

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03134833.5

[51] Int. Cl.

G02B 5/08 (2006.01)

G02B 1/10 (2006.01)

G03F 1/14 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1308707C

[22] 申请日 2003.9.25 [21] 申请号 03134833.5

[30] 优先权

[32] 2002. 9.25 [33] JP [31] 2002 - 278489

[73] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 远藤政孝 笹子胜

[56] 参考文献

WO0109680A1 2001.2.8

US2002084425A1 2002.7.4

US6134049A 2000.10.17

WO9946546A1 1999.9.16

WO0122169A1 2001.3.29

审查员 陈亚娟

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 汪惠民

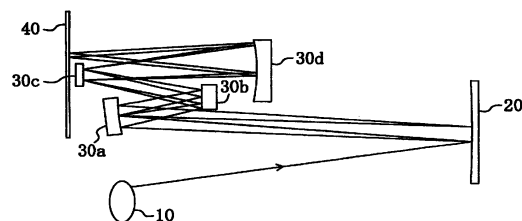
权利要求书 5 页 说明书 12 页 附图 5 页

[54] 发明名称

曝光装置用的反射镜、曝光装置用的反射型掩模、曝光装置以及图案形成方法

[57] 摘要

一种曝光装置用的反射镜、曝光装置用的反射型掩模、曝光装置以及图案形成方法。所述曝光装置具备，反射型掩模(20)和第一反射镜(30a)、第二反射镜(30b)、第三反射镜(30c)以及第四反射镜(30d)。反射型掩模(20)具有，选择性地形成在掩模基板上且反射极紫外线的反射层、形成在反射层的上面且吸收极紫外线的极紫外线吸收层、以及形成在反射层上的至少是没有形成极紫外线吸收层的区域的红外线吸收层。反射镜具有形成在镜面基板上并反射极紫外线的反射层和形成在反射层上并吸收红外线的吸收层。根据本发明，向抗蚀膜选择性地照射极紫外线之后，通过显影而得到的抗蚀图的形状不会劣化。



1、一种曝光装置用的反射镜，其特征在于具备形成在镜面基板上且  
5 由钼和硅的多层膜构成的、反射极紫外线的反射层和形成在所述反射层  
的上面且由吸收红外线的化合物构成的吸收层。

2、根据权利要求1所述的曝光装置用的反射镜，其特征在于所述化  
合物是酞菁。

3、根据权利要求2所述的曝光装置用的反射镜，其特征在于所述酞  
10 菁是铜酞菁。

4、根据权利要求2所述的曝光装置用的反射镜，其特征在于所述酞  
菁是一氧化钛酞菁、钛酞菁、氢酞菁、铝酞菁、铁酞菁、钴酞菁、锡酞  
菁、氟化铜酞菁、氯化铜酞菁、溴化铜酞菁或碘化铜酞菁。

5、根据权利要求1所述的曝光装置用的反射镜，其特征在于所述化  
15 合物是花青苷系、方钴系、甲亚胺系、咕吨系、氧杂菁系、偶氮系、葱  
醌系、三苯甲烷系、吩噻嗪系或吩噻噻系。

6、根据权利要求1所述的曝光装置用的反射镜，其特征在于所述化  
合物是由溅射法、真空蒸镀法或离子电镀法成膜。

7、根据权利要求1所述的曝光装置用的反射镜，其特征在于所述化  
20 合物是通过磁控管法、反应性溅射法、2极法、离子束法、对置靶法、ECR  
法、3极法或同轴型溅射法成膜的。

8、根据权利要求1所述的曝光装置用的反射镜，其特征在于所述化  
合物是通过分子束外延法、反应性真空蒸镀法、电子束法、激光法、电  
弧法、电阻加热法或高频加热法成膜的。

9、根据权利要求1所述的曝光装置用的反射镜，其特征在于所述化  
25 合物是通过反应性离子电镀法、离子束法或空心阴极法成膜的。

10、一种曝光装置用的反射型掩模，其特征在于具备：形成在掩模  
基板上且由钼和硅的多层膜构成的反射极紫外线的反射层、选择性地形  
成在所述反射层的上面且吸收极紫外线的极紫外线吸收层、以及形成在  
30 所述反射层上的至少是没有形成所述极紫外线吸收层的区域且由吸收红

外线的化合物构成的红外线吸收层。

11、根据权利要求 10 所述的曝光装置用的反射型掩模，其特征在于所述化合物是酞菁。

12、根据权利要求 11 所述的曝光装置用的反射型掩模，其特征在于  
5 所述酞菁是铜酞菁。

13、根据权利要求 11 所述的曝光装置用的反射型掩模，其特征在于所述酞菁是一氧化钛酞菁、钛酞菁、氢酞菁、铝酞菁、铁酞菁、钴酞菁、锡酞菁、氟化铜酞菁、氯化铜酞菁、溴化铜酞菁或碘化铜酞菁。

14、根据权利要求 10 所述的曝光装置用的反射型掩模，其特征在于  
10 所述化合物是花青苷系、方鎗系、甲亚胺系、咕吨系、氧杂菁系、偶氮系、葱醌系、三苯甲烷系、吩噻嗪系或吩噻噻系。

15、根据权利要求 10 所述的曝光装置用的反射型掩模，其特征在于所述化合物是由溅射法、真空蒸镀法或离子电镀法成膜的。

16、根据权利要求 10 所述的曝光装置用的反射型掩模，其特征在于  
15 所述化合物是通过磁控管法、反应性溅射法、2 极法、离子束法、对置靶法、ECR 法、3 极法或同轴型溅射法成膜的。

17、根据权利要求 10 所述的曝光装置用的反射型掩模，其特征在于所述化合物是通过分子束外延法、反应性真空蒸镀法、电子束法、激光法、电弧法、电阻加热法或高频加热法成膜的。

20 18、根据权利要求 10 所述的曝光装置用的反射型掩模，其特征在于所述化合物是通过反应性离子电镀法、离子束法或空心阴极法成膜的。

19、一种曝光装置，其特征在于具备：具有形成在镜面基板上且由钼和硅的多层膜构成的、反射极紫外线的反射层和形成在所述反射层的上面且由吸收红外线的化合物构成的吸收层的反射镜。

25 20、一种曝光装置，其特征在于具备：具有形成在掩模基板上且由钼和硅的多层膜构成的反射极紫外线的反射层、选择性地形成在所述反射层的上面且吸收极紫外线的极紫外线吸收层、以及形成在所述反射层上的至少是没有形成所述极紫外线吸收层的区域且由吸收红外线的化合物构成的红外线吸收层的反射型掩模。

30 21、一种曝光装置，其特征在于具备：具有形成在镜面基板上且由

5 钼和硅的多层膜构成的反射极紫外线的反射层和形成在所述反射层的上面且由吸收红外线的化合物构成的吸收层的反射镜；和具有形成在掩模基板上且由钼和硅的多层膜构成的反射极紫外线的反射层、选择性地形成在所述反射层的上面且吸收极紫外线的极紫外线吸收层、以及形成在所述反射层上的至少是没有形成所述极紫外线吸收层的区域且由吸收红外线的化合物构成的红外线吸收层的反射型掩模。

22、根据权利要求 19~21 中的任意一项所述的曝光装置，其特征在于所述化合物是酞菁。

10 23、根据权利要求 22 所述的曝光装置，其特征在于所述酞菁是铜酞菁。

24、根据权利要求 22 所述的曝光装置，其特征在于所述酞菁是一氧化钛酞菁、钛酞菁、氢酞菁、铝酞菁、铁酞菁、钴酞菁、锡酞菁、氟化铜酞菁、氯化铜酞菁、溴化铜酞菁或碘化铜酞菁。

15 25、根据权利要求 19~21 中的任意一项所述的曝光装置，其特征在于所述化合物是花青苷系、方烯系、甲亚胺系、咕吨系、氧杂菁系、偶氮系、蒽醌系、三苯甲烷系、吩噻嗪系或吩噻啉系。

26、根据权利要求 19~21 中的任意一项所述的曝光装置，其特征在于所述化合物是由溅射法、真空蒸镀法或离子电镀法成膜的。

20 27、根据权利要求 19~21 中的任意一项所述的曝光装置，其特征在于所述化合物是通过磁控管法、反应性溅射法、2 极法、离子束法、对置靶法、ECR 法、3 极法或同轴型溅射法成膜的。

28、根据权利要求 19~21 中的任意一项所述的曝光装置，其特征在于所述化合物是通过分子束外延法、反应性真空蒸镀法、电子束法、激光法、电弧法、电阻加热法或高频加热法成膜的。

25 29、根据权利要求 19~21 中的任意一项所述的曝光装置，其特征在于所述化合物是通过反应性离子电镀法、离子束法或空心阴极法成膜的。

30 30、一种图案形成方法，其特征在于具有：向在基板上形成的抗蚀膜上照射由反射型掩模和反射镜反射而来的极紫外线而进行图案曝光的工序；显影被图案曝光的所述抗蚀膜，而形成由所述抗蚀膜的未曝光部构成的抗蚀图的工序；且所述反射镜具有：形成在镜面基板上且由钼和

硅的多层膜构成的反射极紫外线的反射层和形成在所述反射层的上面且由吸收红外线的化合物构成的吸收层。

31、一种图案形成方法，其特征在于具有：向在基板上形成的抗蚀膜照射由反射型掩模和反射镜反射而来的极紫外线而进行图案曝光的工序；显影被图案曝光的所述抗蚀膜，而形成由所述抗蚀膜的未曝光部构成的抗蚀图的工序；且所述反射型掩模具有，形成在掩模基板上且由钼和硅的多层膜构成的反射极紫外线的反射层、选择性地形成在所述反射层上且吸收极紫外线的极紫外线吸收层、以及形成在所述反射层上的至少是没有形成所述极紫外线吸收层的区域且由吸收红外线的化合物构成的红外线吸收层。

32、一种图案形成方法，其特征在于具有：向在基板上形成的抗蚀膜照射由反射型掩模和反射镜反射而来的极紫外线而进行图案曝光的工序；显影被图案曝光的所述抗蚀膜，而形成由所述抗蚀膜的未曝光部构成的抗蚀图的工序；且所述反射型掩模具有，形成在掩模基板上且由钼和硅的多层膜构成的反射极紫外线的反射层、选择性地形成在所述反射层上且吸收极紫外线的极紫外线吸收层、以及形成在所述反射层上的至少是没有形成所述极紫外线吸收层的区域且由吸收红外线的化合物构成的红外线吸收层；且所述反射镜具有：形成在镜面基板上且由钼和硅的多层膜构成的反射极紫外线的反射层和形成在所述反射层的上面且由吸收红外线的化合物构成的吸收层。

33、根据权利要求 30~32 中的任意一项所述的图案形成方法，其特征在于所述抗蚀膜是由化学增幅型抗蚀材料构成。

34、根据权利要求 30~32 中的任意一项所述的图案形成方法，其特征在于所述化合物是酞菁。

35、根据权利要求 34 所述的图案形成方法，其特征在于所述酞菁是铜酞菁。

36、根据权利要求 34 所述的图案形成方法，其特征在于所述酞菁是一氧化钛酞菁、钛酞菁、氢酞菁、铝酞菁、铁酞菁、钴酞菁、锡酞菁、氟化铜酞菁、氯化铜酞菁、溴化铜酞菁或碘化铜酞菁。

37、根据权利要求 30~32 中的任意一项所述的图案形成方法，其特

征在于所述化合物是花青苷系、方𨽇系、甲亚胺系、咕吨系、氧杂菁系、偶氮系、蒽醌系、三苯甲烷系、吩噻嗪系或吩嚟噻系。

38、根据权利要求 30~32 中的任意一项所述的图案形成方法，其特征在于所述化合物是由溅射法、真空蒸镀法或离子电镀法成膜的。

5        39、根据权利要求 30~32 中的任意一项所述的图案形成方法，其特征在于所述化合物是通过磁控管法、反应性溅射法、2 极法、离子束法、对置靶法、ECR 法、3 极法或同轴型溅射法成膜的。

10       40、根据权利要求 30~32 中的任意一项所述的图案形成方法，其特征在于所述化合物是通过分子束外延法、反应性真空蒸镀法、电子束法、激光法、电弧法、电阻加热法或高频加热法成膜的。

41、根据权利要求 30~32 中的任意一项所述的图案形成方法，其特征在于所述化合物是通过反应性离子电镀法、离子束法或空心阴极法成膜的。

曝光装置用的反射镜、曝光装置用的反射型掩模、  
5 曝光装置以及图案形成方法

技术领域

本发明涉及在半导体装置的制造过程中使用的曝光装置、该曝光装置中的反射镜和反射型掩模、以及图案形成方法。

10

背景技术

随着半导体集成电路的高度集成化和半导体元件的小型化，要求刻蚀技术的快速发展。

15

目前，在平版印刷技术中，以汞灯、KrF 受激准分子激光器或 ArF 受激准分子激光器等作为曝光用光进行图案的形成。并且，为了形成图案宽度为  $0.1\mu\text{m}$  以下特别是  $70\text{nm}$  以下的微细的图案，正在探讨波长比所述曝光用光更短的  $\text{F}_2$  激光（波长： $157\text{nm}$  区域）等真空紫外线或极紫外线（EUV：波长  $1\text{nm}\sim 30\text{nm}$  区域）的应用，以及电子射线（EB）投射曝光等的 EB 的应用。

20

在这些曝光用光中，因极紫外线有望形成图案宽度为  $50\text{nm}$  以下的图案，所以特别有发展前景。

下面，参照图 4 来说明例如记载于 H.Kinoshita et al., “Recent advance of three-aspherical-mirror system for EUVL”, Proc.SPIE,vol.3997,70(2000). [2000.7 月发行]中的极紫外线曝光装置（EUV 曝光装置）的整体结构。

25

如图 4 所示，由激光等离子体或 SOR 等 EUV 光源 10 射出的 EUV 在反射型掩模 20 被选择性反射之后，依次经第一反射镜 30a、第二反射镜 30b、第三反射镜 30c 和第四反射镜 30d 的反射，最后照射到形成在半导体晶片 40 上的抗蚀膜。

30

下面，参照图 5（a）～（d）说明使用所述的 EUV 曝光装置进行的以往的图案形成方法。

首先,准备具有以下组成的化学增幅型抗蚀剂材料。

- 聚((对-叔丁氧基羰氧基苯乙烯)-(羟基苯乙烯))(其中,对-叔丁氧基羰氧基苯乙烯:羟基苯乙烯=40mol%:60mol%)(基本树脂) ..... 4.0g
- 5 三苯基硫九氟丁烷磺酸(酸发生剂) ..... 0.12g
- 丙二醇单甲醚乙酸酯(溶剂) ..... 20g

然后,如图5(a)所示,在基板1上涂布上述的化学增幅型抗蚀剂材料,形成膜厚为 $0.15\mu\text{m}$ 的抗蚀膜2。

- 接着,如图5(b)所示,对抗蚀膜2照射从数值孔径NA:0.10的EUV
- 10 曝光装置射出后由反射型掩模反射而来的极紫外线(波长:13.5nm区域)
- 3,进行图案的曝光。

- 接着,如图5(c)所示,对图案曝光的抗蚀膜2,利用电热板在 $100^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热60秒而进行曝光后的烘焙。这时,由于抗蚀膜2的曝光部
- 2a中,从酸发生剂产生酸,所以变得对碱性显影液可溶,同时因抗蚀膜2
- 15 的未曝光部2b中不会从酸发生剂产生酸,所以仍难于溶解在碱性显影液中。

接着,用2.38wt%的四甲基氢氧化铵显影液(碱性显影液)对预烘焙过的抗蚀膜2进行显影,则如图5(d)所示,可得到由抗蚀膜2的未曝光部2b构成的抗蚀图4。

- 20 但是,如图5(d)所示,抗蚀图4的图案形状变差,同时图案尺寸大致为72nm,大致比掩模尺寸(90nm)缩小了20%。

如果使用图案形状差的抗蚀图4作为掩模对被蚀刻膜进行蚀刻,则所得到的图案的形状变差,从而成为半导体元件的制造工序中的一个大问题。

25

## 发明内容

鉴于以上,本发明的目的在于不使对抗蚀膜选择性地照射极紫外线之后进行显影而得到的抗蚀图案的形状变差。

- 为了达到所述目的,本发明人等对抗蚀图形状变差的原因进行各种
- 30 研究的结果,得到了以下见解。即,向抗蚀膜照射的曝光光中包含有极



紫外线以外的光，具体地包含有红外光，并且该红外光在抗蚀膜的曝光部局部地被热吸收。从而局部地热吸收红外光的抗蚀膜发生变形，使抗蚀膜的尺寸控制性下降。下面，详细说明局部热吸收红外光的抗蚀膜的尺寸控制性下降的机理。

- 5       由入射到抗蚀膜 2 的曝光部 2a 的红外光所产生的高热将瞬间地传递到抗蚀膜 2 的未曝光部 2b，所以在未曝光部 2b，基本聚合物达到软化点以上的温度。因此认为，由显影后的未曝光部 2b 构成的抗蚀图 4 产生变形，使图案尺寸控制性下降。另外，在抗蚀膜 2 的曝光部 2a，按照通常方式进行基础聚合物和极紫外线 3 之间的反应，难以受到由红外光带来的热的影响，所以显影后以通常方式被除去。
- 10

另外，关于从 EUV 光源 1 射出的 EUV 中所含有的红外光被抗蚀膜 2 的未曝光部 2b 吸收的现象，也已公开在 H.Meiling et al.,“EXTATIC,ASML's alpha-tool development for EUVL “Proc.SPIE,vol.4688,52(2002).”[2002.7 月发行]。

- 15       本发明人等发现了，由显影后的抗蚀膜的未曝光部所构成的抗蚀图的变形是由抗蚀膜曝光部的局部所吸收的高温热量而引起的。

本发明是鉴于上述的见解而完成的，下面具体说明如下。

- 本发明的曝光装置用的反射镜具备：形成在镜面基板上且由钼和硅的多层膜构成的、反射极紫外线的反射层和形成在反射层的上面且由吸收红外线的化合物构成的吸收层。
- 20

- 根据本发明的曝光装置用的反射镜，由于在反射层的上面形成有由吸收红外线的化合物构成的吸收层，所以包含在由极紫外线构成的曝光光中的红外光在由反射镜反射时被吸收层吸收，从而照射抗蚀膜的曝光光中所含有的红外线将减弱。因此，抗蚀膜的局部吸收热量的情况得到缓解，从而由抗蚀膜的显影而得到的抗蚀图的形状不会变差。
- 25

在本发明的曝光装置用的反射镜中，作为化合物优选的是酞菁。

- 由于酞菁的红外线吸收性良好，所以照射在抗蚀膜上的曝光光中几乎不含红外线，从而能够可靠地防止抗蚀膜局部吸收热的情形，且能够可靠地防止抗蚀图的形状劣化。另外，由于酞菁几乎不吸收极紫外线，所以照射在抗蚀膜上的极紫外线不会减弱，从而所得抗蚀图的感度和析
- 30

像度几乎不会劣化。并且，酞菁在被照射极紫外线的高真空气氛中也非常稳定。

这时，作为酞菁，可以使用铜酞菁、一氧化钛酞菁、钛酞菁、氢酞菁、铝酞菁、铁酞菁、钴酞菁、锡酞菁、氟化铜酞菁、氯化铜酞菁、溴化铜酞菁或碘化铜酞菁等。

在本发明的曝光装置用的反射镜中，作为化合物优选的是花青苷系、方烷（squalilium）系、甲亚胺系、咕吨系、氧杂菁系、偶氮系、蒽醌系、三苯甲烷系、吩噻嗪系或吩噻噻系。

在本发明的曝光装置用的反射镜中，优选的是，化合物由溅射法、真空蒸镀法或离子电镀法成膜。

这时，作为溅射法，可以举出磁控管法、反应性溅射法、2 极法、离子束法、对置靶法、ECR 法、3 极法或同轴型溅射法。作为真空蒸镀法，可以例举分子束外延法、反应性真空蒸镀法、电子束法、激光法、电弧法、电阻加热法或高频加热法；作为离子电镀法，可以例举反应性离子电镀法、离子束法或空心阴极法。

本发明的曝光装置用的反射型掩模具备：形成在掩模基板上且由钼和硅的多层膜构成的反射极紫外线的反射层、选择性地形成在反射层的上面且吸收极紫外线的极紫外线吸收层、以及形成在反射层上的至少是没有形成极紫外线吸收层的区域且由吸收红外线的化合物构成的红外线吸收层。

根据本发明的曝光装置用的反射型掩模，由于在反射层上的至少是没有形成极紫外线吸收层的区域上形成有由吸收红外线的化合物构成的红外线吸收层，所以由极紫外线构成的曝光光中所含有的红外光在被反射型掩模反射时被红外线吸收层所吸收，从而照射在抗蚀膜上的曝光光中所含有的红外线减弱。因此，抗蚀膜的局部吸收热量的情况得到缓解，从而由抗蚀膜的显影而得到的抗蚀图的形状不会变差。

在本发明的曝光装置用的反射型掩模中，作为化合物优选的是酞菁。

如上所述，由于酞菁的红外线吸收性良好，同时又几乎不吸收极紫外线，所以能够可靠地防止抗蚀图的形状劣化，并且所得抗蚀图的感度和析像度几乎不会劣化。

这时，作为酞菁，可以使用铜酞菁、一氧化钛酞菁、钛酞菁、氢酞菁、铝酞菁、铁酞菁、钴酞菁、锡酞菁、氟化铜酞菁、氯化铜酞菁、溴化铜酞菁或碘化铜酞菁等。

在本发明的曝光装置用的反射型掩模中，作为化合物优选的是花青  
5 苷系、方𨑖系、甲亚胺系、咕吨系、氧杂菁系、偶氮系、蒽醌系、三苯甲烷系、吩噻嗪系或吩噻嗪系。

在本发明的曝光装置用的反射型掩模中，优选的是，化合物由溅射法、真空蒸镀法或离子电镀法成膜。

这时，作为溅射法，可以例举磁控管法、反应性溅射法、2 极法、  
10 离子束法、对置靶法、ECR 法、3 极法或同轴型溅射法。作为真空蒸镀法，可以例举分子束外延法、反应性真空蒸镀法、电子束法、激光法、电弧法、电阻加热法或高频加热法；作为离子电镀法，可以例举反应性离子电镀法、离子束法或空心阴极法。

本发明的第 1 曝光装置具备：具有形成在镜面基板上且由钼和硅的多层膜构成的、反射极紫外线的反射层和形成在反射层的上面且由吸收  
15 红外线的化合物构成的吸收层的反射镜。

根据本发明的第 1 曝光装置，由于在反射镜的反射层上面形成有由吸收红外线的化合物构成的吸收层，所以包含在由极紫外线构成的曝光光中的红外光在被反射镜反射时被吸收层所吸收，从而照射抗蚀膜的曝光光中所含有的红外线将减弱。因此，抗蚀膜的局部吸收热量的情况得到缓解，从而由抗蚀膜的显影而得到的抗蚀图的形状不会变差。  
20

本发明的第 2 曝光装置具备：具有形成在掩模基板上且由钼和硅的多层膜构成的反射极紫外线的反射层、选择性地形成在反射层的上面且吸收极紫外线的极紫外线吸收层、以及形成在反射层上的至少是没有形成极紫外线吸收层的区域且由吸收红外线的化合物构成的红外线吸收层的反射型掩模。  
25

根据本发明的第 2 曝光装置，由于在反射层上的至少是没有形成极紫外线吸收层的区域上形成有由吸收红外线的化合物构成的红外线吸收层，所以由极紫外线构成的曝光光中所含有的红外光在被反射型掩模反射时被红外线吸收层所吸收，从而照射在抗蚀膜上的曝光光中所含有的  
30

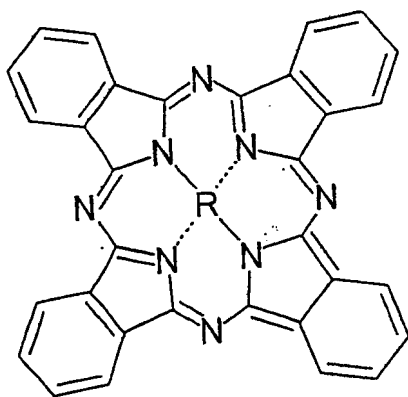
红外线减弱。因此，抗蚀膜的局部吸收热量的情况得到缓解，从而由抗蚀膜的显影而得到的抗蚀图的形状不会变差。

本发明的第3曝光装置具备：具有形成在镜面基板上且由铝和硅的多层膜构成的反射极紫外线的反射层和形成在反射层的上面且由吸收红外线的化合物构成的吸收层的反射镜；具有形成在掩模基板上且由铝和硅的多层膜构成的反射极紫外线的反射层、选择性地形成在反射层的上面且吸收极紫外线的极紫外线吸收层、以及形成在反射层上的至少是没有形成极紫外线吸收层的区域且由吸收红外线的化合物构成的红外线吸收层的反射型掩模。

根据本发明的第3曝光装置，由于在反射镜的反射层上面形成有由吸收红外线的化合物构成的吸收层，同时在反射型掩模的反射层上面的至少是没有形成极紫外线吸收层的区域上形成有由吸收红外线的化合物构成的红外线吸收层，所以照射在抗蚀膜上的曝光光中所含有的红外线将大大减弱，从而能够可靠地防止由抗蚀膜的显影而得到的抗蚀图的形状劣化。

在本发明的第1~第3曝光装置中，作为化合物，优选使用化学式1所示的酞菁。另外，在化学式1中，R表示取代基。

化学式1



如上所述，酞菁的红外线吸收性良好且几乎不吸收极紫外线，所以能够可靠地防止抗蚀图的形状劣化，同时所得抗蚀图的感度和析像度几乎不会劣化。

这时，作为酞菁，可以使用铜酞菁 ( $R=\text{Cu}$ )、一氧化钛酞菁 ( $R=\text{TiO}$ )、

钛酞菁(R=Ti)、氢酞菁(R=H)、铝酞菁(R=Al)、铁酞菁(R=Fe)、钴酞菁(R=Co)、锡酞菁(R=Sn)、氟化铜酞菁(R=CuF<sub>2</sub>)、氯化铜酞菁(R=CuCl<sub>2</sub>)、溴化铜酞菁(R=CuBr)或碘化铜酞菁(R=CuI)等。另外,在上述的酞菁中,R表示化学式1中的取代基。

5        在本发明的第1~第3曝光装置中,作为化合物优选的是花青苷系、方纈系、甲亚胺系、咕吨系、氧杂菁系、偶氮系、蒽醌系、三苯甲烷系、吩噻嗪系或吩嚅噻系。

在本发明的第1~第3曝光装置用的反射型掩模中,优选的是,化合物由溅射法、真空蒸镀法或离子电镀法成膜。

10       这时,作为溅射法,可以例举磁控管法、反应性溅射法、2极法、离子束法、对置靶法、ECR法、3极法或同轴型溅射法。作为真空蒸镀法,可以例举分子束外延法、反应性真空蒸镀法、电子束法、激光法、电弧法、电阻加热法或高频加热法;作为离子电镀法,可以例举反应性离子电镀法、离子束法或空心阴极法。

15       本发明的第1图案形成方法具有:向在基板上形成的抗蚀膜上照射由反射型掩模和反射镜反射而来的极紫外线而进行图案曝光的工序;显影被图案曝光的抗蚀膜,而形成由抗蚀膜的未曝光部构成的抗蚀图的工序;且反射镜具有:形成在镜面基板上且由钼和硅的多层膜构成的反射极紫外线的反射层和形成在反射层的上面且由吸收红外线的化合物构成的吸收层。

20       根据本发明的第1图案形成方法,由于在反射镜的反射层上面形成有由吸收红外线的化合物构成的吸收层,所以在由极紫外线构成的曝光光中所含有的红外光被反射镜反射时被吸收层所吸收,从而照射抗蚀膜的曝光光中所含有的红外线将减弱。因此,抗蚀膜的局部吸收热量的情况得到缓解,从而由抗蚀膜的显影而得到的抗蚀图的形状不会变差。

25       本发明的第2图案形成方法具有:向在基板上形成的抗蚀膜照射由反射型掩模和反射镜反射而来的极紫外线而进行图案曝光的工序;显影被图案曝光的抗蚀膜,而形成由抗蚀膜的未曝光部构成的抗蚀图的工序;且反射型掩模具有,形成在掩模基板上且由钼和硅的多层膜构成的反射极紫外线的反射层、选择性地形成在反射层上且吸收极紫外线的极紫外

线吸收层、以及形成在反射层上的至少是没有形成极紫外线吸收层的区域且由吸收红外线的化合物构成的红外线吸收层。

根据本发明的第 2 图案形成方法，由于在反射型掩模的反射层上的至少是没有形成有极紫外线吸收层的区域上形成有由吸收红外线的化合物构成的红外线吸收层，所以由极紫外线构成的曝光光中所含有的红外光被反射型掩模反射时被红外线吸收层所吸收，从而照射在抗蚀膜上的曝光光中所含有的红外线减弱。因此，抗蚀膜的局部吸收热量的情况得到缓解，从而由抗蚀膜的未曝光部构成的抗蚀图的形状不会变差。

本发明的第 3 图案形成方法具有：向在基板上形成的抗蚀膜照射由反射型掩模和反射镜反射而来的极紫外线而进行图案曝光的工序；显影被图案曝光的抗蚀膜，而形成由抗蚀膜的未曝光部构成的抗蚀图的工序；且反射型掩模具有，形成在掩模基板上且由钼和硅的多层膜构成的反射极紫外线的反射层、选择性地形成在反射层上且吸收极紫外线的极紫外线吸收层、以及形成在反射层上的至少是没有形成极紫外线吸收层的区域且由吸收红外线的化合物构成的红外线吸收层；且反射镜具有：形成在镜面基板上且由钼和硅的多层膜构成的反射极紫外线的反射层和形成在反射层的上面且由吸收红外线的化合物构成的吸收层。

根据本发明的第 3 图案形成方法，由于在反射镜的反射层上形成有由吸收红外线的化合物构成的吸收层，同时在反射型掩模的反射层上的至少是没有形成有极紫外线吸收层的区域上形成有由吸收红外线的化合物构成的红外线吸收层，所以照射在抗蚀膜上的曝光光中所含有的红外线将大大减弱，从而能够可靠地防止由抗蚀膜的未曝光部构成的抗蚀图的形状的劣化。

在本发明的第 1～第 3 的图案形成方法中，抗蚀膜优选由化学增幅型抗蚀材料构成。

在本发明的第 1～第 3 的图案形成方法中，作为化合物优选的是酞菁。

如上所述，由于酞菁的红外线吸收性良好，同时又几乎不吸收极紫外线，所以能够可靠地防止抗蚀图的形状劣化，并且所得抗蚀图的感度和析像度几乎不会劣化。

这时，作为酞菁，可以使用铜酞菁、一氧化钛酞菁、钛酞菁、氢酞菁、铝酞菁、铁酞菁、钴酞菁、锡酞菁、氟化铜酞菁、氯化铜酞菁、溴化铜酞菁或碘化铜酞菁等。

在本发明的第 1～第 3 的图案形成方法中，作为化合物优选的是花  
5 青苷系、方𨑖系、甲亚胺系、咕吨系、氧杂菁系、偶氮系、蒽醌系、三苯甲烷系、吩噻嗪系或吩噻系。

在本发明的第 1～第 3 的图案形成方法中，优选的是，化合物由溅射法、真空蒸镀法或离子电镀法成膜。

这时，作为溅射法，可以例举磁控管法、反应性溅射法、2 极法、  
10 离子束法、对置靶法、ECR 法、3 极法或同轴型溅射法。作为真空蒸镀法，可以例举分子束外延法、反应性真空蒸镀法、电子束法、激光法、电弧法、电阻加热法或高频加热法；作为离子电镀法，可以例举反应性离子电镀法、离子束法或空心阴极法。

## 15 附图说明

图 1 是本发明实施例 1 的反射型掩模的截面图。

图 2 是本发明实施例 1 的反射镜的截面图。

图 3 (a)～(d) 是表示本发明实施例 1 的图案形成方法的各工序的截面图。

20 图 4 是表示本发明的实施例 1 和以往例的曝光装置的全体构成的示意图。

图 5 (a)～(d) 是表示以往例的图案形成方法的各工序的截面图。

图 6 (a) 表示氢酞菁的吸收特性，图 6 (b) 表示铝酞菁的吸收特性，图 6 (c) 表示钛酞菁的吸收特性，图 6 (d) 表示铁酞菁的吸收特性，图 6 (e) 表示钴酞菁的吸收特性，图 6 (f) 表示铜酞菁的吸收特性。

25

## 具体实施方式

下面，参照附图说明本发明的实施例 1。

在本发明的实施例 1 中，如图 4 所示，由激光等离子体或 SOR 等 EUV  
光源 10 射出的 EUV 在反射型掩模 20 被选择性反射之后，依次经第一反  
30 射镜 30a、第二反射镜 30b、第三反射镜 30c 和第四反射镜 30d 的反射，

最后照射在形成在半导体晶片 40 上的抗蚀膜。

作为本发明实施例 1 的特征，如图 1 所示，反射型掩模 20 具有：由铂等构成的镜面基板 21、形成在该镜面基板 21 上面且由钼和硅交替层叠的多层膜所构成的反射极紫外线的反射层 22、形成在该反射层 22 的上方且由吸收红外线的化合物构成的吸收层 23。关于吸收层 23 的结构将在后面详述。

另外，作为本发明的实施例 1，如图 2 所示，第一反射镜 30a、第二反射镜 30b、第 3 反射镜 30c 和第四反射镜 30d 具备：由硅或玻璃基板等构成的掩模基板 31；形成在该掩模基板 31 的上面且由钼和硅交替层叠的多层膜所构成的、反射极紫外线的反射层 32；选择性地形成在该反射层 32 的上面且由  $\text{SiO}_2$  或 Ru 等构成的缓冲层 33；形成在该缓冲层 33 的上面且由 Cr 或 TaN 等构成的、吸收极紫外线的极紫外线吸收层 34；形成在反射层 32 上的至少是没有形成有极紫外线吸收层 34 的区域且由吸收红外线的化合物构成的红外线吸收层 35。另外，在图 2 中，红外线吸收层 35 形成在反射层 32 和极紫外线吸收层 34 的整个面上，但也可以形成在反射层 32 上的至少是没有形成有极紫外线吸收层 34 的区域。另外，在图 2 中，红外线吸收层 35 形成在反射层 32 和极紫外线吸收层 34 的上方，但也可以形成在反射层 32 和缓冲层 33 之间。

另外，在本发明的实施例 1 中，第一反射镜 30a、第二反射镜 30b、第三反射镜 30c、第四反射镜 30d 全都具有红外线吸收层 35，但也可以是第一、第二、第三、第四反射镜 30a、30b、30c、30d 中的至少一个具有红外线吸收层 35。

另外，在本发明的实施例 1 中，反射型掩模和反射镜均具有由吸收红外线的化合物构成的吸收层，但也可以是反射型掩模或反射镜具有由吸收红外线的化合物构成的吸收层。

在这里，对构成反射型掩模 20 的吸收层 23 和第一～第四反射镜 30a～30d 的红外线吸收层 35 的、吸收红外线的化合物进行说明。

作为吸收红外线的化合物，优选使用铜酞菁、一氧化钛酞菁、钛酞菁、氢酞菁、铝酞菁、铁酞菁、钴酞菁、锡酞菁、氟化铜酞菁、氯化铜酞菁、溴化铜酞菁或碘化铜酞菁等酞菁。



由于酞菁对红外线的吸收性良好，所以照射到抗蚀膜上的曝光光中几乎不含红外线，从而能够可靠地避免抗蚀膜局部地吸收热量的情形，且可靠地防止抗蚀图的形状劣化。另外，由于酞菁几乎不吸收极紫外线，所以照射在抗蚀膜上的极紫外线不会减弱，得到的抗蚀图的感度和析像度几乎不会劣化。并且，酞菁在可照射极紫外线的高真空气氛中也非常稳定。

图 6 (a) 表示氢酞菁的吸收特性，图 6 (b) 表示铝酞菁的吸收特性，图 6 (c) 表示钛酞菁的吸收特性，图 6 (d) 表示铁酞菁的吸收特性，图 6 (e) 表示钴酞菁的吸收特性，图 6 (f) 表示铜酞菁的吸收特性。在图 6 (a) ~ (f) 中，实线表示将各化合物溶解在氯苯溶液中时的吸收光谱，虚线表示在各化合物成为分散相时的吸收光谱。

如图 6 (a) ~ (f) 所示，波长为 650nm~750nm 带的红外线区域中的吸收特性特别大，由此可知酞菁化合物对红外线的吸收特性优异。

此外，对吸收红外线的化合物的量没有特别的限定，由于酞菁可有效地吸收红外光，所以 10 μ m 以下的膜厚也无妨。

另外，作为吸收红外线的化合物，除了酞菁之外，还可以使用花青苷系、方烯系、甲亚胺系、咕吨系、氧杂菁系、偶氮系、蒽醌系、三苯甲烷系、吩噻嗪系或吩噻噻系的物质。

还有，作为吸收红外线的化合物，可以利用磁控管法、反应性溅射法、2 极法、离子束法、对置靶法、ECR 法、3 极法或同轴型溅射法等溅射法；分子束外延法、反应性真空蒸镀法、电子束法、激光法、电弧法、电阻加热法或高频加热法等真空蒸镀法或反应性离子电镀法、离子束法或空心阴极法等离子电镀法成膜。

下面，参照图 3 说明使用所述的具有反射型掩模 20 或第一~第四的反射镜 30a~30d 的曝光装置形成抗蚀图的方法。

首先准备具有以下组成的化学增幅型抗蚀材料。

聚 ((对-叔丁氧基羰氧基苯乙烯) - (羟基苯乙烯)) (其中，对-叔丁氧基羰氧基苯乙烯 : 羟基苯乙烯=40mol%: 60 mol%) (基础树脂)	4.0g
三苯基铈九氟丁烷磺酸 (酸发生剂)	0.12g

丙二醇单甲醚乙酸酯(溶剂)..... 20g

然后,如图3(a)所示,在基板100上涂布上述的化学增幅型抗蚀剂材料,形成膜厚为 $0.15\mu\text{m}$ 的抗蚀膜101。

接着,如图3(b)所示,对抗蚀膜101照射从数值孔径NA: 0.10的EUV  
5 曝光装置射出后由反射型掩模20和第一~第四反射镜30a~30d反射而来的极紫外线(波长: 13.5nm区域)102,进行图案的曝光。

接着,如图3(c)所示,对图案曝光的抗蚀膜101,利用加热板在 $100^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热60秒而进行预烘焙。这时,由于抗蚀膜101的曝光部101a中从酸发生剂产生酸,所以变得对碱性显影液可溶,同时因抗蚀膜101的  
10 未曝光部101b中不会从酸发生剂产生酸,所以仍难于溶解在碱性显影液中。

接着,用2.38wt%的四甲基氢氧化铵显影液(碱性显影液)对预烘焙过的抗蚀膜101进行显影,则如图3(d)所示,得到由抗蚀膜101的未曝光部101b构成且具有良好的截面形状的抗蚀图103。

15 下面,说明为了评价本发明的实施例1而进行的试验例。

使用具备具有由利用分子束外延法蒸镀的铜酞菁(吸收红外线的化合物)构成的吸收层23的反射型掩模20且第一~第四反射镜30a~30d中的3个反射镜具有由用分子束外延法蒸镀的铜酞菁(吸收红外线的化合物)构成的红外线吸收层35的曝光装置,根据图3(a)~(d)所示的工序  
20 形成了抗蚀图103。

根据本试验例,由于在曝光光中所含有的红外线更有效地被反射型掩模和反射镜所吸收,所以抗蚀图103的截面形状是矩形状,且相对于反射型掩模的反射区域的图案宽度为90nm,而抗蚀图103的图案宽度为87.3nm。即,抗蚀图案103的图案宽度相对于反射型掩模的图案宽度的缩  
25 小率为3%,极其良好。

根据本发明的曝光装置用的反射镜、曝光装置用的反射型掩模、第1~第3的曝光装置或第1~第3的图案形成方法,抗蚀膜的局部吸收热量的情况得到缓解,从而可防止由抗蚀膜的显影而得到的抗蚀图形状的劣化。

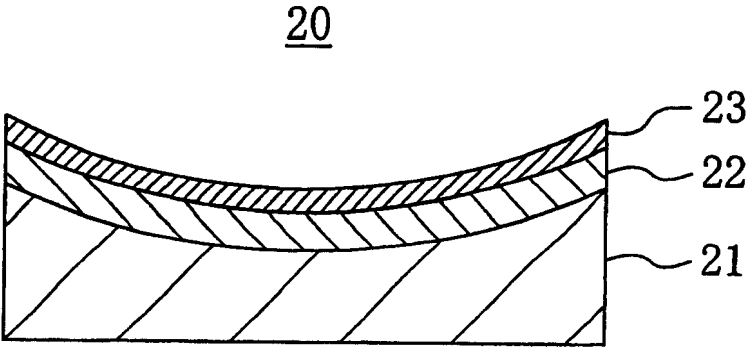


图 1

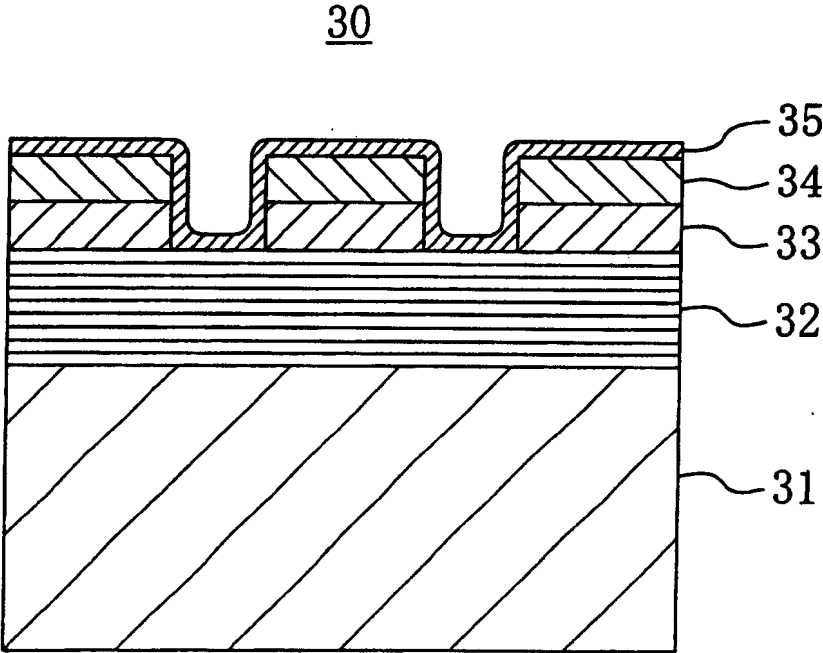


图 2

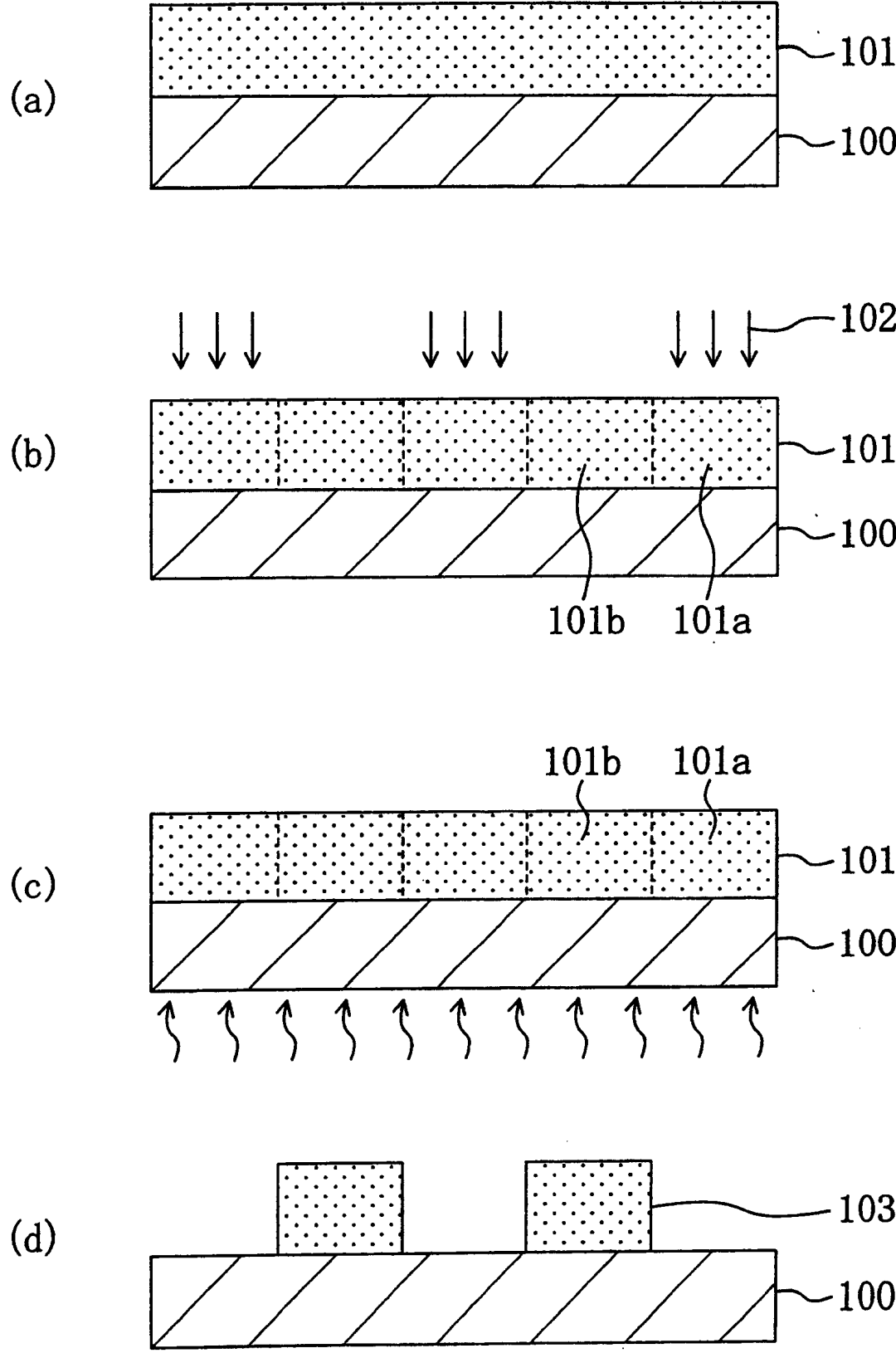


图 3

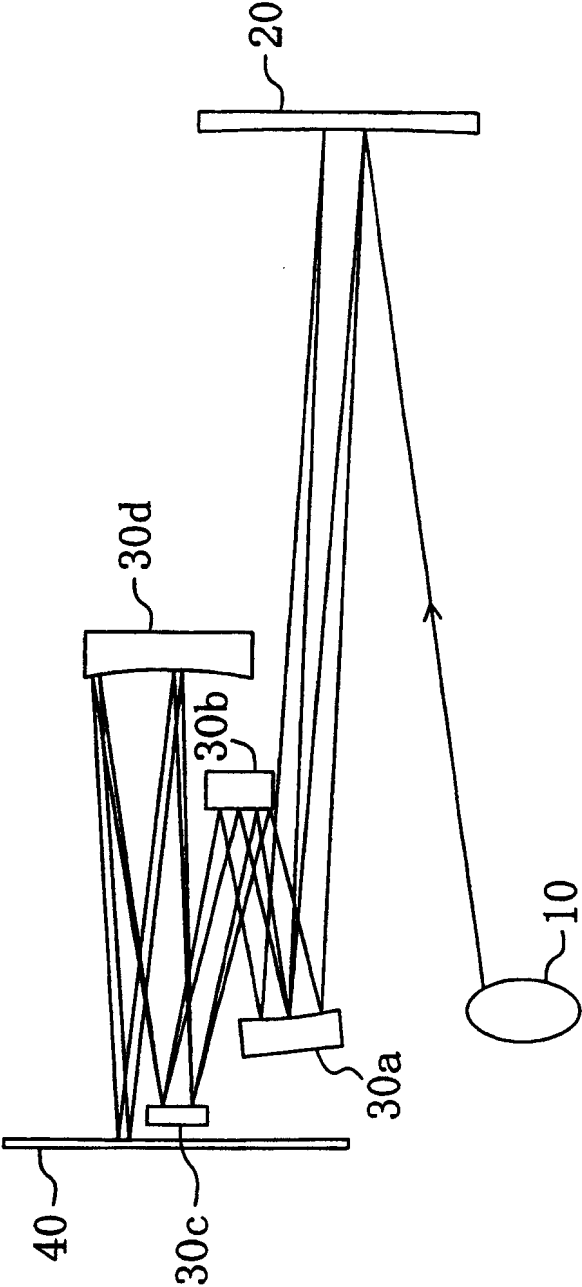


图 4

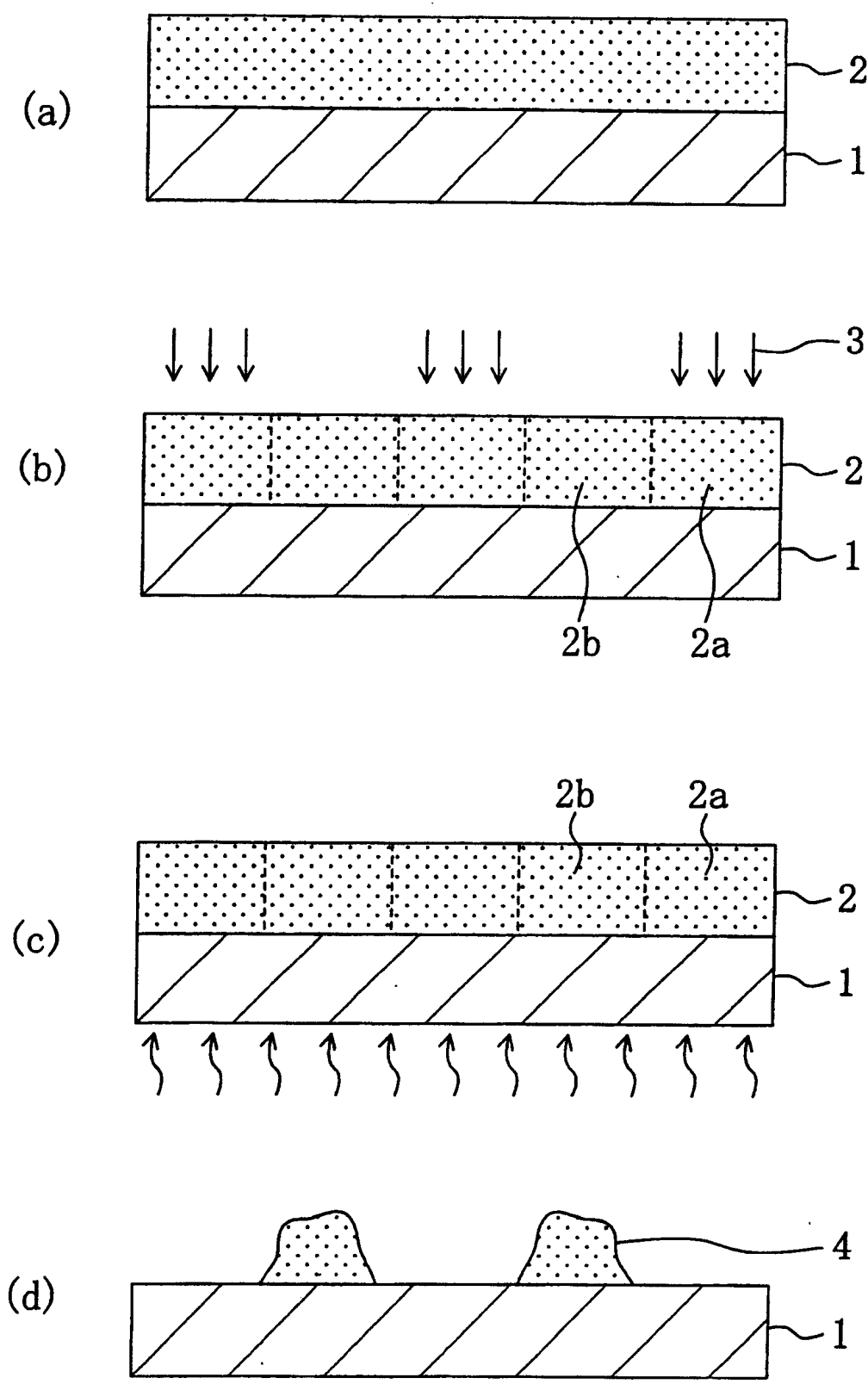


图 5

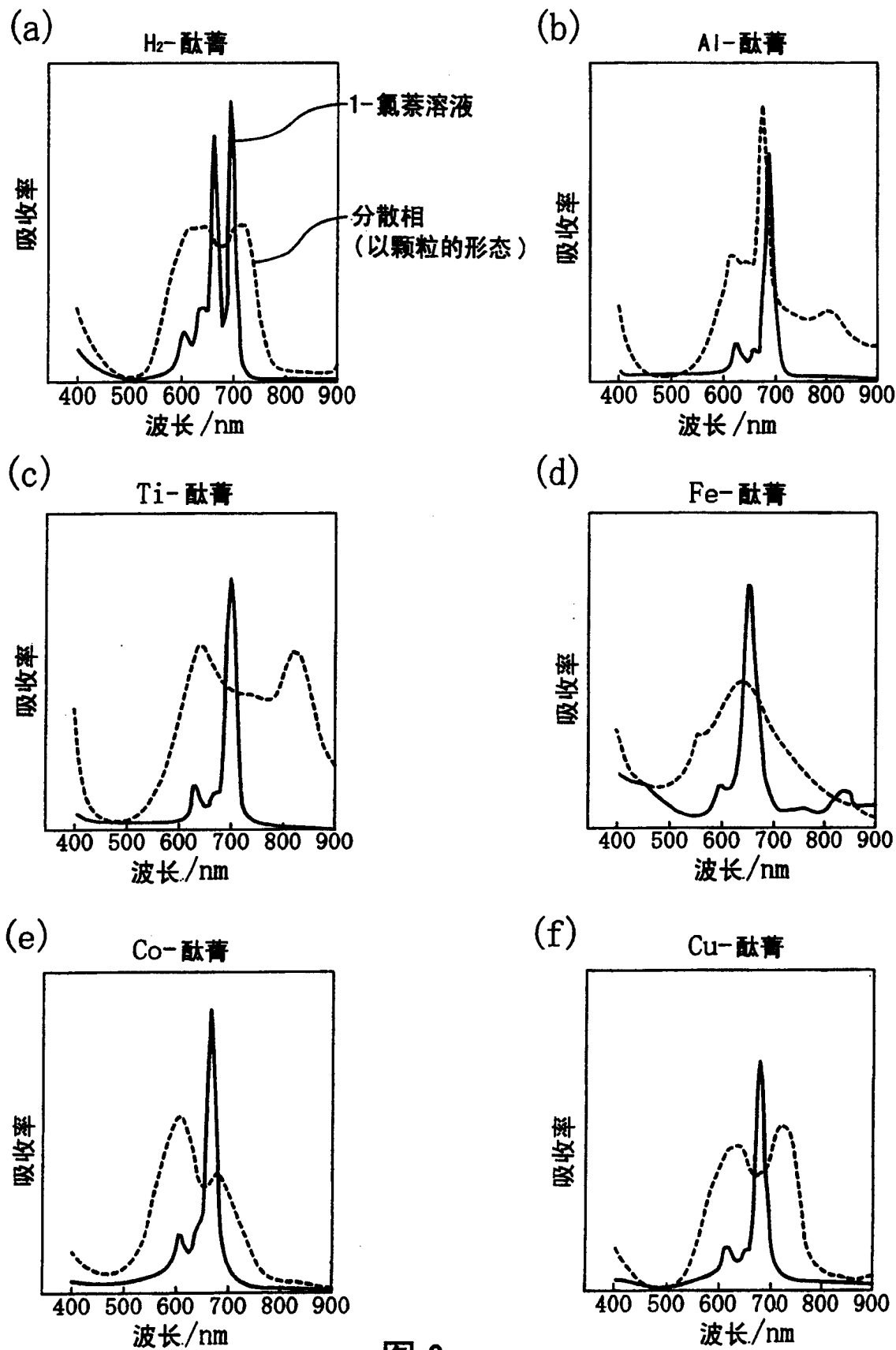


图 6