(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年1月9日(09.01.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/008978 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 1/62 (2012.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/025424

(22) 国際出願日： 2019年6月26日(26.06.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-129345 2018年7月6日(06.07.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ (**KANEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目３番１８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 川島 雄樹 (**KAWASHIMA, Yuki**); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西５丁目１－１ 株式会社カネカ内 Osaka (JP).

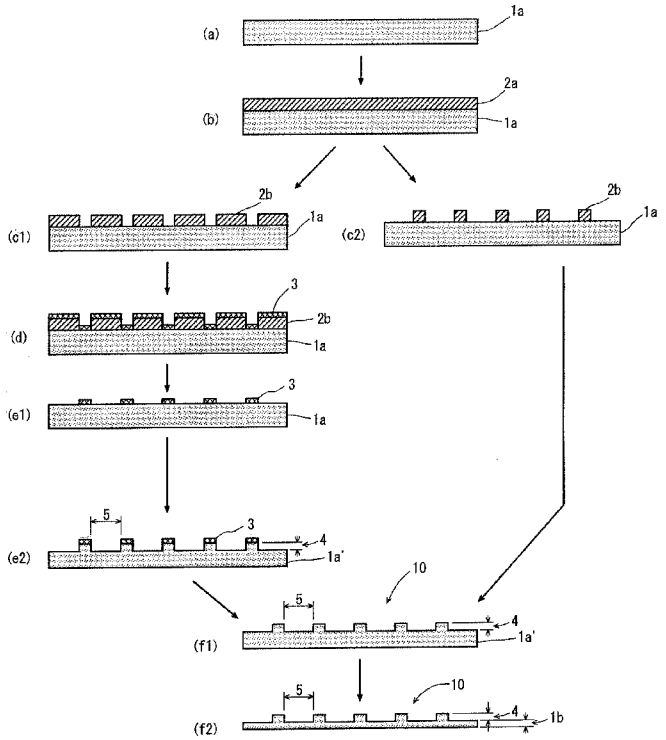
(74) 代理人: 特許業務法人アスフィ国際特許事務所 (**USFI PATENT ATTORNEYS INTERNATIONAL OFFICE**); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島２丁目１番１６号 フジタ東洋紡ビル９階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

WO 2020/008978 A1

(54) **Title:** REINFORCED PELLICLE FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称： 補強ペリクル膜及び補強ペリクル膜の製造方法



(57) **Abstract:** The objective of the present invention is to provide a reinforced pellicle film that suppresses the generation of outgas, has high heat resistance and durability, and has excellent EUV transmissivity. A reinforced pellicle film characterized by comprising a pellicle film constituted from a carbon film, and a support material layer formed on one or both surfaces of the pellicle film and having a plurality of openings, the pellicle film and the support material layer comprising the same carbon material.

[続葉有]

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、アウトガスの発生を抑制し、耐熱性及び耐久性が高く、ＥＵＶ透過率に優れる補強ペリクル膜等を提供することを目的とする。 炭素膜から構成されるペリクル膜と、このペリクル膜の片面又は両面に形成された複数の開口部を有する支持材層とを備え、該ペリクル膜と該支持材層が同一炭素材料からなることを特徴とする補強ペリクル膜。

明　細　書

発明の名称 ： 補強ペリクル膜及び補強ペリクル膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、補強ペリクル膜及び補強ペリクル膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、より微細な半導体加工において、極端紫外線リソグラフィーの技術が開発されている。極端紫外線によるフォトリソグラフィー装置には、フォトマスクに貼り付ける防塵用の保護膜として、ペリクル膜が使用されており、このペリクル膜は、極端紫外線を吸収したり散乱させたりする細かい異物の混入や付着を防止する部材として有用である。

このペリクル膜は、極端紫外線の透過性のみならず、極端紫外線由来の熱の拡散、強度等が必要とされる。

[0003] 例えば、膜強度を向上させたペリクル膜（補強ペリクル膜ともいう）として、ペリクル膜がシリコン、金属等からなるメッシュ状の基板、金属ワイヤ等の支持材によって支持された複合膜が知られている（特許文献１、特許文献２）。

これら特許文献１及び２の補強ペリクル膜は、例えば図２に示すように、ペリクル膜１ｂと、このペリクル膜の片面に形成された複数の開口部を有する支持材層４とから構成され、ペリクル膜１ｂと支持材層４は接着剤で接合されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０１４／１８８７１０号パンフレット

特許文献2：特開２０１５－１８２２８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 補強ペリクル膜は、高い膜強度が要求されるところ、膜強度とＥＵＶ透過

率は、トレードオフの関係にあり、ＥＵＶ透過率が十分であっても、膜強度は低くなるという問題があった。

また、ペリクル膜と支持材層を接着する場合、接着剤が高温下で揮発して、アウトガスが発生するという問題もある。

さらには、従来の支持材層では、耐熱性が不十分であり、開口部を構成する線状部の幅（線幅）は強度を保持する点で厚くなる傾向があり、ＥＵＶ透過率にも影響を及ぼす。他方で、支持材層の材料によっては、ＥＵＶ照射により加熱時の熱膨張率の差による破損も懸念される。

[0006] 上記問題に鑑み、本発明は、アウトガスの発生を抑制し、耐熱性及び耐久性が高く、ＥＵＶ透過率に優れる補強ペリクル膜及び補強ペリクル膜の製造方法を提供することを目的とする。

他方、本発明は、加熱時でも破損や剥離が生じない補強ペリクル膜やその製造方法を提供することも課題として掲げる。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決した本発明の要旨は、以下の通りである。

［１］ 炭素膜から構成されるペリクル膜と、このペリクル膜の片面又は両面に形成された複数の開口部を有する支持材層とを備え、該ペリクル膜と該支持材層が同一炭素材料からなることを特徴とする補強ペリクル膜。

［２］ 前記炭素膜及び前記支持材層が、炭素質膜又はグラファイト膜である［１］に記載の補強ペリクル膜。

［３］ 前記炭素膜と前記支持材層が、一体形成されている［１］又は［２］に記載の補強ペリクル膜。

［４］ 前記炭素膜と前記支持材層が、接着層又は接合層を介することなく同一炭素材料から形成されている、［１］～［３］のいずれかに記載の補強ペリクル膜。

［５］ 前記支持材層の開口率が、８０％以上である［１］～［４］のいずれかに記載の補強ペリクル膜。

［６］ 前記ペリクル膜の厚さが１～１００ｎｍであり、前記支持材層の厚

さが１～５００ｎｍである［１］～［５］のいずれかに記載の補強ペリクル膜。

［７］　［１］～［６］のいずれかに記載の補強ペリクル膜の製造方法であり、

ペリクル膜より厚い炭素膜上に、所定の開口パターンを有する第一被覆層を形成する工程、

前記炭素膜及び前記第一被覆層のそれぞれに第二被覆層を積層する工程、

前記炭素膜に積層された前記第二被覆層を残しつつ、前記第一被覆層及び前記第一被覆層に積層した前記第二被覆層の両方を前記炭素膜から除去する工程、

前記第二被覆層形成面側から前記炭素膜を厚さ方向に削除するエッチングを開始する工程、

前記炭素膜から支持材層が露出した後、前記エッチングを終了する工程、及び

前記第二被覆層を除去する工程を含み、炭素膜から構成されるペリクル膜とこのペリクル膜の片面又は両面に形成された複数の開口部を有する支持材層が同一炭素材料からなることを特徴とする補強ペリクル膜の製造方法。

［８］　前記エッチングが、前記炭素膜の片面又は両面に対して行われる［７］に記載の製造方法。

［９］　前記第一被覆層がレジストから構成され、前記第二被覆層が金属から構成される［７］又は［８］に記載の製造方法。

［１０］　前記エッチング後に、前記第二被覆層が酸で除去される［７］～［９］のいずれかに記載の製造方法。

［１１］　前記第二被覆層が、アルミニウムから構成される［７］～［１０］のいずれかに記載の製造方法。

発明の効果

[0008]　本発明によれば、アウトガスの発生を抑制し、耐熱性及び耐久性が高く、ＥＵＶ透過率に優れる補強ペリクル膜及び補強ペリクル膜の製造方法を提供

することができる。

また、本発明によれば、炭素膜と支持材層との間で線膨張率の差が無い補強ペリクル膜が得られる為、加熱時でも破損や剥離が生じない。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は、本発明の補強ペリクル膜の製造方法の一例を示す概略フロー図である。

[図2]図２は、補強ペリクル膜における支持材層の開口率を算出する場合の各パラメータを示す図である。

[図3]図３は、本発明の補強ペリクル膜の一例を示す斜視図である。

[図4]図４は、本発明の補強ペリクル膜の別例を示す斜視図である。

[図5]図５は、本発明の補強ペリクル膜の他の例を示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本明細書で使用する用語の意味を説明する。

（１）極端紫外線（ＥＵＶ、Ｅｘｔｒｅｍｅ　Ｕｌｔｒａ　Ｖｉｏｌｅｔ）

本明細書でＥＵＶは、波長が５ｎｍ～３０ｎｍ、好ましくは５ｎｍ～１３．５ｎｍの光のことを意味する。本発明のペリクル複合体は該ＥＵＶによるリソグラフィー法に使用することが好ましい。

[0011] （２）ペリクル複合体

ペリクル複合体は、露光パターンを反映したフォトマスクのパターン面を保護するために使用され、ペリクル膜と、該ペリクル膜の外縁に設けられた枠部（ペリクル枠）とで構成される。ペリクル膜の形状は特に限定されず、円形、楕円形、多角形などから適宜選択できる。ペリクル膜の好ましい形状は、正方形、長方形などの四角形である。本発明のペリクル膜として、後述する補強ペリクル膜を使用することが好ましい。

[0012] （３）ペリクル枠

ペリクル枠はペリクル膜に形成される枠部を意味し、ペリクル複合体でフォトマスクを覆う為に使用される。ペリクル枠は、露光装置内とペリクル複

合体内の気圧を一定にするため、通気孔を有していてもよい。

[0013] （４）補強ペリクル膜

ペリクル複合体の膜部を指す。本発明において、補強ペリクル膜は、炭素膜（Ａ）から構成されるペリクル膜と、このペリクル膜の片面又は両面に形成された複数の開口部を有する支持材層（Ｂ）とを備える。支持材層（Ｂ）については、後述する。

[0014] （５）炭素膜（Ａ）

炭素膜（Ａ）とは、実質的に炭素原子から構成される膜を意味し、本発明では前記ペリクル膜の構成部材として使用される。炭素膜の厚さは、例えば、１０００ｎｍ以下であり、１ｎｍ以上１００ｎｍ以下であることが好ましく、１ｎｍ以上５０ｎｍ以下であることがより好ましく、１ｎｍ以上３０ｎｍ以下であることが特に好ましい。

本発明において、炭素膜の厚さは、補強ペリクル膜、ペリクル膜の厚さと同義である。

炭素膜の面積は、例えば、１００ｃｍ^{2}以上、好ましくは１２０ｃｍ^{2}以上、より好ましくは１５０ｃｍ^{2}以上３０００ｃｍ^{2}以下である。炭素膜の形状は特に限定されないが、長方形又は正方形であることが好ましく、一辺の長さは例えば１０ｃｍ以上であり、１５ｃｍ以上が好ましく、２０ｃｍ以上であることがより好ましい。波長１３．５ｎｍのＥＵＶの炭素膜透過率は、例えば、５５％以上９９％以下、好ましくは７４％以上９９％以下、より好ましくは８４％以上９９％以下である。

炭素膜の表面粗さ（Ｓａ）は、例えば、０．１ｎｍ以上、５００ｎｍ以下である。表面粗さは、１ｎｍ以上が好ましく、より好ましくは３ｎｍ以上であり、更に好ましくは５ｎｍ以上であり、また３５０ｎｍ以下が好ましく、２００ｎｍ以下がより好ましく、１００ｎｍ以下が更に好ましい。なお表面粗さＳａは、ＩＳＯ　２５１７８に基づいて求められる算術平均厚さを意味する。表面粗さが小さいほどＥＵＶ透過率は向上する。

[0015] 炭素膜には、炭素質膜、ダイヤモンド様炭素膜（ＤＬＣ）、グラフェン膜

、グラファイト膜などが含まれ、前記炭素質膜には無定形炭素膜、アモルファスカーボン膜などが含まれる。好ましい炭素膜は、炭素質膜、グラフェン膜、グラファイト膜などであり、より好ましくは炭素質膜、グラファイト膜である。

[0016] 炭素質膜と、グラフェン膜又はグラファイト膜とはレーザーラマン測定結果に基づいて区別できる。レーザーラマン分光の場合、１５７５～１６００ｃｍ$^{-1}$付近にグラファイト構造に起因するＧバンドが現れ、１３５０～１３６０ｃｍ$^{-1}$付近にアモルファスカーボン構造に起因するＤバンドが現れる。ラマンスペクトルにおけるＧバンド強度（Ｉ（Ｇ））と、Ｄバンド（Ｉ（Ｄ））の強度との比（Ｉ（Ｄ）／Ｉ（Ｇ）；Ｄ／Ｇバンド強度比）が０．５を超えるものが炭素質膜に分類され、Ｄ／Ｇバンド強度比が０．５以下のものがグラフェン膜又はグラファイト膜に分類される。

[0017] 炭素質膜のＤ／Ｇバンド強度比は、好ましくは２．５以下、より好ましくは０．７以上１．５以下、特に好ましくは０．９以上１．３以下である。蒸着やスパッタリングなどの方法で作製される典型的なアモルファス炭素であるＧｌａｓｓｙ　ｃａｒｂｏｎのＤ／Ｇバンド強度比は１．８～２．０程度である。Ｄ／Ｇバンド強度比が１．５以下の炭素質膜は適当な方法で入手乃至製造でき、例えば、芳香族ポリイミド膜を炭素化することによって製造することが好ましい。前記芳香族ポリイミド膜は、例えば、ピロメリット酸二無水物と、４，４－ジアミノジフェニルエーテル（ＯＤＡ）、ｐ－フェニレンジアミン（ＰＤＡ）とを組み合わせて作製されるポリアミド酸に無水酢酸等の酸無水物に代表される脱水剤や、ピコリン、キノリン、イソキノリン、ピリジン等の第３級アミン類をイミド化促進剤として用い、イミド転化するケミカルキュア法による膜が好ましい。芳香族ポリイミド膜の炭素化処理（熱処理）は、窒素、アルゴンあるいはアルゴンと窒素の混合ガスなどの不活性ガス雰囲気下、９００～２０００℃程度で１５～３０分行えばよい。炭素化処理温度までの昇温速度は特に限定されないが、例えば５℃／分以上、１５℃／分以下である。炭素化熱処理の後は、自然冷却などにより室温まで冷

却すればよい。

[0018] 炭素質膜の厚さは、上述の炭素膜の厚さと同様の範囲から選択できる。炭素質膜の表面粗さ（Ｓａ）も、上述の炭素膜の表面粗さ（Ｓａ）と同様である。

[0019] グラフェン膜又はグラファイト膜のＤ／Ｇバンド強度比は、０以上０．５以下、好ましくは０以上０．１以下、より好ましくは０以上０．０５以下である。

[0020] 前記グラフェン膜は、グラフェン単層膜又は厚さ５ｎｍ未満のグラフェン多層膜などが挙げられる。グラファイト膜は、厚さ５ｎｍ以上の膜であり、その厚さの好ましい範囲は炭素膜の好ましい範囲と同様である。

グラファイト膜の表面粗さ（Ｓａ）は、上述の炭素膜の表面粗さ（Ｓａ）と同様である。

[0021] グラフェン膜又はグラファイト膜は、前記芳香族ポリイミド膜から得られる炭素質膜を炭化温度より高い温度、例えば、２０００℃超３３００℃以下、好ましくは２２００℃以上３２００℃以下、より好ましくは２４００℃以上３０００℃以下で熱処理することで得ることができる。

[0022]（６）支持材層（Ｂ）

支持材層（Ｂ）は、ＥＵＶ透過率を高いレベルで維持したまま、ペリクル膜の強度を補強する役割を担う層である。支持材層は、支持材部と言い換えてもよく、支持材のみで構成されていてもよい。

支持材層（Ｂ）は、炭素膜（Ａ）から構成されるペリクル膜の片面又は両面に形成された複数の開口部を有する。開口部は、任意の形状であればよく、円形、楕円形、三角形、長方形、正方形、及び菱形等の四角形、五角形、六角形等の多角形、又はこれらの組み合わせ等であることが好ましい。

開口部は、凸部と凹部から形成される部分であってもよく、凸部は、そのまま支持材層を構成してもよく、凹部は、そのまま炭素膜（Ａ）が露出した部分（炭素膜（Ａ）表面部）となってもよい。

開口部が例えば四角形である場合、支持材層は、ストライプ状の開口部を

有していてもよく、２以上のストライプ状が互いに交差して形成される開口部を有していてもよい。

支持材層全体は、上記開口部を有するメッシュ状膜を形成していることが好ましい。

[0023] 支持材層の厚さは、１ｎｍ～５００ｎｍであることが好ましく、より好ましくは５ｎｍ～３００ｎｍ、さらに好ましくは１０ｎｍ～１５０ｎｍである。支持材層の厚さは、例えばレーザー顕微鏡で測定することができる。開口部の厚さは支持材層の厚さと同じであってもよく異なっていてもよい。

[0024] 補強ペリクル膜の横断面において、支持材層の開口部は、隣り合う１対の凸部（線状部ともいう）から構成されていることが好ましい。開口部の凸部（凸部は、本明細書において補強ペリクル膜面に対して垂直な面に示される凸部である）が正多角形である場合、支持材層の開口部の線径ｗ、辺長Ｑ、周期Ｐ、目開きＬ、開口率Ｏを説明する（図２を参照する）。これらのパラメータは、特開２０１５－１８２２８号公報に記載の通りである。

[0025] 支持材層の開口部を構成する凸部の太さは、支持材層の開口部の線径ｗとして表される。凸部の断面形状が方形の場合、線幅をｗ１、線厚をｗ２とし、断面形状が正方形又は円形の場合、ｗ１＝ｗ２＝ｗとなる。

線幅ｗ１は、例えば１ｎｍ～５０００ｎｍ、好ましくは５ｎｍ～４０００ｎｍ、より好ましくは１０ｎｍ～３０００ｎｍである。

線厚ｗ２は、例えば１ｎｍ～４００ｎｍ、好ましくは５ｎｍ～２００ｎｍ、より好ましくは１０ｎｍ～１００ｎｍである。以下、特に断らない限り、凸部の断面形状は便宜上、正方形であるとする。

[0026] 支持材層の開口部が正多角形である場合、開口部の辺の寸法（隣り合う凸部の線幅ｗ１の中央線間の長さ）は、辺長Ｑとして表される（図２に図示せず）。

辺長Ｑは、例えば１μｍ～５０００μｍ、好ましくは５μｍ～４０００μｍ、より好ましくは１０μｍ～３０００μｍである。

[0027] 支持材層の開口部の周期Ｐは、図２に示すように、２次元平面を当該正多

角形で埋め尽くすとしたときの、方形状の周期的な最小の繰り返し単位の寸法（隣り合う方形における同一辺間の長さ）を表す。支持材層の開口部を構成する凸部が正方形である場合、方形の隣り合う方形における同一辺の寸法が同じであり、周期Ｐは１つの値、辺長Ｑと同じ値となるが、支持材層の開口部が正三角形及び正六角形では、方向により周期は異なってもよい。

周期は、上記辺長と同様であってもよい。

[0028] 支持材層の目開きＬは、辺長Ｑから線径ｗを差し引いた値として表される。すなわち、支持材層の目開きＬは、凸部同志の開口部が作る最小単位の正多角形の向かい合う辺と辺の寸法である。支持材層のメッシュ比Ｄは、目開きＬを辺長Ｑで割った値（Ｌ／Ｑ）として表される。

メッシュ比Ｄ＝Ｌ／Ｑ＝１－ｗ１／Ｑ …（Ａ）

なお、メッシュ比Ｄを支持材層の開口部の形状に応じて、支持材層が正三角形の開口部を有する場合、メッシュ比をＤ（Ａ）、支持材層が正方形の開口部を有する場合、メッシュ比をＤ（Ｂ）、支持材層が正六角形の開口部を有する場合、メッシュ比をＤ（Ｃ）と示されてもよい。

メッシュ比Ｄは、例えば０．９５～１．００であり、好ましくは０．９８～１．００である。

[0029] 支持材層の開口率Ｏは、二次元平面を埋め尽くしたときの（支持材層全体の表面積に対する）、正多角形の開口部の割合（通常％表記する）として表される。ただし、後述する数式に値を代入する際には０～１の割合値を用いることとする。開口率Ｏを支持材層の開口部の形状に応じて、支持材層が正三角形の開口部を有する場合、開口率をＯ（Ａ）、支持材層が正方形の開口部を有する場合、開口率をＯ（Ｂ）、支持材層が正六角形の開口部を有する場合、開口率をＯ（Ｃ）と示されてもよい。開口率Ｏは、それぞれ、辺長Ｑと線径ｗを用いて、あるいはメッシュ比Ｄを用いて下記のように表わされる。

[0030] Ｏ（Ａ）＝（Ｑ－$3^{1/2}$ｗ）（$3^{1/2}$Ｑ－３ｗ）／（$3^{1/2}Q^{2}$）＝（４－２・$3^{1/2}$）＋（２・$3^{1/2}$－６）Ｄ（Ａ）＋３Ｄ（Ａ）^{2}…（Ｂ）

$$O(B)=(Q-w)^2/Q^2=D(B)^2\cdots(C)$$

$$O(C)=(3^{1/2}Q-w)^2/(3Q^2)=(1/3)\{(4-2\cdot3^{1/2})+(2\cdot3^{1/2}-2)D(C)+D(C)^2\}\cdots(D)$$

[0031] 支持材層の開口率は、ＥＵＶ透過率の観点から、８０％以上であることが好ましく、より好ましくは９０％以上、さらに好ましくは９８％以上であり、好ましくは９９．９％以下である。

[0032] 炭素膜と支持材層は、炭素質膜又はグラファイト膜であることが好ましく、グラファイト膜であることがより好ましく、一枚のグラファイト膜に由来することがさらに好ましい。

炭素膜と支持材層は、一体形成されていることが好ましく、接着層（例えば接着剤で形成される層）又は接合層（例えば金属（例えばニッケル）で形成される層）を介することなく（継ぎ目なく）形成されていることがより好ましい。この様な炭素膜及び支持材層によれば、接着層又は接合層を形成する工程を省略することができ、ペリクル膜の膜厚を薄くすることができ、アウトガス発生も抑制でき、また、ペリクル膜の強度を高めることができる。

炭素膜の厚さ／支持材層の厚さの比は、ペリクル膜の強度やＥＵＶ透過率の観点から、例えば０．００１～１、好ましくは０．０１～０．７、より好ましくは０．０５～０．５、さらに好ましくは０．１～０．３である。

[0033] 以下、図示例を参照しつつ、本発明の補強ペリクル膜と補強ペリクル膜の製造方法を説明する。

図１は、本発明の補強ペリクル膜の製造方法のフロー概略図であり、補強ペリクル膜１０は、炭素膜（Ａ）から構成されるペリクル膜１ａ’又は１ｂと、このペリクル膜の片面又は両面に形成された複数の開口部５を有する支持材層（Ｂ）４とを備える。

本明細書において、炭素膜（ペリクル膜）１ａ’は、後述するように、片面エッチングした炭素膜のことを指し、炭素膜（ペリクル膜）１ｂは、両面エッチングした炭素膜のことを指す。

[0034] 図示例の補強ペリクル膜１０では、炭素膜１ａ’又は１ｂと支持材層４が

同一炭素材料からなる。

すなわち、炭素膜１ａ’又は１ｂ及び支持材層４は、炭素質膜又はグラファイト膜であることが好ましく、グラファイト膜であることがより好ましい。炭素質膜又はグラファイト膜は上記の通りに製造される。

支持材層４は、炭素膜（ペリクル膜）１ａ’又は１ｂの片面又は両面に存在し、所定の開口部５を複数有する。

本発明の補強ペリクル膜１０では、炭素膜１ａ’又は１ｂと支持材層４の間に接着剤層は含まれていなくともよく、炭素膜１ａ’又は１ｂと支持材層４は、一体形成されていることが好ましい。

炭素膜１ａ’又は１ｂと支持材層４とを一体化させると、通常使用される接着剤を使用しなくても両者間の剥離強度を所定以上に維持できる。さらに、接着剤による耐久性低下、アウトガス発生などを防止することもできる。

[0035] 炭素膜１ａ’又は１ｂの厚さｔ及び支持材層４の厚さは、用語の欄で上述した通りである。ペリクル膜の厚さは炭素膜１ａ’又は１ｂの厚さと同じであってもよい。更に、炭素膜１ａ’の厚さは、炭素膜１ｂの厚さよりも厚くてもよい。開口部５の形状、厚さは上記の通りである。

[0036] 炭素膜４の表面粗さは用語の欄で上述した通りである。ここでいう表面粗さとは、炭素膜１ａ’又は１ｂの外面側（支持材層４との接触面に反対する側）の粗さを意味する。

炭素膜１ａ’又は１ｂと支持材層４との接合強度は、補強ペリクル膜１０の製造乃至使用時に両者が剥離しない程度の強度であれば足りる。剥離試験を行った時に界面破壊よりも材料破壊（例えば、炭素膜１ａ’又は１ｂの材料破壊）が先に生じる程度の強度であることが好ましい。

[0037] 本発明の補強ペリクル膜は、例えば、支持材層に四角形（好ましくは正方形）の開口部を複数有するもの（図３）、支持材層に六角形の開口部を複数有するもの（図４）、支持材層に円形の開口部を複数有するもの（図５）等が例示されるが、これらに限定されない。

[0038] 図２は、補強ペリクル膜における炭素膜１ｂ、支持材層４、開口部５を示

すと共に、開口部、開口部の目開き（大きさ）Ｌ、開口部の周期Ｐ、開口部を構成する凸部が方形である場合の線幅ｗ１、線厚ｗ２を示す。

[0039] 開口部の目開き（大きさ）Ｌ、開口部の周期Ｐ、開口部を構成する凸部が方形である場合の線幅ｗ１、線厚ｗ２は、上記の通りである。

特に、線厚ｗ２は、４００ｎｍ以下とすることができる為、ペリクル膜の強度とＥＵＶ透過率の両方を向上させることができる。

[0040] 補強ペリクル膜のＥＵＶ透過率は、露光波長を１３．５ｎｍとする場合、例えば３９～９４％、好ましくは６７～９４％、より好ましくは８０～９４％である。

[0041] （７）補強ペリクル膜の製造方法

本発明の補強ペリクル膜は、支持材層を形成するためのマスク部をペリクル膜より厚い炭素膜に形成し、少なくともマスク部形成面から炭素膜をエッチングして、炭素膜と、この炭素膜と同じ材料からなる支持材層とを形成することにより作製されてもよい。

当該マスク部は、支持材層をエッチングで形成するために炭素膜上に形成される部分であり、エッチングで除去されるもの（第一被覆層ともいう）であってもよく、エッチング後に除去されるもの（第二被覆層ともいう）であってもよい。

[0042] 本発明の補強ペリクル膜の製造方法は、マスク部の材料や形成方法等に応じて、以下の２つの方法に分けられてもよい。

（１）支持材層の線幅や形状に対応する部分を除く部分に、第一被覆層を炭素膜上に積層し、さらに第一被覆層及び炭素膜の両方に第二被覆層を積層し、第一被覆層及び第一被覆層に積層した第二被覆層の両方を除去し、支持材層の線幅や形状に対応し、かつ炭素膜に積層した第二被覆層をマスク部とする方法

（２）支持材層の線幅や形状に対応する第一被覆層を炭素膜上に積層し、この第一被覆層をそのままマスク部とする方法

支持材層のパターン形状をより精度高く形成する観点から、前記（１）の

方法が好ましい。

[0043] 以下、前記（１）である場合の補強ペリクル膜の製造方法について説明する。

本発明の一態様には、ペリクル膜より厚い炭素膜上に、所定の開口パターンを有する第一被覆層を形成する工程、炭素膜及び第一被覆層のそれぞれに第二被覆層を積層する工程、炭素膜に積層された第二被覆層を残しつつ、第一被覆層及び第一被覆層に積層した第二被覆層の両方を炭素膜から除去する工程、第二被覆層形成面側から炭素膜を厚さ方向に削除するエッチングを開始する工程、炭素膜から支持材層が露出した後、エッチングを終了する工程、及び第二被覆層を除去する工程を含み、炭素膜から構成されるペリクル膜とこのペリクル膜の片面又は両面に形成される複数の開口部を有する支持材層が同一炭素材料からなることを特徴とする補強ペリクル膜の製造方法が包含される。

[0044] 当該方法は、第二被覆層を炭素膜上に形成し、第二被覆層の凹凸形状面から炭素膜をエッチングし、第二被覆層を残しつつ炭素膜から支持材層を露出させ、第二被覆層を除去して炭素膜からペリクル膜と支持材層を一体として形成する方法である。

[0045] 第一被覆層は、第二被覆層形成後に容易に除去される観点から、レジストから構成されることが好ましく、より好ましくはポジ型フォトレジストまたはネガ型フォトレジストから構成される。

第一被覆層の形状パターンは、開口部に第二被覆層が積層され、この第二被覆層が支持材層の線幅、形状となるようにすればよい。

[0046] 第二被覆層は、エッチングの強度を調節する観点から、金属から構成されることが好ましく、より好ましくはアルミニウムから構成される。第二被覆層は、蒸着、スパッタリング等により形成されてもよい。

第二被覆層を形成した場合、炭素膜上に、第二被覆層が積層された部分と、第一被覆層と第二被覆層が積層された部分が存在することになる。

[0047] 第一被覆層及び第一被覆層に積層した第二被覆層の両方は、通常のレジス

トを除去する手段（例えばアルカリ溶液、オゾン溶液）を用いることにより、除去することが可能である。

エッチングは、炭素膜の片面（例えば第二被覆層形成面）又は両面（例えば第二被覆層形成面及び第二被覆層非形成面）に対して行われることが好ましく、炭素膜の厚さを調節する観点から、炭素膜の両面に対して行なわれることがより好ましい。

エッチング後に、第二被覆層は、加熱時の補強ペリクル膜の破損を防止する観点から、酸（好ましくは塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸）で除去されることが好ましい。

[0048] 第二被覆層を構成する凸部は、エッチング後の支持材層の開口部を構成する凸部に対応することが好ましく、第二被覆層を構成する凹部は、エッチング後の支持材層の開口部を構成する凹部に対応することが好ましい。当該凹部の底面は、炭素膜（ペリクル膜）の表面部であってもよい。

この様にすることで、炭素膜（Ａ）から構成されるペリクル膜と、このペリクル膜の片面又は両面に形成された複数の開口部を有する支持材層（Ｂ）とを備える補強ペリクル膜を形成することができる。また、ペリクル膜と支持材層を一体として形成することができる。

[0049] 次に前記（２）である場合の補強ペリクル膜の製造方法について説明する。

本発明の別態様には、ペリクル膜より厚い炭素膜上に、所定の開口パターンを有する被覆層を形成する工程、被覆層形成面側から被覆層と炭素膜の両方を厚さ方向に削除するエッチングを開始する工程、及び少なくとも被覆層下の炭素膜が露出した後、エッチングを終了する工程を含み、炭素膜から構成されるペリクル膜とこのペリクル膜の片面又は両面に形成される複数の開口部を有する支持材層が同一炭素材料からなることを特徴とする補強ペリクル膜の製造方法が包含される。

[0050] 本発明の製造方法は、炭素膜上に被覆層により凹凸形状を形成し、形成された凹凸形状面からエッチングし、被覆層が除去されるまで、或いは被覆層

及び炭素膜の一部が除去されるまで、炭素膜を露出させ、炭素膜からペリクル膜と支持材層を同時に形成する方法であることが好ましい。被覆層を構成する凸部は、エッチング後の支持材層の開口部を構成する凸部に対応することが好ましく、被覆層を構成する凹部は、エッチング後の支持材層の開口部を構成する凹部に対応することが好ましい。当該凹部の底面は、炭素膜（ペリクル膜）の表面部であってもよい。

この様にすることで、炭素膜（Ａ）から構成されるペリクル膜と、このペリクル膜の片面又は両面に形成された複数の開口部を有する支持材層（Ｂ）とを備える補強ペリクル膜を形成することができる。また、接着層又は接合層を介することなくペリクル膜と支持材層を一体として形成することができる。

[0051] 本発明の補強ペリクル膜の製造方法を説明するための概略フロー図を、図１（（ａ）、（ｂ）、（ｃ１）、（ｄ）、（ｅ１）、（ｅ２）、（ｆ１）、（ｆ２））に示す。このフロー図は、前記（１）である場合の補強ペリクル膜の製造方法に相当する。

最初に、ペリクル膜より厚い炭素膜上に、所定の開口パターンを有する第一被覆層を形成する工程を図１（ａ）～（ｃ１）により説明する。

[0052] 図１（ａ）では、補強ペリクル膜の材料となる所定の炭素膜１ａを製造する。炭素膜原料としては、公知の炭化原料が使用でき、好ましくは上述した芳香族ポリイミドを使用する。

炭素膜原料は炭素化温度（芳香族ポリイミドの場合は、例えば、９００～２０００℃程度）で加熱することで炭素質膜を得る。

次に、得られた炭素質膜をグラファイト化温度（例えば、２０００℃超３３００℃以下）で処理し、グラファイト膜を得る。

このグラファイト膜は、炭素膜原料をグラファイト化温度で処理することで直接製造することも可能である。

なお炭素膜の種類によっては、蒸着法やスパッタリング法によって直接形成することも可能である。炭素膜１ａの厚さは、エッチング後の炭素膜１ａ

’又は１ｂの厚さより厚ければよく、例えば５００ｎｍ～５μｍ、好ましくは７００ｎｍ～３μｍ、より好ましくは９００ｎｍ～１．５μｍである。

[0053] 図１（ｂ）では、得られた炭素膜１ａの片側面に第一被覆層２ａを積層して積層体Ａを作製する。

第一被覆層２ａは、レジストを塗布して形成される層でもよく、インプリントに適した樹脂層等であってもよい。

第一被覆層２ａは、簡便な操作で凹凸形状を形成する観点から、フォトレジスト層であることが好ましい。

フォトレジストは、ポジ型フォトレジスト又はネガ型フォトレジストのいずれであってもよい。

第一被覆層２ａの厚さは、例えば１～１２μｍ、好ましくは２～９μｍ、より好ましくは３～６μｍである。

[0054] 図１（ｃ１）では、この第一被覆層２ａから所定のパターンを有する第一被覆層２ｂを形成して、炭素膜１ａと第一被覆層２ｂの積層体Ｂを得る。第一被覆層２ｂの開口部は、凸部と凹部から構成され、凹部は、第二被覆層３を形成するための部分となってもよい。

フォトレジストの露光、溶解、洗浄は、従来公知の方法を採用することができる。

[0055] 第一被覆層２ｂのパターン形状は、後述する様に、エッチング後の複数の開口部を有する支持材層が備えるパターン形状と逆であればよい。

第一被覆層２ｂの厚さは、第一被覆層２ａの厚さと同様であってもよい。

第一被覆層２ｂを構成する個々の凸部が四角形である場合、凸部の線幅は、例えば０．５～１０μｍ、好ましくは１～７μｍ、より好ましくは２～５μｍである。

第一被覆層２ｂを構成する個々の凸部が四角形である場合、凸部の周期（凸部開始点と隣の凸部開始点間の長さ）は、例えば１０～５０００μｍ、より好ましくは５０～４０００μｍ、さらに好ましくは１００～３０００μｍである。

[0056] 図１（ｃ１）で得られた積層体Ｂについて、炭素膜１ａ及び第一被覆層２ｂのそれぞれに第二被覆層３を積層して積層体Ｃを作製する（図１（ｄ））。

第二被覆層３は、エッチングを調節する層として機能することができる層であればよく、金属から構成されることが好ましく、アルミニウムから構成されることがより好ましい。

第二被覆層３は、蒸着（好ましくは真空蒸着）により積層してもよい。第二被覆層３は、炭素膜及び炭素膜に積層される第一被覆層２ｂの凹凸形状全体に積層されることが好ましく、第二被覆層３の厚さは、例えば０．５～５０ｎｍ、好ましくは１～３０ｎｍ、より好ましくは１～１０ｎｍである。第二被覆層３の線幅は、例えば０．５～１０μｍ、好ましくは１～７μｍ、より好ましくは２～５μｍである。

[0057] 図１（ｄ）で得られた積層体Ｃについて、炭素膜１ａに積層された第二被覆層３を残しつつ、第一被覆層２ｂ及び第一被覆層２ｂに積層した第二被覆層３の両方を炭素膜１ａから除去して積層体Ｄを得る（図１（ｅ１））。

当該工程は、第一被覆層のレジストを除去する手段を行えばよく、レジストを除去する溶液（例えばアルカリ溶液、オゾン溶液）を積層体Ｃに塗布することが好ましい。

[0058] 当該方法において、第一被覆層２ｂが存在する部分（第一被覆層２ｂを構成する凸部ともいう）は、エッチング後の支持材層４の開口部５を構成する凹部に対応し（当該凹部は、エッチング後の炭素膜（ペリクル膜）１ａ’又は１ｂの表面部（露出部）でもあってもよい）、第一被覆層２ｂが存在しない部分（第一被覆層２ｂを構成する凹部ともいう）は、第二被覆層３を炭素膜１ａ上に積層する部分であってもよく、エッチング後の支持材層４の開口部５を構成する凸部に対応してもよい。また、第二被覆層３が存在する部分（第二被覆層３を構成する凸部）、第二被覆層３が存在しない部分（第二被覆層３を構成する凹部）は、エッチング前の炭素膜１ａ全体に亘って存在することが好ましい。

[0059] 次に、積層体Ｄについて、第二被覆層形成面側から炭素膜１ａを厚さ方向に削除するエッチングを開始する（図１（ｅ２））。

このエッチングにより、第二被覆層３を残したまま、炭素膜１ａと同一材料からなる支持材層４を形成し、支持材層４、開口部５を有する炭素膜１ａ’が作製される（積層体Ｅ）。

[0060] エッチングは、第二被覆層形成面側から炭素膜１ａの一部（好適には炭素膜厚さ全体の好ましくは２０％以上、より好ましくは４０％以上、さらに好ましくは６０％以上、さらにより好ましくは８０％以上）を厚さ方向に削除して支持材層４を露出するように行うことがより好ましい。

[0061] エッチングは、ウエットエッチング又はドライエッチングであってもよく、より精密なパターンを制御する観点から、ドライエッチングであることが好ましい。ドライエッチングは従来公知の条件を採用することができる。

温度は、例えば０℃～４０℃、好ましくは１０℃～３０℃である。

ガス圧力は、例えば１～１００Ｐａ、好ましくは１０～５０Ｐａである。

エッチングガスは、例えばO_2、H_2、N_2、Ａｒ、CF_4、Cl_2、H_2O等である。また混合ガスであってもよい。

エッチングガスの流量は、例えば５～１０００ｓｃｃｍ、好ましくは１０～７００ｓｃｃｍである。

エッチング時間は、例えば０．１～１０時間、好ましくは０．２～５時間である。

エッチング装置は、例えば反応性イオンエッチング装置（サムコ社製ＲＩＥ－１０ＮＲ）を使用することができる。

[0062] エッチングは、炭素膜１ａの片面（例えば第二被覆層形成面）又は両面（第二被覆層形成面及び第二被覆層非形成面）に対して行われることが好ましい。炭素膜１ａの片面をエッチングする場合、第二被覆層３形成面に対してエッチングすればよい。

炭素膜１ａの両面をエッチングする場合、第二被覆層３非形成面からのエッチングは、後述する第二被覆層３を除去する前または除去した後に行って

もよい。片面をエッチングした炭素膜１ａ’は、第二被覆層３非形成面からエッチングして、炭素膜１ｂとすることが好ましい（図１（ｆ２））。炭素膜両面をエッチングすると、ＥＵＶ透過率の観点から、炭素膜１ｂの厚さを適切に調節することが可能となる。

[0063] 積層体Ｅについて、支持材層４から第二被覆層３を除去する（図１（ｆ１））。

第二被覆層３は、加熱時の補強ペリクル膜の破損を防止する観点から、酸で除去されることが好ましく、酸は、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸であることが好ましい。

酸の濃度は、酸溶液１００質量％中、例えば０．１～３０質量％、好ましくは１～２０質量％である。

[0064] 本発明の補強ペリクル膜の製造方法を説明するための概略フロー図を図１（（ａ）、（ｂ）、（ｃ２）、（ｆ１）、（ｆ２））に示す。当該フロー図は、前記（２）である場合の補強ペリクル膜の製造方法に相当する。まず、ペリクル膜より厚い炭素膜上に、所定の開口パターンを有する被覆層を形成する工程を図１（ａ）～（ｃ２）により説明する。

[0065] 図１（ａ）、（ｂ）は上述した通りである。図１（ｃ２）では、第一被覆層２ａは、エッチング後の支持材層が所定の開口部を有するように、所定のパターンが形成された第一被覆層２ｂを炭素膜１ａ上に積層した積層体Ｆを得る。

第一被覆層２ａの材料等は上記と同様である。パターン形状は、上述した通り、フォトレジストの露光、溶解、洗浄を適切に行って形成すればよい。

[0066] 第一被覆層２ｂのパターン形状は、後述するエッチング後の複数の開口部を有する支持材層と炭素膜が備えるパターン形状に対応していればよい。

第一被覆層２ｂの厚さは、第一被覆層２ａの厚さと同様であってもよい。

第一被覆層２ｂを構成する個々の凸部が四角形である場合、凸部の線幅は、例えば０．５～１０μｍ、好ましくは１～７μｍ、より好ましくは２～５μｍである。

第一被覆層２ｂを構成する個々の凸部が四角形である場合、凸部の周期（凸部開始点と隣の凸部開始点間の長さ）は、例えば１０～５０００μｍ、より好ましくは５０～４０００μｍ、さらに好ましくは１００～３０００μｍである。

[0067] 当該方法において、エッチング前の第一被覆層２ｂとエッチング後の支持材層４や炭素膜１ａ’又は１ｂとの位置関係は以下の通りとなる。

例えば、第一被覆層２ｂが存在する部分（第一被覆層２ｂを構成する凸部ともいう）は、エッチング後の支持材層４の開口部５を構成する凸部に対応し、第一被覆層２ｂが存在しない部分（第一被覆層２ｂを構成する凹部ともいう）は、エッチング後の支持材層４の開口部５を構成する凹部に対応してもよい（当該凹部は、エッチング後の炭素膜（ペリクル膜）１ａ’又は１ｂの表面部（露出部）でもあってもよい）。また、第一被覆層２ｂが存在する部分（第一被覆層２ｂを構成する凸部）、第一被覆層２ｂが存在しない部分（第一被覆層２ｂを構成する凹部）は、エッチング前の炭素膜１ａ全体に亘って存在することが好ましい。

[0068] 次に、第一被覆層形成面側から第一被覆層と炭素膜の両方を厚さ方向に削除するエッチングを開始する（図１（ｆ１））。

[0069] エッチングは、第一被覆層形成面側から第一被覆層２ｂと炭素膜１ａの両方を厚さ方向に削除するように行うことが好ましく、第一被覆層形成面側から第一被覆層２ｂを完全に削除するように行うことがより好ましく、第一被覆層形成面側から第一被覆層２ｂを厚さ方向に完全に削除し、かつ炭素膜１ａの一部を厚さ方向に削除することがさらに好ましい。エッチングの条件等は上記と同様であればよい。

[0070] 更に、少なくとも第一被覆層下の炭素膜が露出した後、エッチングを終了する。

エッチングは、少なくとも第一被覆層２ｂ下の炭素膜１ａを露出するまで行うことが好ましく、この様にすれば、第一被覆層２ｂを構成する凸部は、支持材層４の開口部５を構成する凸部となり、第一被覆層２ｂを構成する凹

部は、支持材層４の開口部５を構成する凹部とすることができる（当該凹部は炭素膜１ａ’又は１ｂの表面部（露出部）とすることができる）。

[0071] エッチングは、炭素膜１ａの片面又は両面に対して行われることが好ましい。炭素膜１ａの片面をエッチングする場合、第一被覆層２ｂ形成面に対してエッチングすればよい。

炭素膜１ａの両面をエッチングする場合、ＥＵＶ透過率の観点から、炭素膜１ｂの厚さを適切に調節することが可能となる。

[0072] 図１（ｃ２）で得られた積層体Ｆについて、第一被覆層２ｂ上に第二被覆層３を積層して積層体Ｇを作製してもよい（図示せず）。

すなわち、当該製造方法は、エッチング前に、第二被覆層３を積層する工程をさらに含むことが好ましい。かかる工程は、エッチングを適度に調節でき、所望のパターン形状を形成する為に行うことが好ましい。

第二被覆層３は、エッチングを調節する層として機能することができる層であればよく、金属から構成されることが好ましく、アルミニウムから構成されることがより好ましい。

第二被覆層３は、蒸着（好ましくは真空蒸着）により積層してもよい。第二被覆層３は、炭素膜１ａと第一被覆層２ｂの凹凸形状全体に積層されることが好ましく、第二被覆層３の厚さは、例えば０．５～５０ｎｍ、好ましくは１～３０ｎｍ、より好ましくは１～１０ｎｍである。

[0073] 図１（ｃ２）で得られる積層体Ｆをエッチングした成形体は、本発明の補強ペリクル膜となる。他方、積層体Ｇをエッチングした積層体Ｈから第二被覆層（好ましくは金属層）を除去して本発明の補強ペリクル膜を形成することもできる。

すなわち、当該製造方法は、エッチング後に、第二被覆層（好ましくは金属層）が酸で除去される工程をさらに含むことが好ましい。酸及び酸の濃度は、上記の通りである。

[0074] 上記の様にして本発明の補強ペリクル膜を作製することができる。

炭素膜１ａ’又は１ｂの厚さ（例えばエッチング後の炭素膜１ａ’又は１

ｂの厚さ）は、炭素膜１ａの厚さ（例えばエッチング前の炭素膜１ａの厚さ）よりも薄いことが好ましく、炭素膜１ａの厚さよりも１０倍薄いことがより好ましく、炭素膜１ａの厚さよりも５０倍薄いことがさらに好ましい。

[0075] 支持材層４の厚さは、上記の通りであることが好ましい。開口部５の厚さも支持材層４の厚さと同様であることが好ましい。

炭素膜１ａ’又は１ｂの厚さ及び支持材層４の厚さを合わせた厚さは、炭素膜１ａの厚さと同じ又は炭素膜１ａの厚さより小さいことが好ましく、炭素膜１ａ’又は１ｂと支持材層４はいずれも炭素膜１ａから作製されることが好ましい。

[0076] 本発明の製造方法によれば、同一炭素材料からなる炭素膜から構成されるペリクル膜と支持材層を一体として形成することができ、また、所望の開口部を有するパターンを支持材層に形成することができ、しかも支持材層及び開口部の厚さを薄くすることができることから、ペリクル膜の強度とＥＵＶ透過率を両立することが可能となる。さらに、炭素膜と支持材層が同じ炭素材料から構成され、線膨張係数の差が殆ど無い補強ペリクル膜とすることができることから、加熱時でも破損や剥離が生じない。

[0077] 本願は、２０１８年７月６日に出願された日本国特許出願第２０１８－１２９３４５号に基づく優先権の利益を主張するものである。２０１８年７月６日に出願された日本国特許出願第２０１８－１２９３４５号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0078] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、前記、後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0079] 下記実施例で得られた補強ペリクル膜は、以下の方法によって測定した。

[0080] ＜炭素膜（ペリクル膜）の膜厚測定方法＞

炭素膜（ペリクル膜）の膜厚（図２のｔ）は、炭素膜（ペリクル膜）の膜

方向に対する垂直断面を用い、断面ＴＥＭによって求めた。

[0081] ＜支持材層の測定方法＞

図２に示す様に、支持材層の線幅ｗ１、線厚ｗ２、辺長Ｑ（周期Ｐ）はレーザー顕微鏡による表面測定で求めた。

[0082] ＜表面粗さ（Ｓａ）＞

本発明において、ペリクル膜の表面側（支持材層の無い面）の表面粗さ（Ｓａ）は、レーザー顕微鏡で測定し、ＩＳＯ　２５１７８に基づいて算出した。レーザー顕微鏡の拡大倍率：５０倍、カットオフ値（λc）：８０μｍとした。表面粗さ（Ｓａ）の測定位置は特に制限されないが、中心部１箇所と端部４箇所を含む複数箇所を測定し、その平均を、表面粗さ（Ｓａ）とした。

[0083] ＜ＥＵＶ透過率＞

ＥＵＶ透過率（Ｔ）とグラファイト薄膜の膜厚の関係は、単層グラフェンの１３．５ｎｍの透過率（０．９９８）と単層グラフェンの膜厚（０．３３５４ｎｍ）を用いて次の式で示される。

膜厚（ｎｍ）＝$Log_{0.998}$（Ｔ［％］／１００）×０．３３５４

[0084] ＜耐熱性試験＞

補強ペリクル膜を真空条件下でそれぞれ５００℃、１０００℃、１５００℃の状態で１０分間保持し、その支持材層などに変化が無いかをレーザー顕微鏡や外観検査で確認した。

[0085] （製造例１－１：ポリイミド膜の作製）

ピロメリット酸二無水物、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、ｐ－フェニレンジアミンをモル比で２：１：１の割合で混合したポリアミド酸の１７．５質量％のジメチルホルムアミド溶液を合成し、スピンコーターを用いて直径３０ｃｍのガラス基板上に流延塗布し、１２０℃で３０分間、２５０℃、４５０℃で各１０分間加熱し冷却した後に、基板から剥離し、ポリイミド膜を作製した。得られたポリイミド膜の厚さは３μｍであった。

[0086] （製造例２－１：グラファイト膜の作製）

製造例１－１で得られた厚さ３μｍのポリイミド膜を、黒鉛板で挟み込み、電気炉を用いて、窒素ガス雰囲気中、５℃／分の速度で９５０℃まで昇温し、９５０℃で２０分間保ったのち自然冷却させ、炭素質膜を得た。得られた炭素質膜を、膜の端部に重石を設置し、張力をかけながら、アルゴンガス雰囲気中で５℃／分の速度で２８００℃まで昇温し、２８００℃で２０分間保ったのち自然冷却させ、グラファイト膜（炭素膜１ａ）を得た。グラファイト膜の厚さは１μｍであり、膜の表面は鏡面のようであった。

[0087] （製造例３－１：炭素膜と支持材層が同じ炭素材料から構成される補強ペリクル膜の作製）

１０ｃｍ角に切り出したグラファイト膜（炭素膜１ａ）に、第一被覆層としてｇ線ポジ型フォトレジスト（東京応化社製ＯＦＰＲ－８００ＬＢ）を塗布し（図１（ｂ））、マスクアライナ（ミカサ社製ＭＡ－６０Ｆ）を用いて、周期Ｐ＝３０００μｍ、線幅ｗ１＝３μｍ、線厚ｗ２＝５μｍのパターン（格子状パターン、開口部５は正四角形）の部分を露光し、溶媒除去の熱処理を行った後に、現像・純水でのリンスを行い乾燥し、前記パターンに露光された部分の第一被覆層が除去され、露光されなかった部分の第一被覆層が残ったグラファイト膜を得た（図１（ｃ））。露光されなかった部分の第一被覆層が残ったグラファイト膜全体に、第一被覆層形成面から真空蒸着によって第二被覆層として線幅３μｍ、膜厚５ｎｍのアルミニウム層を形成した（図１（ｄ））。なお、グラファイト膜（炭素膜１ａ）と直接接触しているアルミニウム層は、次のドライエッチング工程のマスクとなる。その後レジスト除去液を用いて、フォトレジストとフォトレジストを被覆しているアルミニウム層を除去し、グラファイト膜（炭素膜１ａ）上に直接形成しているアルミニウム層のみを残した（図１（ｅ１））。

[0088] その後、反応性イオンエッチング装置（サムコ社製ＲＩＥ－１０ＮＲ）を用いて第二被覆層形成面からドライエッチングした。ＲＦ出力５０Ｗ、プロセスガス（酸素ガス）流量１００ｓｃｃｍ、ガス圧力１０Ｐａ、処理時間９分の条件で、周期Ｐ＝３０００μｍ、線幅ｗ１＝３μｍのパターン（格子状

パターン、開口部５は正四角形）とし、かつ５０ｎｍの線厚ｗ２を形成し、支持材層４及び開口部５を炭素膜１ａ’上に形成した（図１（ｅ２））。その後、１０％塩酸を用いてアルミニウム層を除去した（図１（ｆ１））。この積層体を裏返し、ＲＦ出力１００Ｗ、プロセスガス（酸素ガス）流量１００ｓｃｃｍ、ガス圧力２０Ｐａ、処理時間２８．５分の条件で支持材層非形成面側からドライエッチング処理を行い（図１（ｆ２））、グラファイト膜である炭素膜１ｂ（ペリクル膜）が厚さ１０ｎｍであり、支持材層４がグラファイト膜からなり、格子状パターンとして開口部５が正四角形であり、周期Ｐ＝３０００μｍ、線幅ｗ１＝３μｍ、線厚ｗ２＝５０ｎｍ、目開きＬ＝２９９７μｍ、メッシュ比Ｄ（Ｂ）０．９９９である補強ペリクル膜を作製した。炭素膜（ペリクル膜）の厚さは断面ＴＥＭで、支持材層の周期Ｐ、線幅ｗ１、線厚ｗ２はレーザー顕微鏡によって測定した。この補強ペリクル膜の開口率は９９．８％であった。またＳａは９０ｎｍであった。炭素膜１ｂの厚さから、ＥＵＶ透過率は５５％と求められた。また５００℃、１０００℃、１５００℃での耐熱性試験後も、補強ペリクル膜の構造に変化は見られず、また破損等も見られなかった。

[0089] （製造例３－２：炭素膜と支持材層が異なる材料から構成される補強ペリクル膜の作製）

１０ｃｍ角に切り出したグラファイト膜に、第一被覆層としてｇ線ポジ型フォトレジスト（東京応化社製ＯＦＰＲ－８００ＬＢ）を塗布し、マスクアライナ（ミカサ社製ＭＡ－６０Ｆ）を用いて、周期Ｐ＝３０００μｍ、線幅ｗ１＝３μｍ、線厚ｗ２＝５μｍのパターン（格子状パターン、開口部は正四角形）を露光し、溶媒除去の熱処理を行った後に、現像・純水でのリンスを行い乾燥した。このグラファイト膜と第一被覆層の積層体に対して、第一被覆層形成面から真空蒸着によって第二被覆層として膜厚５ｎｍのアルミニウム層を形成した。その後レジスト除去液を用いて、フォトレジストとフォトレジストを被覆したアルミニウム層を除去し、グラファイト膜（炭素膜１ａ）上に直接形成したアルミニウム層のみを残した（図１（ｅ１））。

[0090] その後、積層体を裏返し、反応性イオンエッチング装置（サムコ社製ＲＩＥ－１０ＮＲ）を用いてドライエッチングした。ＲＦ出力１００Ｗ、プロセスガス（酸素ガス）流量１００ｓｃｃｍ、ガス圧力２０Ｐａ、処理時間２８．５分の条件で第二被覆層非形成面側からドライエッチング処理を行い、グラファイト膜である炭素膜（ペリクル膜）が厚さ１０ｎｍであり、支持材層がアルミニウムからなり、格子状パターンとして開口部が正四角形であり、周期Ｐ＝３０００μｍ、線幅ｗ１＝３μｍ、線厚ｗ２＝５０ｎｍである補強ペリクル膜を作製した。炭素膜（ペリクル膜）の厚さは断面ＴＥＭで、支持材層の周期Ｐ、線幅ｗ１、線厚ｗ２はレーザー顕微鏡によって測定した。この補強ペリクル膜の開口率は９９．８％であった。またＳａは９０ｎｍであった。炭素膜１ｂの厚さから、ＥＵＶ透過率は９４％と求められた。

[0091] この補強ペリクル膜について５００℃での耐熱性試験では、支持材層の一部溶融や剥離が見られ、グラファイト膜と支持材層に含まれるアルミニウムとの熱膨張率の差が問題であると考えられた。さらに、１０００℃、１５００℃での耐熱性試験では、支持材層に含まれるアルミニウム層が完全に消失し、グラファイトの一部が破損していた。

産業上の利用可能性

[0092] 本発明の補強ペリクル膜は、ＥＵＶリソグラフィー法などの各種リソグラフィー法で使用するフォトマスクを保護するのに有用である。

符号の説明

[0093] １０、２０、３０、４０、５０：補強ペリクル膜

１ａ：炭素膜（エッチング前の炭素膜）

１ａ’：炭素膜（片面エッチング後の、支持材層（炭素膜と同一の材料からなる）が形成された炭素膜、ペリクル膜）

１ｂ：炭素膜（両面エッチング後の、支持材層（炭素膜と同一の材料からなる）が形成された炭素膜、ペリクル膜）

２ａ、２ｂ：第一被覆層

３：第二被覆層（金属層）

４：支持材層

５：開口部

ｔ：炭素膜厚さ

Ｌ：目開き

ｗ１：線幅

Ｐ：周期

ｗ２：線厚

請求の範囲

[請求項1] 炭素膜から構成されるペリクル膜と、このペリクル膜の片面又は両面に形成された複数の開口部を有する支持材層とを備え、該ペリクル膜と該支持材層が同一炭素材料からなることを特徴とする補強ペリクル膜。

[請求項2] 前記炭素膜及び前記支持材層が、炭素質膜又はグラファイト膜である請求項１に記載の補強ペリクル膜。

[請求項3] 前記炭素膜と前記支持材層が、一体形成されている請求項１又は２に記載の補強ペリクル膜。

[請求項4] 前記炭素膜と前記支持材層が、接着層又は接合層を介することなく同一炭素材料から形成されている請求項１～３のいずれかに記載の補強ペリクル膜。

[請求項5] 前記支持材層の開口率が、８０％以上である請求項１～４のいずれかに記載の補強ペリクル膜。

[請求項6] 前記ペリクル膜の厚さが１～１００ｎｍであり、前記支持材層の厚さが１～５００ｎｍである請求項１～５のいずれかに記載の補強ペリクル膜。

[請求項7] 請求項１～６のいずれかに記載の補強ペリクル膜の製造方法であり、

ペリクル膜より厚い炭素膜上に、所定の開口パターンを有する第一被覆層を形成する工程、

前記炭素膜及び前記第一被覆層のそれぞれに第二被覆層を積層する工程、

前記炭素膜に積層された前記第二被覆層を残しつつ、前記第一被覆層及び前記第一被覆層に積層した前記第二被覆層の両方を前記炭素膜から除去する工程、

前記第二被覆層形成面側から前記炭素膜を厚さ方向に削除するエッチングを開始する工程、

前記炭素膜から支持材層が露出した後、前記エッチングを終了する工程、及び

前記第二被覆層を除去する工程を含み、炭素膜から構成されるペリクル膜とこのペリクル膜の片面又は両面に形成された複数の開口部を有する支持材層が同一炭素材料からなることを特徴とする補強ペリクル膜の製造方法。

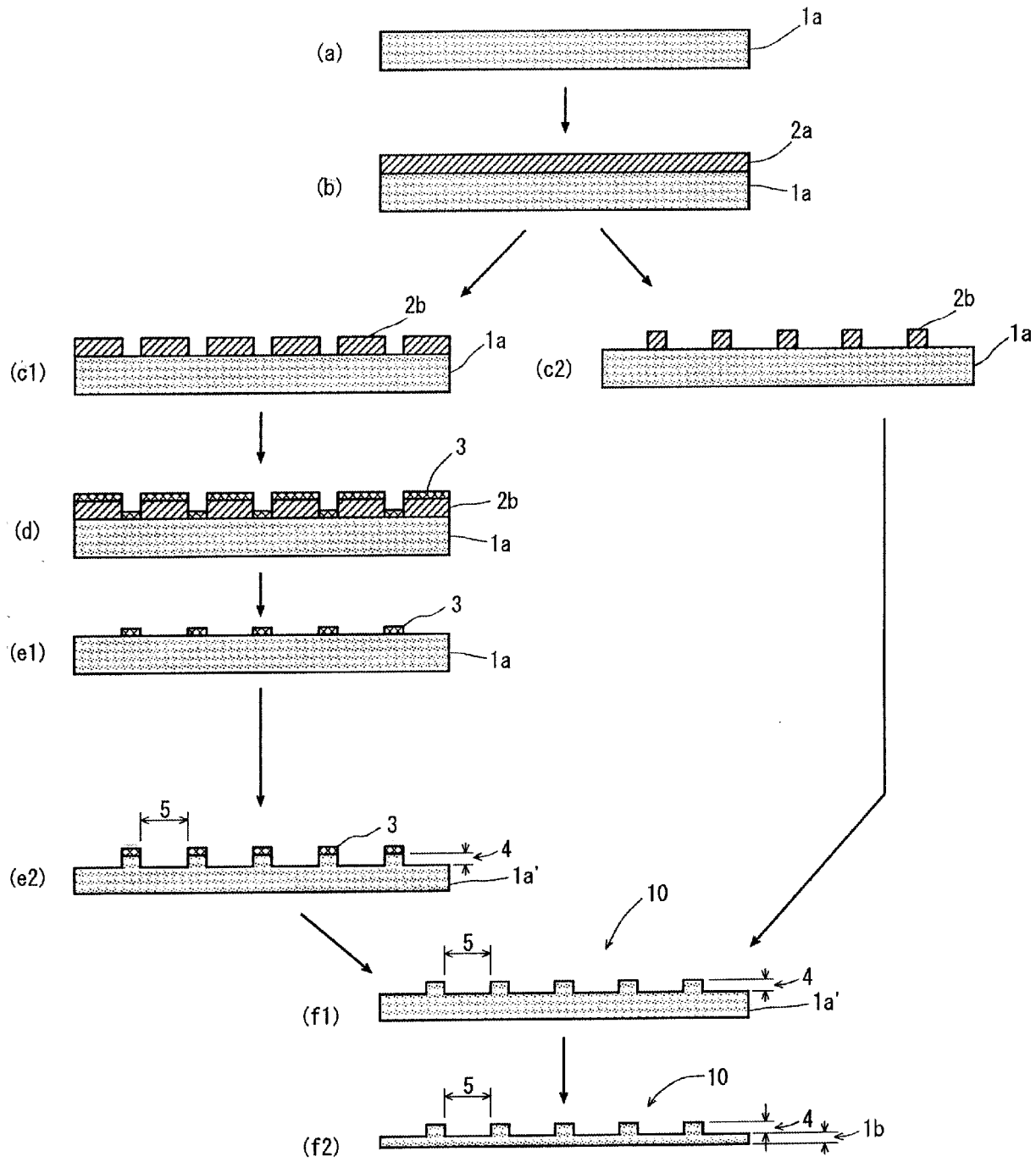
[請求項8] 前記エッチングが、前記炭素膜の片面又は両面に対して行われる請求項７に記載の製造方法。

[請求項9] 前記第一被覆層がレジストから構成され、前記第二被覆層が金属から構成される請求項７又は８に記載の製造方法。

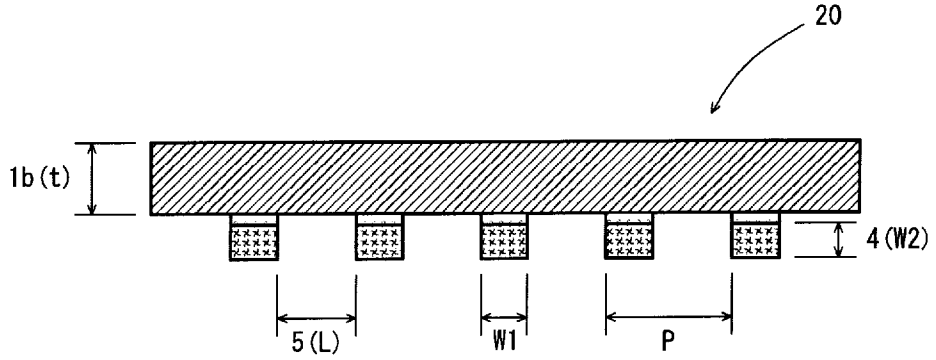
[請求項10] 前記エッチング後に、前記第二被覆層が酸で除去される請求項７～９のいずれかに記載の製造方法。

[請求項11] 前記第二被覆層が、アルミニウムから構成される請求項７～１０のいずれかに記載の製造方法。

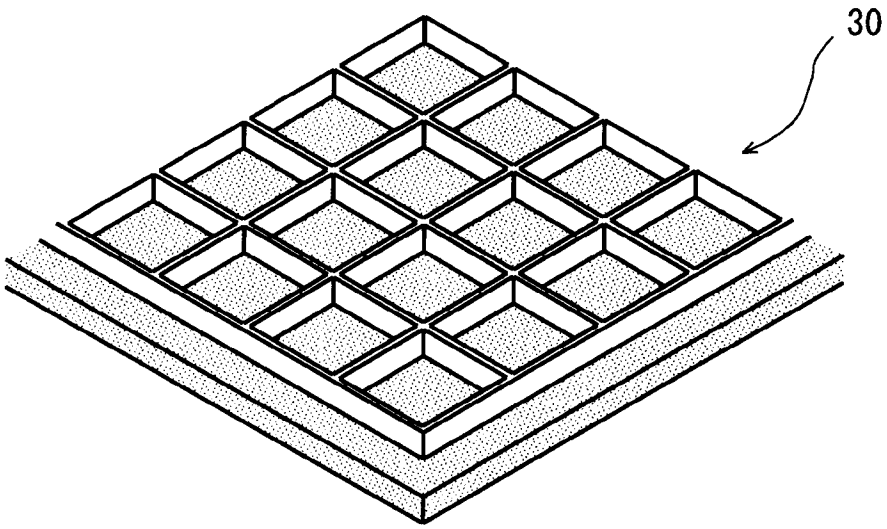
[図1]


(a)
1a
(b)
2a
1a
(c1)
2b
1a
(c2)
2b
1a
(d)
3
2b
1a
(e1)
3
1a
(e2)
5
3
4
1a'
10
(f1)
5
4
1a'
(f2)
5
10
4
1b

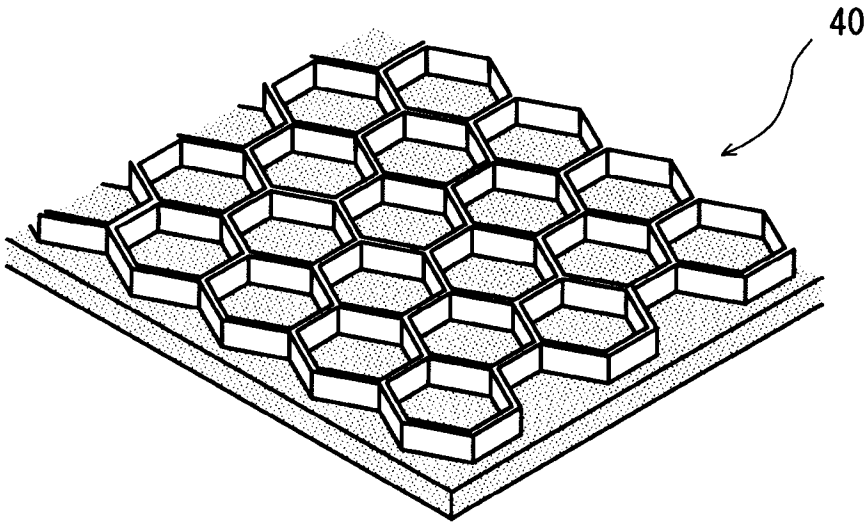
[図2]


20
1b (t)
4 (W2)
5 (L)
W1
P

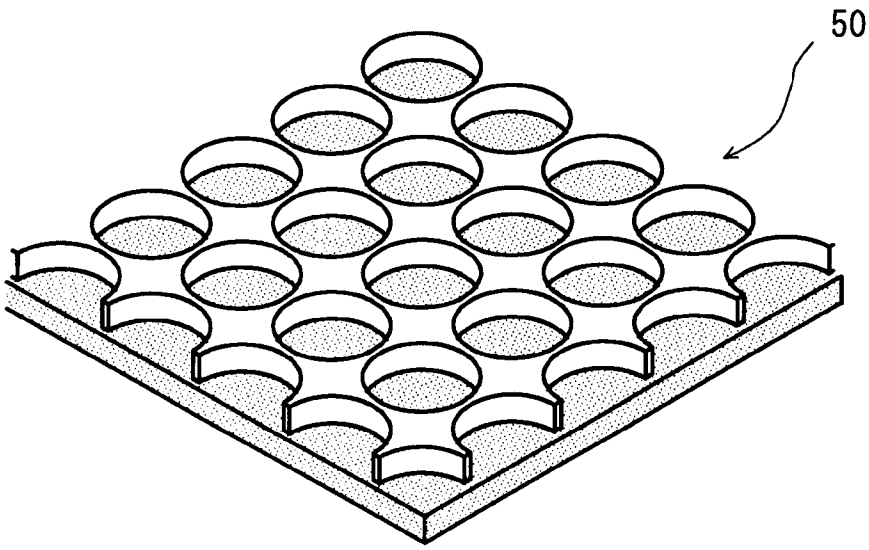
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/025424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G03F1/62(2012.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. G03F1/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922–1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971–2019
Registered utility model specifications of Japan	1996–2019
Published registered utility model applications of Japan	1994–2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2015-018228 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 29 January 2015, paragraphs [0006]-[0009], [0036]-[0058], [0088]-[0108], fig. 1-2, 8-9 (Family: none)	1-2, 5-6 3-4, 7-11
Y A	JP 2018-092155 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 04 June 2018, paragraphs [0112]-[0118], fig. 18-19 & US 2018/0149966 A1, paragraphs [0144]-[0150], fig. 18-19 & EP 3330796 A1 & KR 10-1813186 B & CN 108121153 A	1-2, 5-6 3-4, 7-11
A	US 2017/0038675 A1 (AHN, Jin-Ho) 09 February 2017, whole document & WO 2015/160185 A1 & KR 10-2015-0121292 A & CN 106233202 A	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 September 2019 (02.09.2019)	17 September 2019 (17.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０２５４２４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F1/62(2012.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F1/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 2015-018228 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2015.01.29, [0006]-[0009], [0036]-[0058], [0088]-[0108], 図 1-2, 8-9 (ファミリーなし)	1-2, 5-6 3-4, 7-11
Y A	JP 2018-092155 A (三星電子株式会社) 2018.06.04, [0112]-[0118], 図 18-19 & US 2018/0149966 A1, [0144]-[0150], FIGs. 18-19 & EP 3330796 A1 & KR 10-1813186 B & CN 108121153 A	1-2, 5-6 3-4, 7-11
A	US 2017/0038675 A1 (AHN Jinho) 2017.02.09, whole document & WO 2015/160185 A1 & KR 10-2015-0121292 A & CN 106233202 A	1-11

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０２．０９．２０１９	１７．０９．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｇ　３９０７
長谷　潮
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２２６