

公告本

發明專利說明書

100年12月9日修正替換項

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97102388

※申請日期：97年01月22日

※IPC分類：

一、發明名稱：

(中) 使用於EUV微影術之反射型光罩基底
(英)

H01L 21/027 (2006.01)

G03F 1/16 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 旭硝子股份有限公司

(英) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED

代表人：(中) 1. 門松正宏

(英) 1. KADOMATSU, MASAHIRO

地址：(中) 日本國東京都千代田區丸之內一丁目5番1號

(英) 5-1, MARUNOUCHI 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO 100-8405 JAPAN

國籍：(中英) 日本

JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 林和幸

(英) HAYASHI, KAZUYUKI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 門脇一生

(英) KADOWAKI, KAZUO

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 杉山享司

(英) SUGIYAMA, TAKASHI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.日本 ; 2007/01/31 ; 2007-021092 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底

本發明係提供具有 EUV 光及圖型檢查光的波長域的反射率低，且容易控制該所望的膜組成及模厚的吸收層之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底。

其係於基板上順序形成反射 EUV 光之反射層、與吸收 EUV 光之吸收體層之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其特徵係該吸收體層含有鉭 (Ta) 及鈦 (Hf)，該吸收體層中，Hf 的含有率為 20~60at%，Ta 的含有率為 40~80at%之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1： EUV 光罩基底

11：基板

12：反射層 (多層反射層)

13：保護層

14：吸收體層

15：低反射層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於被使用於半導體製造等之使用於 EUV (Extreme Ultra Violet: 極端紫外) 微影術之反射型光罩基底 (以下, 於本說明書中, 亦稱為「EUV 光罩基底」)。

【先前技術】

先前技術, 在半導體產業中, 一直是應用使用可見光或紫外光之微影術法, 作為在 Si 基板等上形成由微細的圖型所成的積體電路上為必須的微細圖型的轉印技術。惟, 半導體裝置的微細化越來越加速, 逐漸接近先前技術的微影術法的限度, 微影術法時, 圖型的解析限度為曝光波長的 $1/2$ 程度, 即使使用液浸法據說亦為曝光波長的 $1/4$ 程度, 即使使用 ArF 雷射 (193nm) 的液浸法亦預測 45nm 程度為限度, 因此作為 45nm 以下的曝光技術, 使用比 ArF 雷射短波長的 EUV 光的曝光技術之 EUV 微影術被視為有希望的作法。本說明書中, EUV 光之意, 係指軟 X 射線區域或真空紫外線區域的波長的光線, 具體而言係指波長 10~20nm 程度, 特別是指 $13.5\text{nm} \pm 0.3\text{nm}$ 程度的光線。

因為 EUV 光係對所有物質而言皆易被吸收, 且此波長的物質的折射率接近於 1, 故無法使用如先前技術使用可見光或紫外光的微影術的折射光學系, 因此, EUV 光微影術, 係使用反射光學系, 亦即反射型光罩與反射鏡。

光罩基底係被使用於光罩製造用之圖型前的層合物,

EUUV 光罩基底時，具有玻璃等的基板上依序形成反射 EUUV 光之反射層、與吸收 EUUV 光的吸收體層的結構。作為反射層，通常使用藉由交互地層合高折射層與低折射層，對層表面照射 EUUV 光時的光線反射率被提高的多層反射膜。吸收體層中，使用對於 EUUV 光的吸收係數高的材料，具體而言，例如使用以 Cr 或 Ta 作為主成份的材料。

專利文獻 1 中，硼化鉭合金的氮化物 (TaBN)、硼化鉭合金的氧化物 (TaBO)、及硼化鉭合金的氧氮化物 (TaBNO)，因為對於 EUUV 光的吸收係數高以外，再加上圖型檢查光的波長域 (190nm~260nm) 的深紫外光的反射率低，故被認為作為吸收體層較佳。

此外，專利文獻 1、2 中，為了使吸收體層表面成為平滑性優異的面，吸收體層的結晶狀態為非晶形較佳，為了使 TaBN 膜、TaBO 膜及 TaBNO 膜的結晶狀態成為非晶形，認為使此等膜中之 B 的含有率為 5~25at% 較佳。

專利文獻 1：特開 2004-6798 號公報

專利文獻 2：特開 2004-6799 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

惟，使吸收體層為 TaBO 膜或 TaBNO 膜時，膜的 O 的含有率增加，因為該吸收體層的絕緣性增加，而對該吸收體層進行電子線描繪時引起電荷殘留而較不佳。

另一方面，使吸收體層為 TaBN 膜時，幾乎無在該吸

收體層進行電子線描繪時發生電荷殘留之虞。

使吸收體層為 TaBN 膜時，大部份是使用易發生缺點的方法的磁控管濺鍍法等進行成膜，此時，例如可使用 Ta 標靶及 B 標靶，於氮氣環境中藉由同時使標靶放電而形成 TaBN 膜，此外，亦可使用 TaB 的化合物標靶，藉由使該化合物標靶在氮氣環境中放電而形成 TaBN 膜。

惟，例如使用 Ta 標靶及 B 標靶之手法時，B 標靶因為是電阻值高且為輕元素，故與 Ta 標靶比較，成膜速度大部份是 1/10 以下，因此，如專利文獻 1 所記載，為了添加使膜的結晶狀態為非晶形所必要的 B 的含有率（5at% 以上），必須降低 Ta 標靶的成膜速度，但因為生產效率明顯地降低而較不佳。

另一方面，使用 TaB 化合物標靶之手法中，例如使用含有 20at% 的 B、80at% 的 Ta 之化合物標靶時，實際上膜中所添加的 B 的最大含有率為 6at% 的程度，而要將膜的 B 的含有率控制在 5at% 以上很難。而且添加 N，則膜的 B 的含有率變成 4at% 以下，無法使膜的結晶狀態成為非晶形。

為了解決此問題，藉由更增加 TaB 化合物標靶中的 B 的含有量（例如含有 50at% 的 B、50at% 的 Ta），期待膜的 B 的含有率的增加，但隨著 TaB 標靶中 B 的含有量增加，因為標靶的密度降低，而加工性變差。而且，TaB 標靶的電阻值變大、放電變不安定的同時，成膜速度變慢，因為放電變不穩定，會有膜的組成或膜厚產生偏差，依情

況的不同亦有不能成膜的疑慮。

本發明爲了解決上述的先前技術的問題點，目的在於提供作爲 EUV 光罩基底的特性優異，特別是 EUV 光及圖型檢查光的波長域的反射率低，且具有容易控制在該所望的膜組成及膜厚的吸收體層之 EUV 光罩基底。

[用以解決課題之手段]

本發明者等人，爲了解決上述課題而精心檢討的結果，發現藉由使吸收體層成爲含有 Ta 及 Hf 之膜（TaHf 膜），可得到膜的結晶狀態成爲非晶形，且蝕刻特性及光學特性優異的吸收層。而且，此使 TaHf 膜作爲吸收體層時，不會導致成膜速度的降低，且可安定地製造。

本發明基於上述見解而完成之發明，提供一種使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底（以下，亦稱爲「本發明的 EUV 光罩基底」），其係於基板上順序形成反射 EUV 光之反射層、與吸收 EUV 光之吸收體層之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其特徵係該吸收體層含有鉭（Ta）及鉛（Hf），該吸收體層中，Hf 的含有率爲 20~60at%，Ta 的含有率爲 40~80at%。

本發明的 EUV 光罩基底中，該吸收層係氮（N）的含有率爲 35at% 以下較佳。

本發明的 EUV 光罩基底中，該吸收體層中，Ta 與 Hf 的組成比爲 Ta：Hf=7：3~4：6 較佳。

本發明的 EUV 光罩基底中，該吸收體層係 B、Si 及

Ge 的合計含有率為 5at%以下較佳。

本發明的 EUV 光罩基底中，該吸收體層含有 0.1~1.0at%的 Zr 較佳。

本發明的 EUV 光罩基底中，該吸收體層的結晶狀態為非晶形較佳。

此外，本發明的 EUV 光罩基底中，該吸收體層表面的表面粗度 (rms) 為 0.5nm 以下較佳。

本發明的 EUV 光罩基底中，其中該吸收體層的膜厚為 50~200nm 較佳。

此外，本發明的 EUV 光罩基底中，其係該反射層與該吸收體層之間具有保護層，而且該保護層為 Ru 或 Ru 化合物較佳。

本發明的 EUV 光罩基底，其係該吸收體層上形成對於光罩圖型的檢查所使用的檢查光為低反射之低反射層，該低反射層含有鉭 (Ta)、鈦 (Hf) 及氧 (O)，該低反射層中，Ta 及 Hf 的合計含有率為 30~80at%，Ta 與 Hf 的組成比為 Ta : Hf=8 : 2~4 : 6，O 的含有率為 20~70at%較佳。

該低反射層中，Ta 與 Hf 的組成比為 Ta : Hf=7 : 3~4 : 6 較佳。

本發明的 EUV 光罩基底，其係該吸收體層上形成對於光罩圖型的檢查所使用的檢查光為低反射之低反射層，該低反射層含有鉭 (Ta)、鈦 (Hf)、氧 (O) 及氮 (N)，該低反射層中，Ta 及 Hf 的合計含有率為 30~80at%，

Ta 與 Hf 的組成比為 $Ta : Hf = 8 : 2 \sim 4 : 6$ ，N 及 O 的合計含有率為 20~70at%，N 與 O 的組成比為 $N : O = 9 : 1 \sim 1 : 9$ 較佳。

該低反射層中，Ta 與 Hf 的組成比為 $Ta : Hf = 7 : 3 \sim 4 : 6$ 較佳。

於吸收體層上形成低反射層時，該低反射層含有 0.1~1.0at% 的 Zr 較佳。

此外，於吸收體層上形成低反射層時，該低反射層表面的表面粗度 (rms) 為 0.5nm 以下較佳。

此外，於吸收體層上形成低反射層時，該低反射層的膜厚為 5~30nm 較佳。

此外，本發明的 EUV 光罩基底，係該反射層與該吸收體層之間，形成有在對該吸收體層形成圖型時用於保護該反射層之保護層，相對於對形成於吸收體層上之圖型進行檢查時所使用之光的波長之該保護層表面的反射光、與該低反射層表面的反射光之對比為 30% 以上較佳。

在反射層與該吸收體層之間形成保護層時，該保護層係以選自 Ru、Ru 化合物、 SiO_2 及 CrN 所成之群的任一種所形成較佳。

在吸收體層上形成低反射層時，相對於對形成於該吸收體層上之圖型進行檢查時所使用的光的波長之該低反射層表面的反射率為 15% 以下較佳。

本發明的 EUV 光罩基底，該吸收體層係藉由使用 TaHf 化合物標靶之濺鍍法形成較佳。

該吸收層體，係藉由於含氮原子的氣體（例如 N_2 、 NO 等）實質上不存在的環境，具體而言，含氮原子的氣體的合計分壓為 $1 \times 10^{-4} Pa$ 以下的環境中，進行使用 TaHf 化合物標靶之濺鍍法而形成較佳。

其中，該 TaHf 化合物標靶的組成，為 Ta=30~70at%、Hf=70~30at%較佳。

此外，該 TaHf 化合物標靶，亦可含有 0.1~5.0at%的 Zr。

吸收層上形成含有鉭（Ta）、鈦（Hf）及氧（O）之低反射層時，低反射層係藉由在含氧的氣體環境中進行使用 TaHf 化合物標靶的濺鍍法而被形成較佳。

此外，吸收層上形成含有鉭（Ta）、鈦（Hf）、氧（O）及氮（N）之低反射層時，該低反射層係藉由在含氮及氧的氣體環境中進行使用 TaHf 化合物標靶的濺鍍法而被形成較佳。

其中，該 TaHf 化合物標靶的組成，為 Ta=30~70at%、Hf=70~30at%較佳。

此外，該 TaHf 化合物標靶，亦可含有 0.1~5.0at%的 Zr。

[發明之效果]

本發明的 EUV 光罩基底，因為吸收層含有電阻低的 Hf，故如吸收體層含有電阻率高、絕緣性的 B 時，不會發生吸收體層成膜時成膜速度降低，或成膜時放電變不安定

的情況。此結果，不會有發生形成吸收體層時膜組成或膜厚產生偏差，而且變得無法成膜等問題的疑慮。

本發明的 EUV 光罩基底，因為吸收體層的結晶狀態為非晶形，故吸收體表面具有優異的平滑性，此結果，不會加大形成於吸收體層的圖型的邊緣粗糙程度，圖型尺寸精度不會惡化。

此外，吸收體層，具有 EUV 光的光線反射率、及圖型檢查光的波長域的光線反射率低等，作為 EUV 光罩基底所具有的優異特性。

此外，含有 Ta 及 Hf 的吸收體層，因為與 TaBN 膜比較下具有高的蝕刻速度，故期待於蝕刻時的降低光阻的損壞的效果。

此外，因為光阻的損壞降低，故期待光阻的薄膜化。

而且，吸收體層的氮的含有率為 35at% 以下，則吸收體層的結晶狀態易變成非晶形，可壓低圖型檢查光的波長域的光線反射率，可提高蝕刻速度，及可抑制電阻率等方面更優異。

本發明的 EUV 光罩基底中，藉由在吸收體層上形成低反射層，可更壓低圖型檢查光的波長域的光線反射率，在該光罩基底上形成圖型後被實施的圖型檢查時的對比優良；而且，因為該低反射層的結晶結構為非晶形，故吸收體表面的平滑性優異。此結果，被形成於吸收體層的圖型的邊緣粗糙程度不會變大，圖型的尺寸精密度不會惡化。

本發明的 EUV 光罩基底中，藉由濺鍍法形成吸收體

層及低反射層時，具有特定的組成之 TaHf 化合物標靶，可避開放電的不安定化或膜的組成或膜厚的偏差。

[實施發明之最佳形態]

以下，參考圖面說明本發明的 EUV 光罩基底。

圖 1 係表示本發明的 EUV 光罩基底的 1 實施形態之概略截面圖。圖 1 所表示的光罩基底 1，係於基板 11 上順序形成反射 EUV 光之反射層 12、與吸收 EUV 光之吸收體層 14 而形成；反射層 12 與吸收體層 14 之間，形成有在對該吸收體層 14 形成圖型時用於保護該反射層 12 之保護層 13；吸收體層 14 上形成對於光罩圖型的檢查所使用的檢查光為低反射之低反射層 15。惟，本發明的 EUV 光罩基底 1 中，圖 1 所表示的構成中，僅基板 11、反射層 12 及吸收體層 14 為必須構成要素，而保護層 13 及低反射層 15 為任意的構成要素。

以下，說明關於光罩基底 1 的各構成要素。

基板 11 係被要求符合作為 EUV 光罩基底的基板所應具有的特性，因此，基板 11 係低熱膨脹係數（具體而言，於 20°C 中熱膨脹係數為 $0 \pm 0.05 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 較佳，特別佳為具有 $0 \pm 0.03 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ），平滑性、平坦度、及對光罩基底或圖型形成後的光罩的洗淨等所使用的洗淨液的耐性優異者較佳。作為基板 11，具體而言，使用具有低熱膨脹係數的玻璃，例如 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系玻璃等，但並不限定於此，亦可使用 β 石英固溶物的結晶化玻璃或石英玻璃或矽或金屬

等基板。

基板 11，具有表面粗度 (rms) 0.15nm 以下的平滑的表面與 100nm 以下的平坦度這一點，因為圖型形成後的光罩中可得到高反射率及轉印精度而較佳。

基板 11 的大小或厚度等依光罩的設計值等而適當地決定，之後所示的實施例則使用外形 6 英寸 (152mm) 見方，且厚度為 0.25 英寸 (6.3mm) 的 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系玻璃。

基板 11 的形成反射層 12 側的表面上不存在缺點較佳，惟，即使存在時，使其不會因為凹狀缺點及 / 或凸狀缺點而產生相位缺點的狀態下，凹狀缺點的深度及凸狀缺點的高度為 2nm 以下，且此等凹狀缺點及凸狀缺點的半寬值為 60nm 以下較佳。

反射層 12 只要是具有作為 EUV 光罩基底的反射層所望的特性者，並沒有特別的限制，其中，反射層 12 特別被要求的特性，係高 EUV 光線反射率，具體而言，將 EUV 光的波長區域的光線以入射角 6 度照射反射層 12 表面時，波長 13.5nm 附近的光線反射率的最大值為 60% 以上較佳，65% 以上更佳。此外，即使在反射層 12 之上設置保護層 13 或低反射層 15 時，波長 13.5nm 附近的光線反射率的最大值為 60% 以上較佳，65% 以上更佳。

反射層 12 因為可達成高 EUV 光線反射率，故通常高折射率層與低折射率層交互地複數層合的多層反射膜作為反射膜 12 使用，構成反射層 12 的多層反射膜，高折射率層中，Mo 被廣泛地使用，低折射率層中，Si 被廣泛地使

用。亦即，Mo/Si 多層反射膜最普遍，惟，多層反射膜並不限定於此，Ru/Si 多層反射膜、Mo/Be 多層反射膜、Mo 化合物/Si 化合物多層反射膜、Si/Mo/Ru 多層反射膜、Si/Mo/Ru/Mo 多層反射膜、Si/Ru/Mo/Ru 多層反射膜亦可使用。

構成用於形成反射層 12 的多層反射層膜之各層的膜厚及層的重複單元數，可依所使用的膜材料及反射層所要求的 EUV 光線反射率而適當地選擇。以 Mo/Si 反射膜為例子，要成為 EUV 光線反射率的最大值為 60% 以上的反射層 12，則多層反射膜可層合膜厚 $2.3 \pm 0.1 \text{ nm}$ 的 Mo 層、與膜厚 $4.5 \pm 0.1 \text{ nm}$ 的 Si 層而使重複單元達到 30~60。

再者，構成用於形成反射層 12 的多層反射膜之各層，係使用磁控管濺鍍法、離子束濺鍍法等習知的成膜方法使其達到所望的厚度進行成膜即可。例如使用離子束濺鍍法形成 Si/Mo 多層反射膜時，使用 Si 標靶作為標靶，使用 Ar 氣體（氣壓 $1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa} \sim 2.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ）作為濺鍍氣體，以離子加速電壓 300~1500V、成膜速度 0.03~0.30nm/sec 成膜 Si 膜使其達到厚度 4.5nm，接著，使用 Mo 標靶作為標靶，使用 Ar 氣體（氣壓 $1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa} \sim 2.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ）作為濺鍍氣體，以離子加速電壓 300~1500V、成膜速度 0.03~0.30nm/sec 成膜 Mo 膜使其達到厚度 2.3nm。以此作為 1 周期，藉由使 Si 膜及 Mo 膜進行 40~50 周期層合，使 Si/Mo 多層反射膜成膜。

為了防止反射層 12 表面被氧化，用於形成反射層 12

的多層反射膜的最上層作為不易被氧化的材料之層較佳。不易氧化的材料的層係作為反射層 12 的覆蓋層的機能，作為覆蓋層的機能之不易被氧化的材料的層的具體例子，可列舉 Si 層。用於形成反射層 12 的多層反射膜為 Si/Mo 膜時，藉由使最上層為 Si 層，可使該最上層作為覆蓋層的機能，此時覆蓋層的膜厚，為 $11\pm 2\text{nm}$ 較佳。

保護層 13，藉由蝕刻製程，通常是藉由乾蝕刻製程在吸收層 14 上進行圖型形成時，保護反射層 12 為目的而設置，使反射層 12 不會受到蝕刻製程的損壞。所以作為保護層 13 的材質，係選擇不易受到吸收體層 14 的蝕刻製程的影響，亦即此蝕刻速度比吸收體層 14 慢，而且不易受到此蝕刻製程所造成的損壞之物質，作為符合此條件的物質，列舉例如 Cr、Al、Ta 或此等的氮化物，Ru 或 Ru 化合物（RuB、RuSi 等），或 SiO_2 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 或此等的混合物，此等中，又以 Ru 或 Ru 化合物（RuB、RuSi 等），CrN 或 SiO_2 較佳，以 Ru 或 Ru（RuB、RuSi 等）為特別佳。

保護層 13 的厚度為 $1\sim 60\text{nm}$ 較佳。

保護層 13，係使用磁控管濺鍍法、離子束濺鍍法等習知的成膜方法使進行成膜。例如使用磁控管濺鍍法使 Ru 膜進行成膜時，使用 Ru 標靶作為標靶，使用 Ar 氣體（氣壓 $1.0\times 10^{-1}\text{Pa}\sim 10\times 10^{-1}\text{Pa}$ ）作為濺鍍氣體，以投入電力 $30\text{W}\sim 500\text{W}$ 、成膜速度 $5\sim 50\text{nm}/\text{min}$ 進行成膜使其達到厚度 $2\sim 5\text{nm}$ 較佳。

對於吸收體層 14 特別要求的特性，係 EUV 光線反射率極低。具體而言，EUV 光的波長區域的光線照射在吸收體層 14 表面時，波長 13.5nm 附近的最大光線反射率為 0.5% 以下較佳，0.1% 以下更佳。

爲了達成上述的特性，用 EUV 光的吸收係數高的材料構成較佳。

本發明的 EUV 光罩基底 1 的吸收體層 14，藉由以下述的特定比率含有鉭 (Ta) 及鈦 (Hf) 而達成上述的特性。

吸收體層 14 的 Hf 的含有率爲 20~60at%，吸收體層 14 的 Hf 的含有率爲低於 20at%，則吸收體層 14 的結晶狀態不易變成非晶形，吸收體層 14 的 Hf 的含有率爲超過 60at%，則吸收體層的蝕刻特性惡化，要符合被要求的蝕刻選擇率變難。

本發明的 EUV 光罩基底，藉由吸收體層 14 的 Hf 的含有率爲上述範圍，吸收體層的結晶狀態易變成非晶形，吸收體表面具有優異的平滑性。此外，吸收體層 14 具有 EUV 的光線反射率、及圖型檢查光的波長域的光線反射率低等之作爲 EUV 光罩基底應有的優異特性。

吸收體層 14 的 Hf 的含有率爲 30~50at% 較佳，爲 30~45at% 更佳。

再者，專利文獻 1 中，雖然在以用含有極端紫外線區域的短波長域的曝光光的吸收體所構成的吸收體層作爲下層，以光罩圖型的檢查所使用的檢查光的吸收體所構成的

低反射層作為上層之二層結構的吸收體中，列舉 Hf 作為上層及下層所含有的金屬元素的其中一例，但完全未記載含有 Ta 及 Hf 的構成，此外，專利文獻 1 中，記載著吸收體層為 TaBN 膜、TaBO 膜及 TaBNO 膜時，結晶狀態成為非晶形，但完全未記載若是含有 Hf 的構成時，結晶狀態變成非晶形。

再者，藉由混合 B 或 Si 等的元素可使金屬結晶非晶形化，已廣為人知，專利文獻 1 係藉由應用此使吸收體層非晶形化，而使表面平滑化。惟，同時含有 Ta 及 Hf 之 2 個金屬元素的膜為非晶化這一點，尚未為人所知，即使於專利文獻 1 中，Ta 及 Hf 亦僅是以吸收體層中可含有的許多金屬元素的其中一例被列舉出來。

依據本發明，不使用 B 或 Si 等有助於先前技術金屬結晶的非晶形化之習知的元素，可使吸收體層的結晶狀態為非晶形化。再者，作為有助於先前技術的金屬結晶的非晶形化之習知的元素，B、Si 以外可列舉 Ge，此等的元素，為有助於金屬結晶的非晶形化者，但使其被含於吸收體層中時，會產生不可避免的問題。例如，使其含有 B 時，因為成膜所使用的標靶的電阻值變大，故放電變不安定的同時，成膜速度變慢，因為放電變不安定，會發生膜的組成或膜厚產生偏差，依情況的可能會無法成膜等問題。此外，使其含有 Si 時，因為 Si 的 EUV 吸收係數小，會有使吸收體層的 EUV 光的吸收特性降低等問題。

所以，吸收體層 14 係實質上不含有此等元素較佳，

此等元素的合計含有率為 5at%以下較佳，此等的元素的合計含有率為 4at%以下更佳，3at%以下又更佳。

吸收體層 14 中，去除 Hf 的殘留部份為 Ta 較佳。所以，吸收體層 14 中之 Ta 的含有率為 40~80at%較佳，吸收體層 14 的 Ta 的含有率為 50~70at%更佳，為 55~70at%又更佳。

再者，吸收體層 14，必要時亦可含有 Ta 及 Hf 以外的元素，此時，吸收體層 14 中所含有的元素，必須符合具有作為 EUV 光線的吸收特性等的光罩基底的適性。

惟，吸收體層 14 中，不含有氮 (N) 較佳，具體而言，吸收體層 14 中的氮的含有率為 35at%以下，由吸收體層 14 的結晶狀態易成為非晶形，可降低圖型檢查光的波長域的光線反射率，可提高蝕刻速度，以及可抑制電阻率的增大觀點而言較佳。吸收體層 14 中的氮的含有率為 10at%以下更佳，5at%以下又更佳，1at%又更佳，0.5at%以下為又更佳，0.05at%以下為特別佳。

Ta 及 Hf 的合計含有率，為 45~80at%較佳，45~75at%更佳，此外，Ta 與 Hf 的組成比為 Ta : Hf = 7 : 3~4 : 6 較佳，6.5 : 3.5~4.5 : 5.5 更佳，6 : 4~5 : 5 又更佳。再者，本發明中，Ta 與 Hf 的組成比之意，係指以 Ta 與 Hf 的原子比而言的組成比。

吸收體層 14，亦可含有 0.1~1.0at%的來自成膜時所使用的濺鍍的 Zr，Zr 的含有量多於必要量以上，Zr 因為 EUV 光的吸收係數低，故會有作為吸收層的性能劣化的可

能性而較不佳。

吸收體層 14，係藉由上述的構成使其結晶狀態為非晶形較佳，本說明書中，講到「結晶狀態為非晶形」時，除了成為不具有所有結晶結構的非晶形結構者以外，亦包含微結晶結構者。吸收體層 14 若為非晶形結構的膜或微結晶結構的膜，吸收體層 14 的表面具有優異的平滑性。

本發明的 EUV 光罩基底 1，藉由使吸收體層 14 為非晶形結構的膜或微結晶結構的膜，吸收體層 14 表面的表面粗度 (rms) 為 0.5nm 以下較佳，其中，吸收體層 14 表面的表面粗度可使用原子間顯微鏡 (Atomic Force Microscope) 測量。吸收體層 14 表面的表面粗度大，則被形成於吸收體層 14 的圖型的邊緣粗造度變大，圖型的尺寸精度變差，因為隨著圖型變微細而邊緣粗糙程度的影響變顯著，故吸收體層 14 表面被要求平滑。

吸收體層 14 表面的表面粗度 (rms) 若為 0.5nm 以下，因為吸收體層 14 表面為十分平滑，故不會有因為邊緣粗糙程度的影響而圖型的尺寸精度惡化的疑慮。吸收體層 14 表面的表面粗度 (rms) 為 0.4nm 以下較佳，0.3nm 以下更佳。

再者，吸收體層 14 的結晶狀態為非晶形，亦即，為非晶形結構，或微結晶結構這點，可藉由 X 射線繞射 (XRD) 法確認。若吸收體層 14 的結晶狀態為非晶形結構，或微結晶結構，藉由 XRD 測量所得到的繞射波峰中看不到尖銳的波峰。

吸收體層 14，藉由上述的構成，於通常的氟蝕刻中，蝕刻速度變快速，與保護層 13 的蝕刻選擇率顯示出為 10 以上，本說明書中，蝕刻選擇率可使用下述式計算。

$$\text{蝕刻選擇率} \\ = (\text{吸收體層 14 的蝕刻速度}) / (\text{保護層 13 的蝕刻速度})$$

蝕刻選擇率為 10 以上較佳，11 以上更佳，12 以上又更佳。

吸收體層 14，藉由上述的構成，因為電阻率低，故電子線描繪時不會發生電荷殘留的問題，吸收體層 14 的電阻率為 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下較佳， $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下更佳， $0.001 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下又更佳。

吸收體層 14 的厚度，為 50~200nm 較佳。

上述之構成的吸收體層 14，可使用 TaHf 化合物標靶藉由實施濺鍍法，例如磁控管濺鍍法或離子束濺鍍法而形成。

其中，藉由於含氮原子的氣體（例如 N_2 、NO 等）實質上不存在的環境，具體而言，含氮原子的氣體的合計分壓為 $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下的環境中，例如在如氬（Ar）氣體環境中，使 TaHf 化合物標靶放電而形成吸收體層 14 較佳。

該 TaHf 化合物標靶，其組成為 Ta=30~70at%、Hf=70~30at%，由可得到所望的組成的吸收體層，且可避

免膜的組成或膜厚的偏差之觀點而言較佳。該 TaHf 化合物標靶，亦可含有 0.1~5.0at% 的 Zr。

再者，因為使用含有電阻率低的 Hf 之 TaHf 化合物標靶，故與使用含有電阻率高的絕緣性的 B 之 TaB 化合物標靶時不同，成膜非常安定，可輕易地進行膜組成或膜厚的控制。

用上述方法形成吸收體層 14，具體而言可用以下的成膜條件實施。

濺鍍氣體：Ar 氣體 (氣壓 $1.0 \times 10^{-1} \text{Pa} \sim 50 \times 10^{-1} \text{Pa}$ ，較佳為 $1.0 \times 10^{-1} \text{Pa} \sim 40 \times 10^{-1} \text{Pa}$ ，更佳為 $1.0 \times 10^{-1} \text{Pa} \sim 30 \times 10^{-1} \text{Pa}$)

成膜前真空度： $1.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下，較佳為 $1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 以下，更佳為 10^{-6}Pa 以下。

投入電力：30~1000W，較佳為 50~750W，更佳為 80~500W。

成膜速度：2.0~60nm/min，較佳為 3.5~45nm/min，更佳為 5~30nm/min。

低反射層 15 係以於光罩圖型的檢查所使用的檢查光中為低反射的膜所構成。製作 EUV 光罩時，於吸收體層上形成圖型後，檢查此圖型是否依照設計被形成。此光罩圖型的檢查，使用通常使用 257nm 程度的光作為檢查光之檢查機，亦即，此 257nm 程度的光的反射率的差距，具體而言，藉由吸收體層 14 因為圖型形成而被去除所露出的

面，與未因爲圖型形成而被去除所殘留的面的吸收體層 14 表面之反射率的差距而檢查。其中，前者爲反射層 12 表面或保護層 13 表面，通常爲保護層 13 表面，所以，相對於檢查光的波長之保護層 13 表面與吸收體層 14 表面的反射率的差距小，則檢查時的對比變差，無法出現正確的檢查。

上述構成的吸收體層 14，EUV 光線反射率極低，具有作爲 EUV 光罩基底 1 的吸收層應具有的優異特性，但關於檢查光的波長所見到的情況，光線反射率未必是夠低。此結果，檢查光的波長之吸收體層 14 表面的反射率與保護層 13 表面的反射率的差距變小，可能無法充分地得到檢查時的對比，檢查時的對比無法被充分地得到，則光罩檢查中無法充分地判別圖型的缺陷，變得無法進行正確的缺陷檢查。

本發明的 EUV 光罩基底 1，藉由於吸收體層 14 上形成檢查光中的低反射層 15，而檢查時的對比變優良，換一種說法，即檢查光的波長的光線反射率變極低，具體而言，對低反射層 15 表面照射檢查光的波長區域的光線時，該檢查光的波長的最大光線反射率爲 15%以下較佳，10%以下爲更佳，5%以下又更佳。

低反射層 15 中之檢查光的波長的光線反射率若爲 15%以下，則該檢查時的對比爲優異，具體而言，保護層 13 表面中檢查光的波長的反射光、與低反射層 15 表面中之檢查光的波長的反射光之對比，變爲 30%以上。

本說明書中，對比可使用下述式（1）計算得到。

$$\text{對比}(\%) = (R_2 - R_1) / (R_2 + R_1) \times 100 \quad (1)$$

其中，檢查光的波長中之 R_2 為於保護層 13 表面的反射率， R_1 為於低反射層 15 表面的反射率，再者，上述 R_1 及 R_2 係如圖 2 所示，以圖 1 所示的 EUV 光罩基底 1 的吸收體層 14（及低反射層 15）中形成圖型的狀態進行測量，上述 R_2 係圖 2 中，藉由圖型形成而使吸收體層 14 及低反射層 15 被去除，於露出於外部的反射層 12 表面或保護層 13 表面所測量的值， R_1 係圖 2 中，於藉由圖型形成而未被去除所殘留的低反射層 15 表面所測量的值。

本發明中，上述式所表示的對比為 45% 以上較佳，60% 以上更佳，80% 以上為特別佳。

低反射層 15 因為達成上述特性，檢查光的波長的折射率以低於吸收體層 14 的材料構成，其結晶狀態為非晶形較佳。

本發明的 EUV 光罩基底 1 的低反射層 15，藉由以下的比率含有 Ta、Hf 及氧（O）而達成上述特性。

低反射層 15，Ta 及 Hf 的合計含有率為 30~80at%，Ta 與 Hf 的組成比為 8：2~4：6 較佳，Ta 及 Hf 的合計含有率低於 30at%，則會有低反射層 15 的導電性降低，於低反射層 15 上進行電子線描繪時可能發生電荷殘留的問題。Ta 及 Hf 的合計含有率超過 80at%，則無法充分地降

低圖型檢查光的光線反射率，此外，Hf 低於上述組成比時，低反射層 15 的結晶狀態不易變成非晶形，低反射層 15 的 Hf 高於上述組成比時，低反射層的蝕刻特性惡化，有可能無法符合所要求的蝕刻選擇率。

低反射層 15 中，O 的含有率為 20~70at%較佳，O 的含有率為低於 20at%時，可能無法充分地降低圖型檢查光的波長域的光線反射率，O 的含有率為高於 70at%時，可能發生低反射層 15 的耐酸性降低，低反射層 15 的絕緣性增加，於低反射層 15 上進行電子線描繪時引起電荷殘留等問題。

Ta 及 Hf 的合計含有率為 35~80at%較佳，為 35~75at%更佳，此外，Ta 與 Hf 的組成比為 Ta : Hf=7 : 3~4 : 6 較佳，為 6.5 : 3.5~4.5 : 5.5 更佳，為 6 : 4~5 : 5 又更佳。O 的含有率為 20~65at%較佳，為 25~65at%更佳。

再者，低反射層 15 必要時亦可含有 Ta、Hf 及 O 以外的元素，此時，低反射層 15 中所含有的元素，必須符合具有作為 EUV 光線的吸收特性等的光罩基底的適性。

作為低反射層 15 中可含有的元素的其中一例，可列舉氮 (N)，認為藉由低反射層 15 含有 N，低反射層 15 表面的平滑性提高。

低反射層 15 含有 N 時，低反射層 15 的 Ta 及 Hf 的合計含有率為 30~80at%，Ta 與 Hf 的組成比為 Ta : Hf=8 : 2~4 : 6，N 及 O 的合計含有率為 20~70at%，N 與 O 的組

101年6月13日修正頁(初)

成比為 9 : 1~1 : 9 較佳。再者，本發明中，N 及 O 的組成比之意，係指 N 及 O 的原子比而言的組成比。Ta 及 Hf 的合計含有率低於 30at%，則會有低反射層 15 的導電性降低，於低反射層 15 上進行電子線描繪時可能發生電荷殘留的問題。Ta 及 Hf 的合計含有率超過 80at%，則無法充分地降低圖型檢查光的光線反射率，此外，低反射層 15 的 Hf 低於上述組成比時，低反射層 15 的結晶狀態不易變成非晶形，低反射層 15 的 Hf 高於上述組成比時，低反射層的蝕刻特性惡化，有可能無法符合所要求的蝕刻選擇率。此外，N 及 O 的含有率為低於 20at%時，可能無法充分地降低圖型檢查光的波長域的光線反射率，N 及 O 的含有率為高於 70at%時，可能發生低反射層 15 的耐酸性降低，低反射層 15 的絕緣性增加，於低反射層 15 上進行電子線描繪時引起電荷殘留等問題。

Ta 及 Hf 的合計含有率為 35~80at% 較佳，為 35~75at% 更佳，此外，Ta 與 Hf 的組成比為 Ta : Hf = 7 : 3~4 : 6 較佳，為 6.5 : 3.5~4.5 : 5.5 更佳，為 6 : 4~5 : 5 又更佳。N 及 O 的含有率為 20~65at% 較佳，為 25~65at% 更佳。

低反射層 15 藉由上述的構成，其結晶狀態為非晶形，其表面具有優異的平滑性，具體而言，低反射層 15 表面的表面粗度 (rms) 為 0.5nm 以下。

如上述，為了防止因為邊緣粗糙程度的影響所造成的圖型的尺寸精度的惡化，吸收體層 14 表面被要平滑，低

反射層 15 因為被形成於吸收體層 14，故同樣的理由，其表面亦被要求平滑。

低反射層 15 表面的表面粗度 (rms) 若為 0.5nm 以下，因為低反射層 15 表面為十分平滑，故不會有因為邊緣粗糙程度的影響而圖型的尺寸精度惡化的疑慮。低反射層 15 表面的表面粗度 (rms) 為 0.4nm 以下較佳，0.3nm 以下更佳。

再者，低反射層 15 的結晶狀態為非晶形，亦即，為非晶形結構，或微結晶結構這點，可藉由 X 射線繞射 (XRD) 法確認。若低反射層 15 的結晶狀態為非晶形結構，或微結晶結構，藉由 XRD 測量所得到的繞射波峰中看不到尖銳的波峰。

於吸收體層 14 上形成低反射層 15 時，吸收體層 14 與低反射層 15 的合計膜厚為 55~130nm 較佳，此外，低反射層 15 的膜厚大於吸收體層 14 的膜厚，則會有於吸收體層 14 的 EUV 光吸收特性降低的疑慮，故低反射層 15 的膜厚小於吸收體層的膜厚較佳。因此，低反射層 15 的厚度為 5~30nm 較佳，為 10~20nm 更佳。

上述構成的低反射層 15 可使用 TaHf 化合物標靶藉由實施濺鍍法，例如磁控管濺鍍法或離子束濺鍍法而形成。

再者，低反射層 15 不含有 N 時，亦即含有 Ta、Hf 及 O 時，藉由在惰性氣體，例如以氬氣稀釋的氧 (O₂) 氣體環境中使 TaHf 化合物標靶放電而形成低反射層 15。此外，藉由惰性氣體環境中使 TaHf 化合物標靶放電而形成含

有 Ta 及 Hf 的膜後，例如藉由使其曝露於氧氣電漿中，或照射使用氧的離子束，使所形成的膜氧化，而成爲含有 Ta、Hf 及 O 的低反射層 15 亦可。

另一方面，低反射層 15 含有 N 時，亦即，含有 Ta、Hf、O 及 N 時，藉由在惰性氣體，例如以氬氣稀釋的氧 (O_2)、氮 (N_2) 混合氣體環境中使 TaHf 化合物標靶放電而形成低反射層 15。此外，藉由在以氬氣稀釋的氮 (N_2) 氣體環境中使 TaHf 化合物標靶放電而形成含有 Ta、Hf 及 N 的膜後，例如藉由使其曝露於氧氣電漿中，或照射使用氧的離子束，使所形成的膜氧化，而成爲含有 Ta、Hf、O 及 N 的低反射層 15 亦可。

TaHf 化合物標靶，其組成爲 Ta=30~70at%、Hf=70~30at%，由可得到所望的組成的低反射層，且可避免膜的組成或膜厚的偏差之觀點而言較佳。該 TaHf 化合物標靶，亦可含有 0.1~5.0at% 的 Zr。

用上述方法於吸收體層 14 上形成低反射層 15，具體而言可用以下的成膜條件實施。

形成低反射層（不含 N）時

濺鍍氣體：Ar 與 O_2 的混合氣體（ O_2 氣體濃度 3~80vol%，較佳爲 5~60vol%，更佳爲 10~40vol%；氣壓爲 $1.0 \times 10^{-1} Pa \sim 50 \times 10^{-1} Pa$ ，較佳爲 $1.0 \times 10^{-1} Pa \sim 40 \times 10^{-1} Pa$ ，更佳爲 $1.0 \times 10^{-1} Pa \sim 30 \times 10^{-1} Pa$ ）

投入電力：30~1000W，較佳爲 50~750W，更佳爲

80~500W。

成膜速度：2.0~60nm/min，較佳為 3.5~45nm/min，更佳為 5~30nm/min。

形成低反射層（含 N）時

濺鍍氣體：Ar 與 O₂ 與 N₂ 的混合氣體（O₂ 氣體濃度 5~40vol%，N₂ 氣體濃度 5~40vol%，較佳為 O₂ 氣體濃度 6~35vol%，N₂ 氣體濃度 6~35vol%，更佳為 O₂ 氣體濃度 10~30vol%，N₂ 氣體濃度 10~30vol%；氣壓為 $1.0 \times 10^{-1} \text{Pa} \sim 50 \times 10^{-1} \text{Pa}$ ，較佳為 $1.0 \times 10^{-1} \text{Pa} \sim 40 \times 10^{-1} \text{Pa}$ ，更佳為 $1.0 \times 10^{-1} \text{Pa} \sim 30 \times 10^{-1} \text{Pa}$ ）

投入電力：30~1000W，較佳為 50~750W，更佳為 80~500W。

成膜速度：2.0~60nm/min，較佳為 3.5~45nm/min，更佳為 5~30nm/min。

再者，本發明的 EUV 光罩基底 1 中，於吸收體層 14 上形成低反射層 15 較佳的理由，是因為圖型的檢查光的波長與 EUV 光的波長不同，所以，認為使用 EUV 光（13.5nm 附近）作為圖型檢查光時，必須在吸收體層 14 上形成低反射層 15。認為檢查光的波長，會有隨著圖型尺寸變小而位移至短波長側的傾向，最後會位移至 193nm，進一步地位移至 13.5nm。檢查光的波長為 13.5nm 時，認為不需要在吸收體層 14 上形成低反射層 15。

本發明的 EUV 光罩基底 1，除了反射層 12、保護層

13、吸收體層 14 及低反射層 15 以外，亦可具有於 EUV 光罩基底的領域中具有習知的機能膜。作為如此的機能膜的具體例子，例如特表 2003-501823 號公報中所記載，為了促進基板的靜電夾盤化（electrostatic chucking），可列舉對基板的裏面側所施加的高介電性塗覆。其中，基板的裏面之意，係指在圖 1 的基板 11 中與形成反射層 12 之側相反的面。以如此的目的在基板的裏面所施加的高介電性塗覆，選擇構成材料的導電率與厚度，使薄膜電阻成為 $100 \Omega / \square$ 以下。作為高介電性塗覆的構成材料，可從習知的文獻中廣泛地選擇，例如特表 2003-501823 號公報中所記載的高介電率的塗覆，具體而言，可適合使用由矽、TiN、鉬、鉻、TaSi 所成的塗覆，高介電性塗覆的厚度可使其為例如 10~1000nm。

高介電性塗覆，可使用習知的成膜方法，例如磁控管濺鍍法、離子束濺鍍法之濺鍍法、CVD 法、真空蒸鍍法、電解電鍍而形成。

【實施方式】

以下，使用實施例進一步地說明本發明。

實施例 1

本實施例，製作如圖 1 所示的 EUV 光罩基底 1，但實施例 1 的 EUV 光罩基底 1，未在吸收體層 14 上形成低反射層 15。

使用 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系的玻璃基板（外形 6 英寸（152mm）見方、厚度為 6.3mm），作為成膜用的基板 11，此玻璃基板的熱膨脹率為 $0.2 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，楊氏率為 67GPa、泊松比為 0.17、比剛性為 $3.07 \times 10^7 \text{m}^2/\text{s}^2$ 。藉由研磨此玻璃基板，形成表面粗度（rms）為 0.15nm 以下的平滑表面與 100nm 以下的平坦度。

基板 11 的裏面側上，使用磁控管濺鍍法令厚度 100nm 的 Cr 膜進行成膜，施加薄膜電阻 $100 \Omega/\square$ 的高介電性塗覆。

藉由在為平板形狀的通常的靜電夾盤上，使用所形成的 Cr 膜固定基板 11（外形 6 英寸（152mm）見方、厚度為 6.3mm），該基板 11 的表面上使用離子束濺鍍法交互地使 Si 膜及 Mo 膜進行成膜部份重複進行 40 周期，形成合計膜厚 272nm（ $(4.5\text{nm} + 2.3\text{nm}) \times 40$ ）的 Si/Mo 多層反射膜（反射層 12）。

而且，藉由於 Si/Mo 多層反射膜（反射層 12）上，使用離子束濺鍍法使 Ru 膜（膜厚 2.5nm）進行成膜，形成保護層 13。

Si 膜、Mo 膜及 Ru 膜的成膜條件如下述。

Si 膜的成膜條件

標靶：Si 標靶（硼摻雜）

濺鍍氣體：Ar 氣體（氣壓 0.02Pa）

電壓：700V

成膜速度：0.077nm/sec

膜厚：4.5nm

Mo 膜的成膜條件

標靶：Mo 標靶

濺鍍氣體：Ar 氣體（氣壓 0.02Pa）

電壓：700V

成膜速度：0.064nm/sec

膜厚：2.3nm

Ru 膜的成膜條件

標靶：Ru 標靶

濺鍍氣體：Ar 氣體（氣壓 0.02Pa）

電壓：500V

成膜速度：0.023nm/sec

膜厚：2.5nm

接著，藉由在保護膜 13 上，使用磁控管濺鍍法形含有 Ta 及 Hf 的吸收體層 14（TaHf 膜），得到基板 11 上依序形成反射層 12、保護層 13 及吸收體層 14 的 EUV 光罩基底 1。

吸收體層 14 的成膜條件如下述。

吸收體層 14（TaHf 膜）的成膜條件

標靶：TaHf 化合物標靶（組成比：Ta 55at%、Hf

45 at%)

濺鍍氣體：Ar 氣體 (氣壓 0.3 Pa)

投入電力：150 W

成膜速度：0.29 nm/sec

膜厚：60 nm

成膜前真空度： 4×10^{-6} Pa

對依上述順序所得到的 EUV 光罩基底的吸收體層實施下述的評估 (1) ~ (4) 。

(1) 膜組成

吸收體層 14 (TaHf 膜) 的組成，使用 X 射線光電子分光裝置 (X-ray Photoelectron Spectrometer) (PERKIN ELEMER-PHI 公司製：型號 5500) 測量。吸收體層 14 (TaHf 膜) 的組成比 (at%) 為 Ta : Hf = 55 : 45 (Ta 的含有率為 55 at% ， Hf 的含有率為 45 at%) ，吸收體層中之 N 的含有率 0.05 at% 以下，吸收體層中之 Zr 的含有率為 0.3 ~ 0.7 at% 。

(2) 結晶狀態

吸收體層 14 (TaHf 膜) 的結晶狀態，用 X 射線繞射裝置 (X-ray Diffractometer) (RIGAKU 公司製) 確認。因為所得到的繞射波峰中未看到尖銳的波峰，故確認吸收體層 14 (TaHf 膜) 的結晶狀態為非晶形結構或微結晶結構。

(3) 表面粗度

吸收體層 14 (TaHf 膜) 的表面粗度，用原子間力顯微鏡 (SII 公司製，SPI-3800)，以動態推力模式 (dynamic force mode) 測量，表面粗度的測量區域為 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ ，cantilever 使用 SI-DF40 (SII 公司製)，吸收體層的表面粗度 (rms) 為 0.10nm 。

(4) 電阻值

吸收體層 14 (TaHf 膜) 的電阻值，用四探針測量器 (三菱油化公司製：LorestaAPMCP-T400) 測量的結果，為 $1.8 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 。

實施例 2

本實施例，製作於吸收體層 14 上形成含有 Ta、Hf、O 及 N 之低反射層 15 (TaHfON 膜) 的 EUV 光罩基底 1。

本實施例中，於保護層 13 上形成吸收體層 14 的順序與實施例 1 同樣作法，於吸收體層 14 上，用磁控管濺鍍法形成含有 Ta、Hf、O 及 N 之低反射層 15 (TaHfON 膜)，作為對波長 257nm 的檢查光為低反射的低反射層 15，低反射層的組成比 (at%)，使用與實施例 1 同樣方法測量的結果，為 Ta : Hf : N : O = 35 : 15 : 15 : 35。

低反射層 15 (TaHfON 膜) 的成膜條件如下述。

低反射層 15 (TaHfON 膜) 的成膜條件

標靶 : TaHf 化合物標靶 (組成比 : Ta 55at%、Hf 45at%)

濺鍍氣體 : Ar 與 N₂ 與 O₂ 的混合氣體 (Ar : 45 體積 %、N₂ : 23 體積 %、O₂ : 32 體積 % , 氣體壓力 : 0.3Pa)

投入電力 : 150W

成膜速度 : 0.13nm/sec

膜厚 : 10nm

對依上述順序所得到的 EUV 光罩基底的低反射層 15 (TaHfON 膜) 實施下述的評估 (5) 。

(5) 反射特性 (對比評估)

於實施例 1 中，在形成至保護層 13 (Ru 膜) 為止的階段，使分光光度計測量該保護膜 13 表面中之圖型檢查光 (波長 257nm) 的反射率，此外，於實施例 2 中形成低反射層 15 (TaHfON 膜) 後，測量該低反射層表面中之圖型檢查光的反射率，其結果係於保護層 13 表面的反射率為 60.0%，低反射層 15 (TaHfON 膜) 表面的反射率為 1.8%。使用此等結果與上述式 (1) 計算對比的結果為 94.1%。

關於所得到的 EUV 光罩基底 1，於低反射層 15 (TaHfON 膜) 表面上照射 EUV 光 (波長 13.5nm) 後測量 EUV 光的反射率，其結果係 EUV 光的反射率為 0.4%，確認具有優異的 EUV 吸收特性。

此外，對依上述順序所得到的 EUV 光罩基底的吸收體層（TaHf 膜）的蝕刻特性依下述順序評估。

（6）蝕刻特性

關於蝕刻特性，用下述的方法評估，取代使用依上述順序所得到的 EUV 光罩基底評估。

RF 電漿蝕刻裝置的試料（4 英寸石英基板）上，設置用下述記載的方法使 Ru 膜或 TaHf 膜各自成膜的 Si 晶片（10mm×30mm）作為試料，以此狀態被設置於試料台的 Si 晶片的 Ru 膜或 TaHf 膜用下述條件進行電漿 RF 蝕刻。

偏壓 RF：50W

蝕刻時間：120sec

驅動壓力：3Pa

蝕刻壓力：1Pa

蝕刻氣體：Cl₂/Ar

氣體流量（Cl₂/Ar）：20/80sccm

電極基板間距離：55mm

Ru 膜的成膜，係藉由磁控管濺鍍法，依下述成膜條件實施。

Ru 膜的成膜條件

標靶：Ru 標靶

濺鍍氣體：Ar 氣體（氣壓 0.3Pa）

輸出功率：150W

成膜速度：0.25nm/sec

膜厚：2.5nm

TaHf 膜，係使用磁控管濺鍍法，在 Ar 氣體環境下藉由使 TaHf 化合物標靶放電而成膜，再者，成膜係依下述成膜條件實施。

(TaHf 膜) 的成膜條件 (1)

標靶：TaHf 化合物標靶 (組成比：Ta 55at%、Hf 45at%)

濺鍍氣體：Ar 氣體 (氣壓 0.3Pa)

投入電力：150W

成膜速度：0.29nm/sec

膜厚：60nm

成膜前真空度： 4×10^{-6} Pa

(TaHf 膜) 的成膜條件 (2)

標靶：TaHf 化合物標靶 (組成比：Ta 45at%、Hf 55at%)

濺鍍氣體：Ar 氣體 (氣壓 0.3Pa)

投入電力：150W

成膜速度：0.35nm/sec

膜厚：60nm

成膜前真空度： 4×10^{-6} Pa

計算關於以上述條件成膜的 Ru 膜、及 TaHf 膜 (1)

、 (2) 的蝕刻速度，用下述式計算蝕刻選擇率。

蝕刻選擇率 = (TaHf 膜的蝕刻速度) / (Ru 膜的蝕刻速度)

TaHf 膜 (1) 、 (2) 的蝕刻選擇率如下述。

TaHf 膜 (1)

TaHf 膜的蝕刻速度：19.8 (nm/min)

Ru 膜的蝕刻速度：1.48 (nm/min)

蝕刻選擇率：13.3

TaHf 膜 (2)

TaHf 膜的蝕刻速度：19.0 (nm/min)

Ru 膜的蝕刻速度：1.48 (nm/min)

蝕刻選擇率：12.8

希望與保護層 13 的蝕刻選擇率為 10 以上，但 TaHf 膜 (1) 、 (2) 任一者皆具有充分的蝕刻選擇率，此外，TaHf 膜 (1) 、 (2) ，因為蝕刻速度比後述的比較例 1 的 TaBN 膜高，故降低蝕刻中光阻的損壞的效果令人期待，此外，藉由光阻的損壞降低，而使光阻的薄膜化令人期待。

實施例 3

本實施例，製作於吸收體層 14 上形成含有 Ta、Hf 及

O 之低反射層 15 (TaHfO 膜) 的 EUV 光罩基底 1。

本實施例中，於保護層 13 上形成吸收體層 14 的順序與實施例 1 同樣作法，於吸收體層 14 上，用磁控管濺鍍法形成含有 Ta、Hf 及 O 之低反射層 15 (TaHfO 膜)，作為對波長 257nm 的檢查光為低反射的低反射層 15，低反射層的組成比 (at%)，使用與實施例 1 同樣方法測量的結果，為 Ta : Hf : O = 40 : 20 : 40。

低反射層 15 (TaHfO 膜) 的成膜條件如下述。

低反射層 15 (TaHfO 膜) 的成膜條件

標靶 : TaHf 化合物標靶 (組成比 : Ta 55at%、Hf 45at%)

濺鍍氣體 : Ar 與 O₂ 的混合氣體 (Ar : 70vol%、O₂ : 30vol%，氣體壓力 : 0.3Pa)

投入電力 : 150W

成膜速度 : 0.43nm/sec

膜厚 : 10nm

與實施例 2 同樣的順序實施所得到低反射層 15 (TaHfO 膜) 的對比評估，其結果係於保護層 13 表面的反射率為 60.0%，低反射層 15 (TaHfO 膜) 表面的反射率為 2.6%。使用此等結果與上述式 (1) 計算對比的結果為 91.7%。

此外，測量低反射層 15 (TaHfO 膜) 表面的 EUV 光的反射率，其結果係 EUV 光的反射率為 0.4%，確認具有

優異的 EUV 吸收特性。

比較例 1

比較例 1，除了吸收體層為鉭鈷合金的氮化物（TaHfN）膜以外，其與實施例 1 同樣順序實施，TaHfN 膜係使用 TaHf 標靶（Ta：Hf=55at%：45at%）以下述的條件製作。

TaHfN 的成膜條件

標靶：TaHf 化合物標靶（Ta：Hf=55at%：45at%）

濺鍍氣體：Ar 氣體、N₂ 氣體（Ar：75 體積%、N₂：25 體積%，氣體壓力：0.3Pa）、N₂ 氣體的分壓：0.075Pa

投入電力：150W

成膜速度：0.36nm/sec

膜厚：60nm

所得到的 TaHfN 膜的組成比（at%），用與實施例 1 同樣的方法測量的結果，為 Ta：Hf：N=30：25：45。

所得到的吸收體層（TaHfN 膜）的結晶狀態用 X 射線繞射裝置確認，因為所得到的繞射波峰中看到尖銳的波峰，故確認吸收體層（TaHfN 膜）為結晶質，表面粗度（rms）為 0.6nm。

比較例 2

比較例 2，除了吸收體層為鉭鈷合金的氮化物（

TaHfN) 膜以外，其與實施例 1 同樣順序實施，TaHfN 膜係使用 TaHf 標靶 (Ta : Hf=55at% : 45at%) 以下述的條件製作。

TaHfN 的成膜條件

標靶 : TaHf 化合物標靶 (Ta : Hf=55at% : 45at%)

濺鍍氣體 : Ar 氣體、N₂ 氣體 (Ar : 37 體積%、N₂ : 63 體積%，氣體壓力 : 0.3Pa)、N₂ 氣體的分壓 : 0.19Pa

投入電力 : 150W

成膜速度 : 0.08nm/sec

膜厚 : 60nm

所得到的 TaHfN 膜的組成比 (at%)，用與實施例 1 同樣的方法測量的結果，為 Ta : Hf : N=28 : 22 : 50。

所得到的吸收體層 (TaHfN 膜) 的結晶狀態用 X 射線繞射裝置確認，因為所得到的繞射波峰中未看到尖銳的波峰，故確認吸收體層 (TaHfN 膜) 為非結形結構或微結晶結構，此外，表面粗度 (rms) 為 0.3nm。

所得到的吸收體層 (TaHfN 膜) 的電阻值，與實施例 1 同樣的作法測量的結果，為 1.629Ω · cm，與實施例 1 的 TaHf 比較，電阻值變大，而且，與實施例 2 同樣的作法，使 TaHfON 成膜作為低反射層 15，評估圖型檢查光 (波長 257nm) 的反射率的結果，低反射層 15 表面的反射率為 10%，與保護層 13 表面的對比為 72%。

所得到的吸收體層 (TaHfN 膜) 的蝕刻速度，與實施

例 2 同樣的作法評估的結果，蝕刻速度為 20nm/min，與保護層（Ru 膜）的蝕刻選擇率為 13.5。

比較例 3

比較例 3，除了吸收體層為鉭鉛合金的氮化物（TaHfN）膜以外，其與實施例 1 同樣順序實施，TaHfN 膜係使用 TaHf 標靶（Ta：Hf=55at%：45at%）以下述的條件製作。

TaHfN 的成膜條件

標靶：TaHf 化合物標靶（Ta：Hf=55at%：45at%）

濺鍍氣體：Ar 氣體、N₂ 氣體（Ar：25 體積%、N₂：75 體積%，氣體壓力：0.3Pa）、N₂ 氣體的分壓：0.23Pa

投入電力：150W

成膜速度：0.06nm/sec

膜厚：60nm

所得到的 TaHfN 膜的組成比（at%），用與實施例 1 同樣的方法測量的結果，為 Ta：Hf：N=17：13：70。

所得到的吸收體層（TaHfN 膜）的結晶狀態用 X 射線繞射裝置確認，因為所得到的繞射波峰中未看到尖銳的波峰，故確認吸收體層（TaHfN 膜）為非結形結構或微結晶結構，此外，表面粗度（rms）為 0.3nm。

所得到的吸收體層（TaHfN 膜）的電阻值，與實施例 1 同樣的作法測量的結果，為超過範圍（> 1.9E+7Ω），

表現出絕緣性。

產業上的可利用性

本發明的 EUV 光罩基底，因為具有特別是 EUV 光及圖型檢查光的波長域的反射率低，且容易控制該所望的膜組成及膜厚之吸收體層，於半導體產業中，適合使用於光罩製造。

再者，本發明中引用 2007 年 1 月 31 日申請的日本專利申請 2007-021092 號的說明書、申請專利範圍、圖面及摘要的所有內容，揭示於本發明的內容。

【圖式簡單說明】

[圖 1]圖 1 係表示本發明的 EUV 光罩基底的 1 實施形態之概略截面圖。

[圖 2]圖 2 係表示在圖 1 所表示的 EUV 光罩基底 1 的吸收體層 14（及低反射層 15）上形成圖型的狀態。

【主要元件符號說明】

- 1：EUV 光罩基底
- 11：基板
- 12：反射層（多層反射層）
- 13：保護層
- 14：吸收體層
- 15：低反射層

十、申請專利範圍

1. 一種使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其係於基板上順序形成反射 EUV 光之反射層、與吸收 EUV 光之吸收體層之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其特徵係該吸收體層含有鉭 (Ta) 及鈦 (Hf)，該吸收體層中，Hf 的含有率為 20~60at%，Ta 的含有率為 40~80at%，該吸收體層係 B、Si 及 Ge 的合計含有率為 5at% 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該吸收層係氮 (N) 的含有率為 35at% 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該吸收體層中，Ta 與 Hf 的組成比為 Ta : Hf = 7 : 3~4 : 6。

4. 如申請專利範圍第 1 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該吸收體層含有 0.1~1.0at% 的 Zr。

5. 如申請專利範圍第 1 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該吸收體層的結晶狀態為非晶形。

6. 如申請專利範圍第 1 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該吸收體層表面的表面粗度 (rms) 為 0.5nm 以下。

7. 如申請專利範圍第 1 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該吸收體層的膜厚為 50~200nm。

8. 如申請專利範圍第 1 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其係該反射層與該吸收體層之間具有保護

層，而且該保護層為 Ru 或 Ru 化合物。

9. 如申請專利範圍第 1 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其係該吸收體層上形成對於光罩圖型的檢查所使用的檢查光為低反射之低反射層，該低反射層含有鉬 (Ta)、鈦 (Hf) 及氧 (O)，該低反射層中，Ta 及 Hf 的合計含有率為 30~80at%，Ta 與 Hf 的組成比為 8 : 2~4 : 6，O 的含有率為 20~70at%。

10. 如申請專利範圍第 9 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該低反射層中，Ta 與 Hf 的組成比為 Ta : Hf=7 : 3~4 : 6。

11. 如申請專利範圍第 1 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其係該吸收體層上形成對於光罩圖型的檢查所使用的檢查光為低反射之低反射層，該低反射層含有鉬 (Ta)、鈦 (Hf)、氧 (O) 及氮 (N)，該低反射層中，Ta 及 Hf 的合計含有率為 30~80at%，Ta 與 Hf 的組成比為 8 : 2~4 : 6，N 及 O 的合計含有率為 20~70at%，N 與 O 的組成比為 9 : 1~1 : 9。

12. 如申請專利範圍第 11 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該低反射層中，Ta 與 Hf 的組成比為 Ta : Hf=7 : 3~4 : 6。

13. 如申請專利範圍第 9 項或第 11 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該低反射層含有 0.1~1.0at% 的 Zr。

14. 如申請專利範圍第 9 項或第 11 項之使用於 EUV

微影術之反射型光罩基底，其中該低反射層表面的表面粗度 (rms) 為 0.5nm 以下。

15. 如申請專利範圍第 9 項或第 11 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該低反射層的膜厚為 5~30nm。

16. 如申請專利範圍第 9 項或第 11 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該反射層與該吸收體層之間，形成在對該吸收體層形成圖型時用於保護該反射層之保護層，相對於被形成於吸收體層的圖型的檢查所使用的光的波長，該保護層表面的反射光、與該低反射層表面的反射光之對比為 30% 以上。

17. 如申請專利範圍第 16 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該保護層係以選自 Ru、Ru 化合物、SiO₂ 及 CrN 所成之群的任一種所形成。

18. 如申請專利範圍第 9 項或第 11 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中相對於被形成於該吸收體層的圖型的檢查所使用的光的波長，該低反射層表面的反射率為 15% 以下。

19. 如申請專利範圍第 1 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該吸收體層係藉由進行使用 TaHf 化合物標靶的濺鍍法而被形成。

20. 如申請專利範圍第 19 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該 TaHf 化合物標靶的組成，為 Ta=30~70at%、Hf=70~30at%。

21. 如申請專利範圍第 19 項或第 20 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該 TaHf 化合物標靶，含有 0.1~5.0at% 的 Zr。

22. 如申請專利範圍第 9 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該低反射層係藉由在含氧的氣體環境中進行使用 TaHf 化合物標靶的濺鍍法而被形成。

23. 如申請專利範圍第 11 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該低反射層係藉由在含氮及氧的氣體環境中進行使用 TaHf 化合物標靶的濺鍍法而被形成。

24. 如申請專利範圍第 22 項第 23 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該 TaHf 化合物標靶的組成，為 Ta=30~70at%、Hf=70~30at%。

25. 如申請專利範圍第 24 項之使用於 EUV 微影術之反射型光罩基底，其中該 TaHf 化合物標靶，含有 0.1~5.0at% 的 Zr。

圖 1

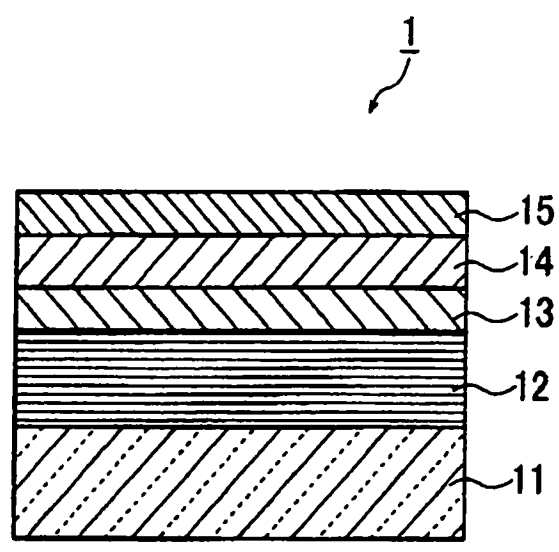


圖 2

