)に示すように、無機レジストとして、窒化シリコン膜3を高周波プラズマCVD装置を用いて成膜した。成膜条件は次の通りである。

原料ガス：シラン(5sccm)、アンモニア(20sccm)、
水素(250sccm)

反応圧力：1Torr

高周波パワー：180W

基板温度：150

膜厚：500nm。

【0049】

その後、図1(c)に示すように、フォトリソグラフィとRIEにより基板を加工し、ステンスルマスク用基板を形成した。ここで、エッチングガスとして四フッ化炭素を用いた。

【0050】

次に、無機レジストとなる窒化シリコン膜3上に、電子線レジスト(図示せず)を0.5 μ mの厚さに塗布した。電子線レジストとしては、ZEP(商品名、日本ゼオン社製)を用いた。その後、この電子線レジストに電子線描画機を用いて電子線をパターン状に描画露光し、その後専用の現像液であるZED-N50(商品名、日本ゼオン社製)を用いて現像をおこない、図1(d)に示すように、有機レジストパターン5を形成した。

【0051】

そして、上記有機レジストパターン5をマスクとして用いて、反応性イオンエッチング(RIE)装置を用いて、窒化シリコン膜3をパターニングし、窒化シリコン膜の無機レジストパターン6を形成した。RIE条件は、下記のとおり。

エッチングガス：C₂F₆(35sccm)

反応圧力：30mTorr

高周波パワー：300W。

【0052】

続いて、図1(e)に示すように、RIEにより、上記窒化シリコン膜の無機レジストパターン6をマスクとして、ダイヤモンド膜2をエッチングし、マスク母体7を形成した。RIE条件は下記の通りである。

エッチングガス：O₂(100sccm)

反応圧力：30mTorr

高周波パワー：300W。

【0053】

最後に、フッ酸を用いて室温にて窒化シリコン膜の無機レジストパターン6をエッチング剥離し、図1(e)に示すようなステンスルマスクを完成した。

【0054】

以上のようにして製造した本実施例に係るステンスルマスクは、微細なパターンで精度よく形成されており、チャージアップしない良好な特性を有していた。

【0055】

以上の実施例では、基板としてシリコン単結晶基板、無機レジストとして窒化シリコンを用いた例について説明したが、本発明はこれに限らず、基板として石英、無機レジストとして窒化クロム等を用いることも可能である。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明のステンスルマスクは、各種半導体装置の製造プロセスに広範に利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】本発明の一実施形態に係るステンスルマスクの製造方法を工程順に示す断面図で

10

20

30

40

50

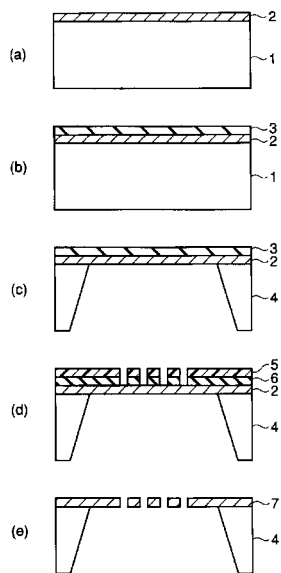
ある。

【符号の説明】

【0058】

1 ...基板、2 ...ダイヤモンド膜、3 ...無機レジスト層、4 ...ステンシルマスク用基板、
5 ...有機レジストパターン、6 ...無機レジストパターン、7 ...マスク母体。

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 蒲生 秀典
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 福上 典仁
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 田村 章
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

審査官 秋田 将行

- (56)参考文献 特開平04-266020(JP,A)
特開平04-282890(JP,A)
特開平11-135423(JP,A)
特開2001-226194(JP,A)
特開2005-039082(JP,A)
L. Schafer, A. Bluhm C.-P. Klages, B. Lochel, L.-M. Buchmann and H.-L. Huber, Diamond membranes with controlled stress for submicron lithography, Diamond and Related Materials, 1993年 5月15日, Vol.2, Issue 8, pp.1191-1196
S. D. Berger and J. M. Gibson, New approach to projection electron lithography with demonstrated 0.1 μm linewidth, Applied Physics Letters, 1990年 7月 9日, Vol.57, Issue 2, pp.153-155

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/027
G03F 1/16