

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3607454号  
(P3607454)

(45) 発行日 平成17年1月5日(2005.1.5)

(24) 登録日 平成16年10月15日(2004.10.15)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

H O 1 L 21/027

H O 1 L 21/30 5 3 1 M

G O 3 F 1/16

G O 3 F 1/16 A

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平9-80740	(73) 特許権者	000113263 HOYA株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
(22) 出願日	平成9年3月31日(1997.3.31)	(74) 代理人	100091362 弁理士 阿仁屋 節雄
(65) 公開番号	特開平10-275758	(74) 代理人	100090136 弁理士 油井 透
(43) 公開日	平成10年10月13日(1998.10.13)	(72) 発明者	笑喜 勉 東京都新宿区中落合2丁目7番5号ホーヤ株式会社内
審査請求日	平成15年1月16日(2003.1.16)	(72) 発明者	小池 今朝広 東京都新宿区中落合2丁目7番5号ホーヤ株式会社内
		審査官	新井 重雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 X線マスク用X線透過膜、X線マスクブランク及びX線マスク並びにこれらの製造方法並びに炭化珪素膜の研磨方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上にX線透過膜としての炭化珪素膜を形成する工程と、この炭化珪素膜表面を研磨する研磨工程と、レーザー光を用いた表面欠陥からの光散乱を検出する方法による表面欠陥検査装置を用いて前記炭化珪素膜表面を検査する欠陥検査工程と、前記研磨工程で研磨した炭化珪素膜表面にX線吸収膜を形成する工程と、と有するX線マスクブランクの製造方法であって、

前記研磨工程は、前記炭化珪素膜表面を、Ra(平均線中心粗さ)で1.0nm以下で、幅0.25µm以上のスクラッチ傷のない表面になるように研磨する工程であることを特徴とするX線マスクブランクの製造方法。

【請求項2】

前記研磨工程は、研磨材として、平均粒径が0.05~0.3µmのダイヤモンドを用いて研磨することを特徴とする請求項1記載のX線マスクブランクの製造方法。

【請求項3】

前記研磨工程は、平均粒径が0.05~0.3µmのダイヤモンドからなる研磨材を用いて研磨した後、コロイダルシリカからなる研磨材を用いて研磨することを特徴とする請求項1記載のX線マスクブランクの製造方法。

【請求項4】

前記研磨工程は、研磨材として、過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を含有する溶液中に分散したコロイダルシリカを用いて研磨することを特徴とする請求項1記載のX線マスクブランクの

製造方法。

## 【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の X 線マスクブランクの製造方法によって製造された X 線マスクブランクの前記 X 線吸収膜の一部を選択的に除去して X 線吸収膜パターンを形成する工程と、前記基板の前記 X 線吸収膜パターンが形成された領域範囲を含む部分を除去して前記基板を枠状体に形成する工程とを有することを特徴とする X 線マスクの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、X 線透過膜に炭化珪素膜を用いた X 線マスクブランク及び X 線マスク並びにこれらの製造方法並びに炭化珪素膜の研磨方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

半導体産業において、シリコン基板等に微細なパターンからなる集積回路を形成する技術として、露光用電磁波に可視光や紫外線を用いて微細パターンを転写するフォトリソグラフィ法がよく知られている。しかし、近年半導体技術の進歩とともに、超 L S I などの半導体装置の高集積化が著しく進み、従来のフォトリソグラフィ法に用いてきた可視光や紫外線での転写限界（波長による原理的限界）を超えた高精度の微細パターンの転写技術が要求されるに至った。このような微細パターンを転写させるために、可視光や紫外線よりも波長の短い X 線を用いる X 線リソグラフィ法が試みられている。

## 【0003】

図 2 は X 線リソグラフィに用いられる X 線マスクの構造を示す断面図であり、図 3 は X 線マスクを製造する際の間工程で得られる中間品としての X 線マスクブランクの 1 例の構造を示す断面図である。

## 【0004】

図 2 に示したように X 線マスク 1 は、X 線を透過する X 線透過膜（メンブレン）1 2 と、該 X 線透過膜 1 2 の上に形成された X 線吸収膜パターン 1 3 a から構成されており、X 線透過膜 1 2 は、シリコン基板の周辺部のみを残して他を除去することによって形成されたシリコン枠体 1 1 a に支持されている。この X 線マスク 1 を製造する際にはその中間工程において中間品たる X 線マスクブランクが製造され、この X 線マスクブランクにさらに加工が施されて X 線マスクが得られる。当該業界においては、完成品たる X 線マスクが取り引きの対象となることは勿論であるが、中間品たる X 線マスクブランクも独立して取り引きの対象となる場合も多い。

## 【0005】

図 3 に示したように、X 線マスクブランク 2 は、シリコン基板 1 1 上に形成された X 線透過膜 1 2 と、該 X 線透過膜の上に形成された X 線吸収膜 1 3 とから構成されている。

## 【0006】

X 線透過膜 1 2 としては、窒化珪素、炭化珪素、ダイヤモンドなどが一般に用いられ、X 線吸収膜 1 3 には、X 線照射に対して優れた耐性をもつ Ta を含むアモルファス材料が良く用いられている。

## 【0007】

この X 線マスクブランク 2 から X 線マスクブランク 1 を作製するプロセスとしては、例えば、以下の方法が用いられる。すなわち、図 3 に示される X 線マスクブランク 2 上に所望のパターンを形成したレジスト膜を配し、このパターンをマスクにドライエッチングを行い、X 線吸収膜パターンを形成する。その後裏面に形成され X 線透過膜 1 2 のウインドウエリアとなる中心部の領域を  $CF_4$  をエッチングガスとしたリアクティブイオンエッチング（RIE）により除去し、残った膜（1 2 a；図 2 参照）をマスクにして、フッ酸と硝酸の混合液からなるエッチング液によりシリコンをエッチングして X 線マスク 1（図 2 参照）を得る。この場合、レジストは一般に、電子ビーム（EB）レジストを用い EB 描

10

20

30

40

50

画法によりパターン形成を行う。

【0008】

ここで、X線透過膜12としては、X線に対する高い透過性、高ヤング率、適度な引っ張り応力、X線に対する照射耐性、可視域での高い透過性などが要求される。以下にそれぞれの特性を説明する。X線に対する透過性は、露光時に要求され、透過性が高いほど露光に要する時間を短くできスループットを上げるのに効果的である。ヤング率は膜の強度や吸収体パターンの歪みに影響を及ぼし、ヤング率が高い程膜強度は高くなり位置歪みを抑えるのに効果がある。適度な引っ張り応力は、膜を自立化させる上で引っ張り応力を持つ必要がある。X線に対する照射耐性は、露光時にX線透過膜はX線の照射を受けるため、X線の照射に対してダメージがないことが必要になる。可視域での透過性は、X線ステツパーへマスクを装着してのマスクとウエハとの位置合わせに可視域の光源を用いたアライメントを行うため、高精度なアライメントを実現するためにアライメント光源に対して高い透過性が必要になる。さらに、膜表面は平滑であることが要求される。表面平滑性は、吸収体の高精度なパターン形成に必要とされている。

10

【0009】

これらの要求を満たすために様々な材料や製法が研究されてきたが、これまでにX線透過膜として用いられてきた窒化珪素、炭化珪素(SiC)、ダイヤモンドの中で、炭化珪素はヤング率が高く、X線に対してダメージがないことが確認されており、最も有望な材料であるといえる。しかしながら、一般に良く用いられるSiC膜は多結晶の構造をもち、結晶構造に起因した6nm(Ra:中心線平均粗さ)以上に粗れた膜表面を有する。このようなSiC膜の表面平滑化として、成膜後にエッチバック法や機械研磨を行う方法が実施されている。エッチバック法は、粗れたSiC膜上にレジストをコートし、得られた平滑なレジスト面をドライエッチングによりSiC膜へ転写する技術であり、機械研磨は、ダイヤモンドやアルミナのような硬い粒子を研磨材として用いて物理的にSiC膜表面の凸凹部分を削る方法である。例えば、特公平7-75219によれば、エッチバックや機械研磨により20nm以下の表面粗さを得ている。ここでの表面粗さの定義は明確でないが、この粗さは最大高さ(Rmax)と予想され、Ra換算すると約2nm以下に相当する。

20

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

近年、フォトリソグラフィ技術の進歩に伴い、X線リソグラフィーの導入時期が先送りされ、現状では1Gbitt-DRAM(デザインルール:0.18 $\mu$ m)の世代から導入される見通しとなった。そして、X線リソグラフィーは、1Gから導入された場合でも、4G、16G、64Gまで複数世代に亘って使用できるという特徴を有している。64Gでの使用を想定した場合、X線マスクに要求される位置精度は一層厳しくなり10nmという高い位置精度が必要になる。さらに、マスクパターンは、パターンサイズによらず欠陥がゼロである必要がある。パターンの欠陥は、欠陥修正装置により修正できるものの、実用上修正可能な欠陥数は、マスク面内で10程度以下に制限される。パターン欠陥の要因としては、X線吸収膜の欠陥が主な原因として挙げられ、その中でもX線透過膜上の欠陥が重要な要因となる。つまり、透過膜上に欠陥(異物など)が存在するとその上に形成される吸収膜にも欠陥が引き継がれ、この吸収膜の欠陥がマスク加工後にパターン欠陥を生じさせる。したがって、X線透過膜上の欠陥を正確に検査し、欠陥がゼロか又は極めて少ない状態に処理する必要がある。パターン欠陥に影響を及ぼす欠陥の最小サイズは、パターンの最小線幅相当であり、したがって、X線マスクの場合、0.2 $\mu$ m程度の欠陥サイズを正確に検査する必要がある。

30

40

【0011】

欠陥検査装置としては、レーザー光を用いた表面欠陥からの光散乱を検出する方法が一般的であり、例えばテンコール社のサーフスキャン6220においては、シリコンウエハ上で0.09 $\mu$ mの最小感度を実現できている。しかしながら、このようなレーザー光を用いた表面欠陥検査装置において、欠陥の検出感度は、表面の粗さに敏感に影響し、表面が

50

粗れているとその粗さにより光が散乱し、微小な欠陥を認識（区別）できなくなる。我々は表面粗さと欠陥検出サイズに関して実験を重ねた結果、 $0.2\ \mu\text{m}$ の欠陥を正確に評価するには、表面粗さは、 $1.0\ \text{nm}$ （ $R_a$ ）以下である必要があることが確認された。しかしながら、エッチバック法を用いた場合、 $2\ \text{nm}$ 以下の粗さは得られるものの、 $1\ \text{nm}$ 以下の平滑な表面を得ることはほとんどできなかった。一方、機械研磨方法の場合、 $\text{SiC}$ 膜は非常に硬い膜であるために、一般にシリカのような柔らかい研磨粒子ではほとんど削れず、ダイヤモンドのように硬い研磨材を用いることで、 $1\ \text{nm}$ 以下の平滑な表面を得ることはできる。しかしながら、ダイヤモンドの粒子を用いると表面に傷が容易に生じることが確認された。このような傷の中で、ある一定サイズ以上のものは膜強度の低下を招く他、微細パターンの断線（欠陥）を引き起こすことが確認された。

10

**【0012】**

本発明は、上述した背景のもとでなされたものであり、高精度のパターン転写が可能なX線マスクの製造に用いることができるX線マスク用X線透過膜並びにX線マスクブランク及びこれを用いて製造されるX線マスク並びにこれらX線マスクブランクおよびX線マスクのX線透過膜として用いられる炭化珪素膜の製造方法並びにX線透過膜としての炭化珪素膜としてこの炭化珪素膜の製造方法を用いたXマスクブランク及びX線マスクの製造方法を提供することを目的とする。

**【0013】****【課題を解決するための手段】**

上述の課題を解決するために、

20

請求項1の発明は、

表面粗さが $R_a$ （平均線中心粗さ）で $1.0\ \text{nm}$ 以下で、幅 $0.25\ \mu\text{m}$ 以上のスクラッチ傷のない炭化珪素膜からなるX線マスク用のX線透過膜であり、

請求項2の発明は、

基板上にX線透過膜とX線吸収膜とを有するX線マスクブランクにおいて、

前記X線透過膜として、表面粗さが $R_a$ （平均線中心粗さ）で $1.0\ \text{nm}$ 以下で、幅 $0.25\ \mu\text{m}$ 以上のスクラッチ傷のない炭化珪素膜を用いることを特徴とし、

請求項3の発明は、

枠体に支持されたX線透過膜の上にX線吸収膜パターンが形成されたX線マスクにおいて、

30

前記X線透過膜として、表面粗さが $R_a$ （平均線中心粗さ）で $1.0\ \text{nm}$ 以下で、幅 $0.25\ \mu\text{m}$ 以上のスクラッチ傷のない炭化珪素膜を用いることを特徴とし、

請求項4の発明は、

炭化珪素膜を研磨材を用いて研磨する炭化珪素膜の研磨方法において、

研磨材として、平均粒径が $0.05\sim 0.3\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドを用いることによって、

前記炭化珪素膜表面を、 $R_a$ （中心線平均粗さ）で $1.0\ \text{nm}$ 以下で、幅 $0.25\ \mu\text{m}$ 以上のスクラッチ傷が実質的にない表面になるように研磨することを特徴とし、

請求項5の発明は、

炭化珪素膜を研磨材を用いて研磨する炭化珪素膜の研磨方法において、

平均粒径が $0.05\sim 0.6\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドからなる研磨材を用いて研磨した後、コロイダルシリカからなる研磨材を用いて研磨することによって、前記炭化珪素膜表面を、

40

$R_a$ （中心線平均粗さ）で $1.0\ \text{nm}$ 以下で、幅 $0.25\ \mu\text{m}$ 以上のスクラッチ傷が実質的にない表面になるように研磨することを特徴とし、

請求項6の発明は、

炭化珪素膜を研磨材を用いて研磨する炭化珪素膜の研磨方法において、

研磨材として、過酸化水素（ $\text{H}_2\ \text{O}_2$ ）を含有する溶液中に分散したコロイダルシリカを用いて研磨することによって、前記炭化珪素膜表面を、 $R_a$ （中心線平均粗さ）で

$1.0\ \text{nm}$ 以下で、幅 $0.25\ \mu\text{m}$ 以上のスクラッチ傷が実質的にない表面になるように研磨することを特徴とし、

請求項7の発明は

50

基板上にX線透過膜としての炭化珪素膜を形成する工程と、該炭化珪素膜表面を研磨する研磨工程とを有するX線マスクブランクの製造方法において、  
前記炭化珪素膜を研磨する研磨工程として、請求項4ないし6のいずれかに記載の炭化珪素膜の研磨方法を用いることを特徴とし、

請求項8の発明は、

基板の一方の表面にX線透過膜としての炭化珪素膜を形成する工程と、該炭化珪素膜表面を研磨する研磨工程と、該研磨工程を施した炭化珪素膜表面にX線吸収膜を形成する工程と、該X線吸収膜の一部を選択的に除去してX線吸収膜パターンを形成する工程と、前記基板の前記X線吸収膜パターンが形成された領域範囲を含む部分を除去して前記基板を枠体状に形成する工程とを有するX線マスクの製造方法において、  
前記炭化珪素膜を研磨する研磨工程として、請求項4ないし6のいずれかに記載の炭化珪素膜の研磨方法を用いることを特徴とするものである。

10

#### 【0014】

本発明者等の研究によれば、表面粗さが1nm(Ra:中心線平均粗さ)以下で、表面に幅0.25μm以下の直線状の傷(スクラッチ)がない炭化珪素膜は、高い膜強度を有することがわかった。さらに、その炭化珪素膜をX線透過膜として用いた場合、0.2μm程度の微小な欠陥まで含めても欠陥の極めて少ないX線マスクが得られることがわかった。すなわち、X線マスクは、低欠陥と高い膜強度をが要求され、例えば、X線リソグラフィで要求される0.18μmのデザインルールパターンを有する1Gbitt-DRAM用X線マスクにおいては、修正前のパターン欠陥を10個以下に抑える必要がある。そのためには、0.2μmの欠陥サイズも評価する必要がある。また、膜強度は、X線透過膜のスクラッチの程度に影響され、スクラッチを小さくすることが膜強度の低下を抑える上で重要であることが見出された。そして、X線透過膜の表面粗さが1nm(Ra:中心線平均粗さ)以下で、表面に幅0.25μm以下の直線状の傷(スクラッチ)がないことが必要であることを見出した。X線透過膜の表面粗さが1nm(Ra:中心線平均粗さ)以上であると、0.2μmサイズの欠陥を正確に評価することができず、信頼性の高い低欠陥のマスクを作製することができない。またX線透過膜の表面に幅0.25μm以上の直線状の傷(スクラッチ)があると、膜強度が著しく低下して、信頼性のあるX線マスクが得られない。

20

#### 【0015】

同様の観点から、X線透過膜の表面粗さが0.8nm(Ra:中心線平均粗さ)以下が好ましく、0.6nm以下がより好ましい。X線透過膜の表面の傷は、幅0.2μm以下であることが膜強度の観点から好ましい。

30

#### 【0016】

ここで、用いる基板としては、シリコン基板等が挙げられる。また、本発明のX線マスクブランクにおいては、X線透過膜とX線吸収膜との間に、エッチング停止層、密着層、反射防止層、導電層の膜を設けたものでもよく、また、X線吸収膜上にマスク層、保護層、導伝層を設けたものでもよい。

#### 【0017】

また、請求項4、請求項5又は請求項6に記載の方法を用いれば、Raで1.0nm以下で、幅0.25μm以上のスクラッチ傷が実質的にない表面を有する炭化珪素膜を得ることができる。

40

#### 【0018】

請求項4に記載の方法によれば、ダイヤモンド粒子を研磨材として用いることにより、炭化珪素膜の平坦性が得られ、かつそのダイヤモンド粒子として比較的粒子の小さいものを用いることにより、0.25μm以上の傷の発生を防止することができる。このとき用いることのできるダイヤモンド粒子の粒径が1/10μm(0.1μm)径、1/8μm(0.12μm)径、1/4μm(0.25μm)径のものを使用することができる。

#### 【0019】

請求項5に記載の方法によれば、まず、ダイヤモンド粒子を研磨材として用いて研磨した

50

後、コロイダルシリカを研磨材としてメカノケミカル研磨を行うことによりダイヤモンド研磨により傷が発生していても、次のメカノケミカル研磨により傷を取り除くことが可能となる。このとき用いることができるダイヤモンド粒子の粒径としては、平均粒径が $0.05 \sim 0.6 \mu\text{m}$ のものであり、例えば、平均粒径が $1/10 \mu\text{m}$  ( $0.1 \mu\text{m}$ ) 径、 $1/8 \mu\text{m}$  ( $0.12 \mu\text{m}$ ) 径、 $1/4 \mu\text{m}$  ( $0.25 \mu\text{m}$ ) 径、 $1/2 \mu\text{m}$  ( $0.5 \mu\text{m}$ ) 径のものを使用することができるが、特にダイヤモンド研磨で傷が発生するおそれのある $0.3 \mu\text{m}$ より大きい粒径のダイヤモンド粒子を用いた場合有効である。

#### 【0020】

請求項6に記載の方法によれば、傷の発生を防止するという観点からコロイダルシリカを用いたメカノケミカル研磨を採用し、さらに過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) を用いて溶液のpHを制御することにより研磨速度を早め、膜の平坦性を高めることができる。

10

#### 【0021】

##### 【実施の形態】

図1は本発明の実施例にかかるX線マスクの製造方法の説明図である。以下、図1を参照にして実施例のX線マスクの製造方法を説明し、あわせて本発明の実施例にかかるX線マスクブランク及びその製造方法並びにX線マスク並びに炭化珪素膜の研磨方法を説明する。

#### 【0022】

##### (実施例1)

##### [X線透過膜の形成]

まず、シリコン基板11の両面にX線透過膜12として炭化珪素膜を成膜する。シリコン基板11は、大きさ4インチ、厚さ2mmで結晶方位(100)のシリコン基板を用いる。また、X線透過膜としての炭化珪素膜は、ジクロロシランとアセチレンを用いてCVD法により $2.1 \mu\text{m}$ の厚みに成膜する。次に、X線透過膜12の表面を機械研磨により平滑化处理する。機械研磨は、X線透過膜12を形成した基板の裏面をステンレス(SUS)製の治具に張り付け固定し、膜表面を平均粒径 $1/8 \mu\text{m}$  ( $0.05 \sim 0.35 \mu\text{m}$  径; 日本エンジニア製)のダイヤモンド粒子を分散させた凝固ポリマータイプの軟質研磨布に当てがい、治具に $200 \text{g}/\text{cm}^2$ の荷重をかけながら60rpmで回転させて5分間研磨し、深さ約 $0.1 \mu\text{m}$ 削り、表面粗さRaで1nm以下の表面を得た。このとき表面の傷は、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下であった。

20

30

#### 【0023】

##### [X線吸収膜の形成]

次に、図1(B)に示すように、X線透過膜12上にタンタル及びホウ素からなるX線吸収膜13をDCマグネトロンスパッタ法によって $0.5 \mu\text{m}$ の厚さに形成する。スパッタターゲットは、タンタルとホウ素を原子数比(Ta/B)で8/2の割合で含む焼結体を用いる。スパッタガスは、Xeで、RFパワー密度 $6.5 \text{W}/\text{cm}^2$ 、スパッタガス圧 $0.35 \text{Pa}$ とする。次いで、この基板を窒素中250、2時間の条件でアニーリングを行い、 $10 \text{MPa}$ 以下の低応力のX線吸収膜13を得ることにより、X線マスクブランクを作製下。

#### 【0024】

##### [エッチングマスク層の形成]

次に、図1(C)に示すように、X線吸収膜13の上にエッチングマスク層14としてクロム炭化物を含むクロム膜をRFマグネトロンスパッタ法によって $0.05 \mu\text{m}$ の厚さに形成した。スパッタターゲットにCrを用い、スパッタガスは、Arにメタンを7%混合したガスで、RFパワー密度 $6.5 \text{W}/\text{cm}^2$ 、スパッタガス圧 $1.2 \text{Pa}$ として、 $100 \text{MPa}$ 以下の低応力のエッチングマスク層を得た。なお、ここで、エッチングマスク層とは、EBレジストとX線吸収膜の間に挿入して、ドライエッチングによるX線吸収膜の加工精度を高める役割をするものである。この段階で得られたものもX線マスクブランクの1種として取り扱われる。

40

#### 【0025】

50

## [ X線吸収膜パターンの形成及び枠体の形成 ]

X線マスクブランク2上に所望のパターンを形成したレジスト膜を配し、このパターンをマスクにドライエッチングを行い、X線吸収膜パターンを形成する。その後裏面に形成されX線透過膜12のウインドウエリアとなる中心部の領域を $CF_4$ をエッチングガスとしたリアクティブイオンエッチング(RIE)により除去し、残った膜12aをマスクにして、フッ酸と硝酸の混合液からなるエッチング液によりシリコン基板11をエッチングしてシリコン枠体11aを形成し、X線マスクを得る(図1(D)参照)。なお、この場合、レジストは一般に、電子ビーム(EB)レジストを用いEB描画法によりパターン形成を行う。

## 【0026】

本実施例で作製したX線マスクは、マスク加工後のパターン欠陥を10個以下とすることができ、マスク修正装置により欠陥ゼロのX線マスクを実現できた。また、膜強度は実用上問題のないことが確認された。

## 【0027】

(実施例2)

## [ X線透過膜の形成 ]

まず、シリコン基板11の両面にX線透過膜12として炭化珪素膜を成膜する。シリコン基板1は、大きさ4インチ、厚さ2mmで結晶方位(100)のシリコン基板を用いる。また、X線透過膜としての炭化珪素膜は、ジクロロシランとアセチレンを用いてCVD法により $2.1\mu m$ の厚みに成膜する。次に、X線透過膜12の表面を機械研磨により平滑化处理する。機械研磨は、X線透過膜12を形成した基板の裏面をステンレス(SUS)製の治具に張り付け固定し、膜表面を平均粒径 $1/4\mu m$ ( $0.1\sim 0.6\mu m$ 径;日本 Engels製)のダイヤモンド粒子を分散させた凝固ポリマータイプの軟質研磨布に当てがい、治具に $200g/cm^2$ の荷重をかけながら $60rpm$ で回転させて5分間研磨し、表面粗さRaで $1nm$ 以下の表面を得る。こうして得られた膜の表面には、 $0.2\mu m$ 以上の傷が存在した。そこで、さらに基板の裏面をSUS製の治具に固定し、基板をコロイダルシリカ(粒径 $60\sim 80nm$ )を分散させたスウェードタイプ(不織布タイプ)研磨布にあてがい、 $180g/cm^2$ の荷重をかけながら $60rpm$ で回転させて5分間研磨し表面の傷を $0.2\mu m$ 以下とした。

## 【0028】

## [ X線吸収膜の形成 ]

次に、図1(B)に示すように、X線透過膜12上にタンタル及びホウ素からなるX線吸収膜13をDCマグネトロンスパッタ法によって $0.5\mu m$ の厚さに形成する。スパッタターゲットは、タンタルとホウ素を原子数比(Ta/B)で8/2の割合で含む焼結体を用いる。スパッタガスは、Xeで、RFパワー密度 $6.5W/cm^2$ 、スパッタガス圧 $0.35Pa$ とする。次いで、この基板を窒素中 $250$ 、2時間の条件でアニーリングを行い、 $10MPa$ 以下の低応力のX線吸収膜13を得ることにより、X線マスクブランクを作製した。

## 【0029】

## [ エッチングマスク層の形成 ]

次に、図3(C)に示すように、X線吸収膜13の上にエッチングマスク層14としてクロム炭化物を含むクロム膜をRFマグネトロンスパッタ法によって $0.05\mu m$ の厚さに形成した。スパッタターゲットにCrを用い、スパッタガスは、Arにメタンを7%混合したガスで、RFパワー密度 $6.5W/cm^2$ 、スパッタガス圧 $1.2Pa$ として、 $100MPa$ 以下の低応力のエッチングマスク層を得た。この段階で得られたものもX線マスクブランクの1種として取り扱われる。

## 【0030】

## [ X線吸収膜パターンの形成及び枠体の形成 ]

X線マスクブランク2上に所望のパターンを形成したレジスト膜を配し、このパターンをマスクにドライエッチングを行い、X線吸収膜パターンを形成する。その後裏面に形成さ

10

20

30

40

50

れX線透過膜12のウインドウエリアとなる中心部の領域を $CF_4$ をエッチングガスとしたリアクティブイオンエッチング(RIE)により除去し、残った膜12aをマスクにして、フッ酸と硝酸の混合液からなるエッチング液によりシリコン基板11をエッチングしてX線シリコン枠体11aを形成し、X線マスクを得る(図1(D)参照)。なお、この場合、レジストは一般に、電子ビーム(EB)レジストを用いEB描画法によりパターン形成を行う。

#### 【0031】

本実施例で作製したX線マスクは、マスク加工後のパターン欠陥を10個以下とすることができ、マスク修正装置により欠陥ゼロのX線マスクを実現できた。また、膜強度は実用上問題のないことが確認された。

#### 【0032】

(実施例3)

この実施例は、上述の実施例1、2におけるX線透過膜12の形成工程において、X線透過膜12たる炭化珪素膜を研磨する工程として、以下のメカノケミカル研磨を行うようにした点を除けば実施例1、2と同一である。

#### 【0033】

この実施例のメカノケミカル研磨は、基板をコロイダルシリカ(粒径60~80nm)を分散させた凝固ポリマータイプの研磨布にあてがい、 $180g/cm^2$ の荷重をかけながら60rpmで回転させて10分間研磨する。ここで、コロイダルスラリー中に $H_2O_2$ を30%添加し、溶媒のpHを弱アルカリ(8.5)にする。これにより、触媒作用が活発になり、研磨速度の増加と表面平滑化が実現できた。

#### 【0034】

(比較例)

この比較例は、上述の実施例1におけるX線透過膜12の形成工程において、X線透過膜12たる炭化珪素膜を研磨する工程として、平均粒径1/2 $\mu m$ (0.2~0.8 $\mu m$ 径;日本 Engels 製)のダイヤモンド粒子を分散させた凝固ポリマータイプの軟質研磨布にあてがい、治具に $200g/cm^2$ の荷重をかけながら60rpmで回転させて5分間研磨するようにして表面粗さRaで1nm以下の表面を得た点を除けば実施例1と同一である。しかし、こうして研磨して得られたX線透過膜表面には0.25 $\mu m$ 以上の傷が存在した。

#### 【0035】

さらに、最終的に得られたX線マスクも、上記傷が原因で、修正不可能なパターン欠陥が存在し、無欠陥マスクを得ることはできなかった。また、膜強度も実用上において十分でなく、繰り返しの使用によって膜破壊するものであった。

#### 【0036】

なお、上述の実施例においては、X線吸収膜として、TaとBの化合物(Ta/B=8/2)を用いたが、この代わりに、例えば、金属Ta、Taを含むアモルファス材料、 $Ta_4B$ 以外の組成を持つホウ化タンタル等を用いてもよい。

#### 【0037】

また、X線マスクブランクの構造としては、実施例で掲げたものの外に、基板にX線透過膜を形成した後に、基板の裏面からその中央部を除去して枠体を形成し、この枠体にX線透過膜が張られた状態のいわゆるメンブレン化した構造のものも考えられる。要するに、X線マスク製造工程における主な中間品はX線マスクブランクであるということが出来る。

#### 【0038】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明は、X線透過膜たる炭化珪素膜の表面を、表面粗さがRa(平均線中心粗さ)で1.0nm以下で、幅0.25 $\mu m$ 以上のスクラッチ傷のない面に研磨するようにしたことにより、無欠陥で十分な膜強度を有するX線マスクを得ることを可能にしたものである。

10

20

30

40

50

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例にかかる X 線マスクの製造方法の説明図である。

【図 2】X 線マスクの構造を説明するための断面図である。

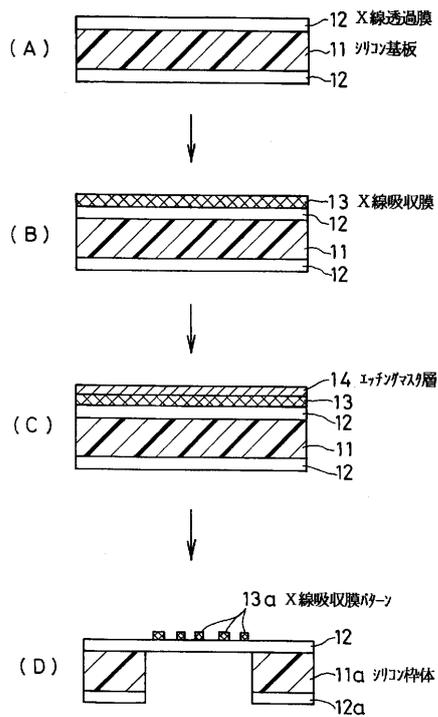
【図 3】X 線マスクブランクの構造を説明するための断面図である。

## 【符号の説明】

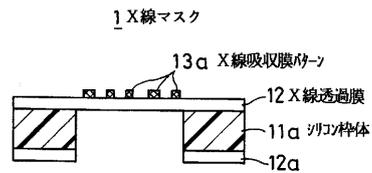
- 1 ... X 線マスク
- 2 ... X 線マスクブランク
- 1 1 a ... シリコン支持枠
- 1 1 ... シリコン基板
- 1 2 ... X 線透過膜
- 1 3 ... X 線吸収膜
- 1 3 a ... X 線吸収膜パターン
- 1 4 ... エッチングマスク層

10

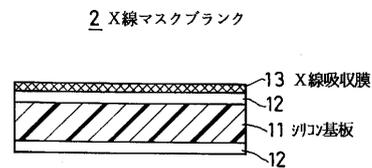
【図 1】



【図 2】



【図 3】



## フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 299515 (JP, A)  
特開平07 - 130646 (JP, A)  
特開平04 - 299514 (JP, A)  
特開平07 - 066200 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
H01L 21/027  
G03F 1/16