

(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
2001年3月22日 (22.03.2001)

PCT

(10)国際公開番号
WO 01/20401 A1

(51)国際特許分類⁷: G03F 1/14
(21)国際出願番号: PCT/JP00/06286
(22)国際出願日: 2000年9月13日 (13.09.2000)
(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:
特願平11/259161 1999年9月13日 (13.09.1999) JP
特願平11/330120 1999年11月19日 (19.11.1999) JP
特願2000/131268 2000年4月28日 (28.04.2000) JP
特願2000/170770 2000年6月7日 (07.06.2000) JP
(74)代理人: 泉名謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).
(81)指定国(国内): KR, US.

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 生田順亮 (IKUTA, Yoshiaki) [JP/JP]. 菊川信也 (KIKUGAWA, Shinya) [JP/JP]. 岡田要 (OKADA, Kaname) [JP/JP];

〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 三代 均 (MISHIRO, Hitoshi) [JP/JP]; 〒312-0063 茨城県ひたちなか市大字田彦字寄井新田 1010番の1 水戸旭ファイン硝子株式会社内 Ibaraki (JP). 有島 浩 (ARISHIMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 松本勝博 (MATSUMOTO, Katsuhiro) [JP/JP]; 〒230-0045 神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目1番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).

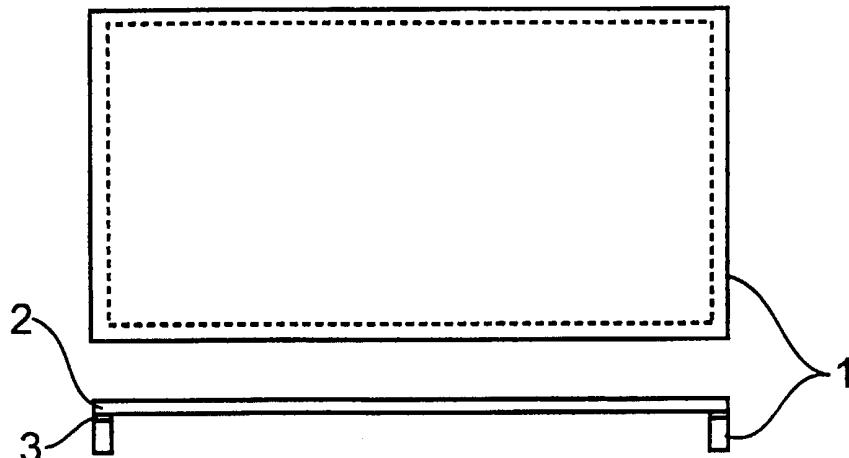
(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: PELLICLE AND METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF

(54)発明の名称: ペリクル及びその製造方法



WO 01/20401 A1

(57)Abstract: A pellicle, characterized as having a pellicle sheet comprising a synthetic quartz glass which has an OH group concentration of 100 ppm or less and is substantially free from the presence of the defect of a reduced form. In particular, it is preferred that the synthetic quartz glass has an OH group concentration of 10 ppm or less and an internal transmittance at a wavelength of 157 nm of 80 %/cm or more.

[続葉有]



(57) 要約:

OH基濃度が100 ppm以下であり実質的に還元型欠陥を含まない合成石英ガラスからなるペリクル板を有してなることを特徴とする。特に、OH基濃度が10 ppm以下であり、波長157 nmにおける内部透過率が80%/cm以上であることが好ましい。

明細書

ペリクル及びその製造方法

技術分野

本発明は集積回路の製造工程で使用されるマスク又はレチクル（以降、両者をあわせてマスクと称する。）に異物付着防止の目的で装着されるペリクル及びその製造方法に関する。

背景技術

集積回路の製造工程で使用されるフォトリソグラフィにおいては、レジスト材を塗布した半導体ウエハを露光することによりパターン形成が行われる。この際に用いるマスクに傷・異物等が存在していると、パターンとともに傷・異物がウエハ上に印刷され、回路の短絡・断線等の原因になる。このため、マスクの表面の異物よけとして、マスクの片面又は両面にペリクルを装着する方法がとられている。本明細書でペリクルとは、平面状のペリクル板と、ペリクル板をマスクから離隔するために所定の厚みを持つペリクル枠とからなり、ペリクル枠の上面にペリクル板を装着して容器状にしたものという。

従来、ペリクルは、例えば特開昭63-15250号公報や特開平3-39963号公報に記載された例のように、図1の正面図及び側面図に示すような外形で、アルミニウムなどからなるペリクル枠1にニトロセルロース又はフッ素樹脂からなる数nm～数μmの厚みのペリクル膜2（上記のペリクル板に相当）を接着剤3で貼り付けたものが用いられており、これをマスク上のパターンを覆うよう固定して用いる。

近年、LSIの高集積化に伴い、フォトリソグラフィにおいて、より狭い線幅で回路パターンを描画するための技術が要求されており、これに対応するために、露光光源の短波長化が進められている。例えば、フォトリソグラフィ用ステッ

バの光源は、従来のg線（波長436nm）、i線（波長365nm）から進んでKrFエキシマレーザ（波長248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、F₂レーザ（波長157nm）等のより短波長の光源が用いられようとしている。

これら短波長光源に耐え得るペリクル膜材として、紫外域で比較的吸収の少ない含フッ素ポリマー、例えば市販の含フッ素樹脂であるサイトップ（CYTOP、旭硝子社製商品名）や含フッ素樹脂であるフロンAF（デュポン社製商品名）が知られている。しかし、これら含フッ素ポリマーは、KrFエキシマレーザ又はArFエキシマレーザを露光光源とする場合には、実用的な光透過性及び耐光性を示すが、F₂レーザを露光光源とする場合には、光透過性が充分ではなく、またレーザ照射により分解してしまう。

一方、i線、g線を透過する材料として、合成石英ガラスが知られており、特開平8-160597号では、ペリクル枠に合成石英ガラス板をペリクル板として装着し、ペリクルとして使用することが提案されている。

しかしながら、ペリクル板の材料として合成石英ガラスを用いると、いくつかの問題点があることが本発明者らの研究によりわかつってきた。

第1の問題点は、合成石英ガラス製のペリクル板は、ある程度の厚みを持つので、その厚みに応じた高い光透過率を有する必要がある点である。

また、第2の問題点は、以下のようなものである。

従来は、ペリクル膜として、スピンドルコートによってペリクル枠より少し大きめのポリマー膜を作製し、ペリクル膜の開口部にエポキシ系接着剤等を用いてこの膜を接着した後、余分な部分を切除してペリクルを製造している。

一方、ペリクル板として合成石英ガラスを使用する場合は、ペリクル枠の開口部の大きさに合わせた合成石英ガラス板を切断して用意することが必要になる。

合成石英ガラスなどのガラス板の切断方法としては、ガラス切削油をガラス板の表面に供給しながら、切り線をいれ、切り線に沿って折り割る方法がある。この方法において、ガラス板折り割り時に切り線及び切断面に発生するクラックや微小破片（以下カレットともいう）の剥離が生じる。

ガラス板の切断後、その切断面から発生する切り屑やカレットが、ガラス板に

付着することを回避するために、紙等によってガラス板表面を覆ったり、切断後にガラス板表面を洗浄したりしていたが、これでカレット等の付着がないガラス板を得ることは難しい。洗浄後も、切断面のクラックからカレットが発生するためである。また、クラックは、その後のハンドリングによって衝撃を受けた場合、割れの原因になる。

さらに、第3の問題点は以下のようなものである。

ペリクル板の板内に厚さのばらつきがあると屈折光の光路が変わるために転写パターンの位置がずれる。このため良好なリソグラフィが行えない。この様子を概念的に示したのが図2であり、傾いた表面を有するペリクル板304を透過する露光光線305は矢印の方向に屈折する。

一方、合成石英ガラス板は、成形された合成石英ガラスブロックをスライスすることにより加工される。ペリクル板には露光の障害となる表面のキズがないことが求められることから、合成石英ガラス板をペリクル板として使用するためにはスライス後の合成石英ガラス板を研磨して所定の厚さまで加工する必要がある。この研磨は両面研磨装置を用いて行なうのが一般的である。

ペリクル板の加工は、粗削りであるラップ工程と鏡面出しであるポリシング工程とからなり、いずれの工程でも両面研磨装置が使用される。両面研磨装置としては図3の部分側面図及び図4の部分斜視図に示すような研磨装置が知られている。この研磨装置は下定盤306と上定盤307からなりラップ工程では鉄等の表面自体で、ポリシング工程では研磨布を介して、研磨に使用される。

また、ワークホルダであるキャリア308は外周部にギアが形成されている。装置本体にある太陽ギア309とインターナルギア310の間にキャリア308をセットして上下定盤又はどちらか片側の定盤を回転することにより、キャリア308が自転し、ワーク311の両面が同時に研磨できる。なお、図示はしていないが、上定盤側には研磨材の供給孔を有しており研磨中にワーク311に研磨材が供給できるようになっている。

しかし、このような装置で加工する場合、ワークの外周部と中心部とで単位時間当たりの研磨量を均一にすることが難しいこと、研磨材がワークの面内に均一に働くよう供給することが困難であることなどの理由により、ワークを面内均一

に研磨することは困難であった。

さらに、第4の問題点は、以下のようなものである。

すなわち、特開平8-160597号では、ペリクル板の厚みは、0.01～0.5mmであることが望ましいとされているが、合成石英ガラスをこの厚みに加工すると、加工段階又は使用段階での割れ、破損の問題が大きい。

本発明は、前記のような問題点を解決するペリクル及びその製造方法を得ることを目的とする。

発明の開示

本発明は、ペリクル枠と、ペリクル枠の開口部に装着された合成石英ガラス製のペリクル板と、を備え、ペリクル板は、OH基濃度が100ppm以下であり実質的に還元型欠陥を含まない合成石英ガラスからなることを特徴とするペリクルを提供する。特に、ペリクル板は、OH基濃度が10ppm以下であり実質的に還元型欠陥を含まず、かつ波長157nmにおける内部透過率が80%/cm以上である合成石英ガラスからなる上記のペリクルを提供する。

また、本発明の1態様では、ペリクル板は、側面における表面から10μm以内の場所の中心線平均面粗さ R_a が0.5μm以下である上記ペリクルを提供する。さらに、ペリクル板は、その板厚ばらつきが±0.3μm/150mm以内である上記ペリクルを提供する。

また、ペリクル枠の外形がペリクル板の外形に対してはみ出すように、ペリクル板がペリクル枠に装着されており、それはみ出しの幅が0.05～1mmである上記ペリクルを提供する。

さらに、ペリクル枠と、ペリクル枠の開口部に装着された合成石英ガラス製のペリクル板と、を備えたペリクルの製造方法であって、ペリクル枠の寸法より5mm以上外形寸法の大きい合成石英ガラス板を研磨し、次いで合成石英ガラス板を所定の寸法に切断することにより、ペリクル板を製造する工程を含むことを特徴とするペリクルの製造方法、及び、ペリクル枠と、ペリクル枠の開口部に装着された合成石英ガラス製のペリクル板と、を備えたペリクルの製造方法であって

、合成石英ガラス板の外周部にダミー加工部を装着した状態で合成石英ガラス板を研磨することにより、ペリクル板を製造する工程を含むことを特徴とするペリクルの製造方法を提供する。

図面の簡単な説明

- 図1：ペリクルを示す正面図と側面図。
- 図2：板厚バラツキによる露光光線のズレの概念図。
- 図3：両面研磨装置の部分側面図。
- 図4：両面研磨装置の部分斜視図。
- 図5：第2態様におけるレーザ切断を示す概念図。
- 図6：第3態様におけるペリクル板を示す概念図。
- 図7：第3態様におけるペリクル板とダミー加工部との関係を示す概念図。
- 図8：第3態様におけるペリクル板と円形素板との関係を示す概念図。
- 図9：第3態様における補助キャリアとキャリアとの関係を示す概念図。
- 図10：第3態様の例における板厚バラツキの測定結果を示すグラフ。
- 図11：第4態様におけるペリクル板の1例の部分側面図。
- 図12：第4態様におけるペリクル板の他の例の部分側面図。
- 図13：第4態様におけるペリクル板の1例の部分正面図。
- 図14：第4態様におけるペリクル板の他の例の部分正面図。
- 図15：第4態様におけるペリクル板の他の例の部分正面図。
- 図16：第4態様におけるペリクル板の製造工程の1例を示すフローチャート。

発明を実施するための最良の形態

まず、第1の問題点を解決するための手段について説明する。

合成石英ガラス中のOH基濃度は100 ppm以下とすることが重要であり、特に波長180 nm以下の真空紫外域の光を光源とする装置の光学部材に使用さ

れる場合には、OH基濃度は10 ppm以下が好ましい。OH基濃度が低いほど高い透過率が得られる。ペリクル板として実用上問題ないのは、波長157 nmにおける内部透過率が80% / cm以上であり、こうした内部透過率を有することがペリクル板として好ましい。

また、合成石英ガラス中の還元型欠陥 ($\equiv Si - Si \equiv$ 結合) は、紫外線を照射した場合に、 $\equiv Si - Si \equiv + h\nu \rightarrow \equiv Si \cdot + \equiv Si \cdot$ なる反応によって214 nm吸収帯 ($\equiv Si \cdot$) の生成を招き、波長150~200 nmにおける紫外線の透過率を低下させる。したがって、本発明においては、合成石英ガラス中の還元型欠陥を実質的に含まない。ここで、「還元型欠陥を実質的に含まない」とは、具体的には合成石英ガラス中の還元型欠陥が 1×10^{15} 個/ cm^3 未満のことをいう。還元型欠陥の濃度は、波長163 nmにおける吸収強度より求めることができる (Phys. Rev., B38, 12772 (1988))。

また本発明において、合成石英ガラス中の金属不純物 (アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等) や塩素は、真空紫外域から紫外域までにおける透過率を低下させるだけでなく耐紫外線性を低下させる原因ともなるため、その含有量は少ない方が好ましい。金属不純物の含有量は合量で100 ppb以下、特に10 ppb以下が好ましい。塩素濃度は、100 ppm以下、特に10 ppm以下、さらには2 ppm以下が好ましい。

本発明における合成石英ガラスは、直接法、ストート法 (VAD法、OVD法) 、ゾルゲル法又はプラズマ法などにより製造できる。特に、合成石英ガラス中のOH基濃度を比較的容易に制御できること、合成時の温度が低いため塩素や金属などの不純物の混入を避けるうえで有利であることから、ストート法が好ましい。

直接法又はストート法で合成石英ガラスを製造する場合、ガラス形成原料としては、ガス化可能な原料であれば特に限定されず使用できるが、 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 SiH_2Cl_2 、などの塩化物、 SiF_4 、 $SiHF_3$ 、 SiH_2F_2 などのフッ化物、 $SiBr_4$ 、 $SiHB_3$ などの臭化物、 SiI_4 などのヨウ化物といったハロゲン化ケイ素化合物、又は $R_nSi(O\bar{R})_{4-n}$ (ここにRは炭素数1~4のアルキル基、nは0~3の整数) で示されるアルコキシランが挙げられる。特に、塩素を含有しないアルコキシランが好ましい。また上記ガラス形成

原料をガラス又は多孔質材として堆積させるための基材としては、石英ガラス製の種棒（例えば特公昭63-24973号公報記載の種棒）を使用できる。また棒状に限らず板状の基材を使用してもよい。

以下に実施例を説明するが、例1及び例2は実施例、その他は比較例に相当する。

(例1)

四塩化ケイ素を公知の方法で火炎加水分解することにより形成された石英ガラス微粒子を基材上に堆積、成長させて多孔質石英ガラス体を作製した。得られた多孔質石英ガラス体を雰囲気制御可能な電気炉内に置き、圧力1 Torr以下の減圧に保持した状態で1200°Cまで昇温しこの温度にて20時間保持した後、さらに1450°Cまで昇温しこの温度にて10時間保持し、透明石英ガラス体(200mmφ×450mm)を得た。

得られた透明石英ガラス体を1750°Cに加熱し130×110mmに成形した後、厚み1mmにスライスし、130×110×1mmの合成石英ガラス板を得た。

さらに得られた合成石英ガラス板をダイヤモンドと酸化セリウムにより研削研磨し、ペリクル用として130×110×0.5mmの合成石英ガラス薄板を作製した。こうして得られた合成石英ガラス製ペリクル板はOH基濃度15ppm、還元型欠陥濃度 1×10^{15} 個/cm³未満であった。

(例2)

多孔質石英ガラスを雰囲気制御可能な電気炉に設置し、室温にてSiF₄/He=10/90(体積比)、1atmの雰囲気下で10時間保持した後、100%ヘリウムガス、1atmの雰囲気下で1450°Cまで昇温しこの温度にて10時間保持し、透明石英ガラス体を得る他は、例1と同様の方法によりペリクル用合成石英ガラス薄板を作製した。こうして得られた合成石英ガラス製ペリクル板はOH基濃度3.6ppm、還元型欠陥濃度 1×10^{15} 個/cm³未満であった。

(例3)

多孔質石英ガラスを雰囲気制御可能な電気炉に設置し、100%ヘリウムガス

、1 atmの雰囲気下で1450℃まで昇温しこの温度にて10時間保持し、透明石英ガラス体を得る他は、例1と同様の方法によりペリクル用合成石英ガラス薄板を作製した。こうして得られた合成石英ガラス製ペリクル板はOH基濃度146 ppm、還元型欠陥濃度 1×10^{15} 個/cm³未満であった。

(例4)

多孔質石英ガラスを雰囲気制御可能な電気炉に設置し、100%水素ガス、1 atmの雰囲気下で1450℃まで昇温しこの温度にて10時間保持し、透明石英ガラス体を得る他は、例1と同様の方法によりペリクル用合成石英ガラス薄板を作製した。こうして得られた合成石英ガラス製ペリクル板はOH基濃度2.3 ppm、還元型欠陥濃度 5×10^{15} 個/cm³であった。

(例5)

主鎖に環構造を有するフッ素樹脂である「CYTOP」（商品名、旭硝子（株）製）をスピンドルコーターを用いてペリクル用に厚み1μmの平滑膜を作製してペリクル膜とした。

(評価)

得られた合成石英ガラス薄板及びメンブレン膜の真空紫外線透過性及び耐紫外線について以下の3つの評価を行った。評価結果を表1に示す。

(評価1) 波長157nmにおける内部透過率を真空紫外分光光度計を用いて測定した。

(評価2) F₂レーザ光を0.5mJ/cm²/pulseのエネルギー密度にて 1×10^7 pulse照射し、照射前後の外観変化及び波長157nmの内部透過率変化を評価した。照射前後の内部透過率の差は0.1%/cm未満が好ましい。

(評価3) ArFエキシマレーザ光を10mJ/cm²/pulseのエネルギー密度にて 1×10^7 pulse照射し、照射前後の外観変化及び波長193nmの内部透過率変化を評価した。照射前後の内部透過率の差は0.1%/cm未満が好ましい。

表1より、例1、例2のペリクル板は優れた光透過性を有し、かつ200nm以下程度の波長域の紫外線を照射しても光透過性がほとんど低下しないことがわ

かる。

表 1

	評価 1	評価 2		評価 3	
	157 nm 内部透過率 (%/cm)	照射前後の内 部透過率の差 (%/cm)	外観変化	照射前後の内 部透過率の差 (%/cm)	外観変化
例 1	84.9	<0.1	なし	<0.1	なし
例 2	86.2	<0.1	なし	<0.1	なし
例 3	77.9	0.5	なし	<0.1	なし
例 4	51.8	-13.2	なし	<0.1	なし
例 5	65.2	測定不可	膜が消滅	5.3	膜厚減少

次に第 2 の問題点を解決するための態様（第 2 態様）について説明する。この態様のペリクルによれば、使用時のカレットの発生を抑え、フォトリソグラフィの露光時の欠点の発生を極力少なくすることができる。

第 2 態様におけるペリクル板は、表面から $10 \mu\text{m}$ 以内の場所における側面の中心線平均面粗さ R_a が $0.5 \mu\text{m}$ 以下である。この中心線平均面粗さ R_a は、切断の状態の指標として機能しており、これが $0.5 \mu\text{m}$ を超えるとペリクル使用時にカレットが発生して、フォトリソグラフィの露光時に欠点が生じるおそれがある。好ましくは、ペリクル板の側面全体で、中心線平均面粗さ R_a を $0.5 \mu\text{m}$ 以下とする。

第 2 態様におけるペリクル板は、ペリクル枠開口部よりやや大きい合成石英ガラス板を研磨し、所定の大きさに切断して作製できる。切断はレーザ溶断で行うことが好ましい。合成石英ガラス板側面を溶かしながら切ることにより、切断面からのカレットが発生しにくいためである。レーザ溶断においては、レーザ光の周囲にガスを流し、切断片が合成石英ガラス板下部に飛ぶようなガスの流れを作り、切断片が合成石英ガラス板に付着しないようにすることが好ましい。レーザ溶断によって、合成石英ガラスを切断した場合は、レーザが照射される側の表面に近い側面の面粗さが大きくなる。したがって、中心線平均面粗さ R_a が 0.5

μm 以下であるという条件は、レーザが照射される側の表面から $10\mu\text{m}$ 以内の場所における側面の中心線平均面粗さについて、満足されればよい。

また、第2態様におけるペリクル板の厚さは 0.5mm 以下とされることが好ましい。ペリクル板の厚さがこれを超えると、レーザ溶断による切断面の中心線平均粗さが大きくなり、これに伴って、使用時にカレットが発生するおそれがあるためである。実用上は、ペリクル板の強度を確保するために、その厚さは 0.1mm 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.25mm 以上である。

また、ペリクルをレチクルに装着する際、ペリクルマウンタを用いることにより、ペリクル上部に荷重がかかるので、割れが発生するおそれがある。このおそれを極力回避するためには、ペリクルマウンタ使用前の、ペリクル板外周部のクラックを少なくする必要がある。

第2態様では、ペリクルハンドリングの際に、外周部から衝撃を受けにくくして、クラックの発生を抑える。このため、ペリクル板をペリクル枠に貼り付ける際に、ペリクル枠の外形の全周が、ペリクル板の外形の全周に対してはみ出すようにして、そのはみ出しの幅を $0.05\sim1\text{mm}$ 、特には $0.2\sim1\text{mm}$ とすることが好ましい。はみ出しの幅が 0.05mm 未満であると、外周部からの衝撃を充分に緩和できないおそれがあり、はみ出しの幅が 1mm より大きくなると、ペリクルマウンタ使用時においての押し付けが不充分になり、レチクルとペリクルの接着が不充分になるおそれがある。

また、第2態様のペリクルは、ペリクル板のペリクル枠側の表面とペリクル板側面とのなす角が $45\sim80$ 度であることが好ましい。このようにすると、ハンドリングの際に、外周部から衝撃を受けたとしても、クラック等の発生が抑えられる。

第2態様において、ペリクル板として用いる合成石英ガラス板のペリクル枠開口部への装着は、従来どおりエポキシ系などの接着剤で行える。

以下の実施例によって第2態様をより具体的に説明する。

板厚が異なる $200\text{mm}\phi$ の合成石英ガラス板を外寸 $120\text{mm}\times140\text{mm}$ にレーザ溶断し、本発明におけるペリクル板とした。

このレーザ溶断には、図5に示すような最大出力 2000W のCO₂レーザ装

置を用いた。レーザ光発生装置 201 から、レーザ光 201a が、保持台 204 上の合成石英ガラス板 203 に照射されて、レーザ溶断による切断が行われる。切断中は、切断片吹き飛ばし用アシストガス 205 が図の矢印のように、導入管 202 を通して導入され、合成石英ガラス板 203 に吹きぬけて、切断片を吹き飛ばすようになっている。レーザ光 201a のスポットサイズを約 $100 \mu\text{m}$ とし、出力とレーザ送り速度を表 2 に示すように変化させながらレーザ溶断した。

その後、ペリクル板側面におけるペリクル板表面から $10 \mu\text{m}$ 以内の場所の中心線平均面粗さ R_a を SEM を用いて測定した。結果を表 2 の「切断面での R_a 」の欄に示す。その後、合成石英ガラス板をペリクル板として、アルマイト処理したアルミニウムからなるペリクル枠の開口部に紫外線硬化樹脂にて接着してペリクルを作製した。

このペリクルについて、 $50 \text{ cm} \times 50 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$ の大きさかつクリーン度 100 のクリーンボックス内で、ペリクル板上方より $4.9 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ (5 kg/cm^2) の圧力のエアブローを行い、クリーンボックス内部のパーティクル数をパーティクルカウンタで測定し、約 30 cm^3 立方 (1 立方フィート) 内のパーティクル数で表 2 に示した。

一方、比較のために、切り線に沿って折り割るタイプの自動式ガラスカッタでの切断も行った。

表2

	板厚 (μm)	レーザ出力 (W)	レーザ送り 速度 (mm/min)	切断面での R_a (μm)	パーティク ル数
例6	300	300	125	0.2	0
例7	300	300	250	0.21	0
例8	500	300	125	0.35	0
例9	500	300	250	0.30	0
例10	500	300	500	0.25	0
例11	500	600	250	0.35	0
例12	600	300	125	0.55	2
例13	600	600	125	0.73	2
例14	600	600	250	0.90	3
例15	600	900	125	1.31	5
例16	300	ガラスカッタでの切断		13.45	50
例17	500	ガラスカッタでの切断		18.53	82
例18	600	ガラスカッタでの切断		19.13	105

表2より、切断面の R_a の大きさはレーザ送り速度を落とすと小さくなり、またレーザ出力を上げると大きくなるという傾向がわかる。切断面での R_a を0.5 μm 以下に抑えるためには、レーザ送り速度を好ましくは250 mm/m i n以下、より好ましくは125 mm/m i n以下に落とし、レーザ出力を600 W以下、より好ましくは300 W以下に落とすのがよい。

また板厚を500 μm (すなわち0.5 mm) 以下にすることにより、切断面での R_a が0.5 μm 以下に抑えられており、また、切断面における R_a が0.5 μm 超のものにパーティクル発生が確認されている。このことは、板厚を0.5 mm以下にすることがパーティクル抑制に好ましいことを示している。またペリクル用合成石英ガラス板の厚みにかかわらず、ガラスカッタで切断したものについては、切断面での R_a が0.5 μm 超になり、エアブローでのパーティクル発生が確認された。

次に、板厚が0.3 mmで200 mm ϕ の合成石英ガラス板を種々の寸法にレーザ溶断し、ペリクル板とした。レーザ溶断したペリクル板を、外形120 mm \times 140 mmのペリクル枠に接着してペリクルとした後、ペリクル板外周部のクラックの有無を光学顕微鏡を用いて観察した。ペリクル枠としては2 mm厚のアルマイト処理したアルミニウムフレームを用いた。ここでいうクラックとは長さが1 μ m以上のものをいう。さらに、このペリクルをペリクルマウンタを用いてレチクルに装着した。ペリクルマウンタの圧力は $2.94 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ (30 kg/cm^2) 又は $4.9 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ (50 kg/cm^2) とした。

10個のペリクルについて実験を行った結果を表3に示す。レチクル装着前にクラックがあったペリクルの数を、「クラック数」の欄に示した。また、レチクルに装着した場合に割れが生じたペリクルの数を「割れ数」の欄に示した。「はみ出しの幅」の欄は、ペリクル枠の外形のペリクル板の外形に対するはみ出し幅であり、装着時圧力は、ペリクルマウンタの圧力である。

表3より、ペリクル枠外形がペリクル板外形に対してはみ出すようにすれば装着時の割れ防止に有効であることがわかる。

表3

	はみ出しの幅 (mm)	クラック数	装着時圧力 ($\times 10^6 \text{ N/m}^2$)	割れ数
例19	0	3	4.9	2
例20	0	1	2.94	1
例21	0.1	0	4.9	0
例22	0.1	0	2.94	0
例23	0.25	0	4.9	0

次に第3の問題点を解決するための態様（第3態様）について説明する。

発明者らは、ペリクル板の製造にあたって従来から使用されている両面研磨装置で試験を重ねた結果、板厚が外周部分が小さく、中心部分が大きい傾向にあり、かつその変位が大きい箇所が外周の限られた範囲であること、すなわち、研磨されたペリクル板の外周部のみが薄くなるダレの発生がペリクル板の板厚ばらつ

きを大きくしていることを知見した。またこの傾向は、キャリアの内側にいくにつれて小さくなることから、キャリアの外周部と中心部とで研磨速度に差があることを知見した。第3態様は、これらの知見に基づいてなされたものである。

第3態様では、図6に示すようにペリクル板として使用する外形寸法312よりも少なくとも5mm、好ましくは10mm大きい基板（以下、素板313という。）を研磨し、所定の板厚に仕上げた後、外周部分を切断する。これにより良好な板厚バラツキを有するペリクル板が得られる。また、この切断しろの代わりに、図7に示すようにペリクル板314の外周に加工すべきペリクル板と同等の厚さをもつダミー加工部315を設けて、ペリクル板と同様にキャリアにセットすることにより外周部ダレが低減される。

このとき、ダミー加工部315の幅は5mm以上であることが好ましく、特に好ましくは10mm以上である。また、研磨スピードが加工されるペリクル板と同等であり、かつ、研磨によって生じる微粉が加工中にペリクル板を傷付けることを防止できるため、ダミー加工部315は合成石英ガラス製であることが好ましいが同等の性質を満たす樹脂でもよい。

この素板を研磨する場合、研磨装置は少なくともキャリアの半径内に素板313を1枚収納できる大きさ、又は、半径内にダミー加工部315全体が保持できる大きさを有することが好ましい。キャリアの中心部と外周部とで生じる研磨速度の差の影響をなるべく受けないようにするためである。

また、図8に示すように、素板317の形状を円形にすれば、キャリア内で素板が固定されることがないので研磨中にキャリアのホール内で自由運動することになり、キャリアの外周部と内周部で生じる研磨速度の差を小さくできる。

さらに、この円形状の素板の代わりに図9で示すように矩形の素板314を保持できる円形状の補助キャリア318を本来のワークホルダであるキャリア316に装着することで、円形状の素板を研磨するのと同等の効果が得られる。

この方法によれば、素板外周部の切断部分を低減、又は不要とすることができるので、材料のロスを最少限にすることができます。この円形の補助キャリア318としては、前述のダミー加工部315と同様の厚さ、材質を選択することでダミー加工部315と同様の機能を持たせることができる。

次に第3態様の具体例を説明する。前述の方法で合成された目標の厚さで所定の波長の光を85%以上透過する合成石英材料のインゴットを内周刃スライサで152mm×152mm×2.3mm厚に切断した後、市販のNC面取り機で外形寸法が122mm×149mmでかつ、端面部がR形状になるよう面取り加工を実施した。

次に、切断によるクラック及び面取りによるクラックの進行を止めるため、この合成石英ガラス板を質量百分率表示で5%のHF溶液に浸漬した。次いで、この合成石英ガラス板をスピードファム製16B両面ラップ機を使用し、研磨材としてFO#1200（フジミコーポレーション社製商品名）を濾過水に質量百分率表示で10～12%懸濁させたスラリーを用いて、厚さ0.35mmになるまでラップ加工を施した。

さらに、ラップ加工後の合成石英ガラス板に対して前述と同様のエッティング処理を行った。続いて、この合成石英ガラス板をスピードファム社製16B両面ポリッシュ機を用いて酸化セリウムを主体としたスラリーとポリウレタンパッドで研磨し、その後、同型機で酸化セリウムを主体としたスラリーと発泡ポリウレタンパッドとで仕上げ研磨を行い、厚さ305μmの本発明におけるペリクル板を得た。

このペリクル板をレーザー光を利用した厚さ測定器（キーエンス社製レーザーフォーカス変位計）で測定した結果を図10に示す。図10から明らかなように、板外周部は薄いものの、外周部から5mmを除いた部分の板厚バラツキは良好である（例24）。この結果を元に、あらかじめ、寸法を132mm×159mmとした素板を前述の工程で加工して、周辺部を切断して122mm×149mmのペリクル板を得たところ、122mm×149mmの範囲内での板厚バラツキを±0.3μm／150mm以内に抑制できた（例25）。すなわち、第3態様における方法を用いることにより、板厚ばらつきが±0.3μm／150mm以内であるペリクル板が得られる。

なお、上記の例で用いた装置、研磨材、研磨布に限定されず、同等の性能、目的を果たすものであれば種類は問わない。

次に第4の問題点を解決するための態様（第4態様）について説明する。

第4態様は、ペリクル枠とペリクル枠の上面に装着されたペリクル板とからなるペリクルであって、ペリクル板は合成石英ガラスからなり、外周部に面取り加工が施されていることを特徴とする。

第4態様におけるペリクル板は、ペリクルに照射される紫外線の波長での透過率が、ペリクル板の実厚で85%以上であることが好ましい。ペリクル板の厚みは10~2000μmであること、特に10~1000μmであることが好ましい。

また、ペリクル板は、外周部が面取り加工されている。面取り加工は、R面取り加工、鏡面面取り加工、エッチング加工のいずれか、又はこれらの組み合わせの加工を施すことにより行える。面取り加工により、ペリクル板の機械的強度を向上させ、加工工程中又は使用中の割れ、欠け等の破損を低減し、かつ、外周部からの微小カレットの発生を抑制できる。また、鏡面面取り加工又はエッチング加工することにより、表面に研磨剤等の塵埃が残存することを防止できる。このようにして、カレットや塵埃による研磨工程中の傷の発生を低減し、ペリクル組立て工程中又はペリクル装着後のペリクル表面の汚染を低減できる。

R面取りする場合のR形状については、外部からの衝撃をより多く逃がすため、図11のペリクル板部分側面図に示したように、端面部全体がR形状となるR面取り部405を形成することが望ましいが、図12のペリクル板部分側面図に示したように、斜め面取り面407と端面406との境界の稜408及び斜め面取り面407と表面409の境界の稜408'がR形状であっても同様の効果が得られる。

R形状の加工は、面取り加工を施すときのダイアモンドホイールの形状にRをつけることにより機械的に形成してもよいし、後述の鏡面加工時のブラシ又はバフの毛足長さの調整などの加工条件の調整により形成してもよい。

また、後にエッチング処理を行うことにより、C面取りであってもペリクル板の端面と面取り部の稜は緩やかになるので、これをR面取りに代用してもよい。

鏡面面取り加工は、表面を研磨（ポリシング）する場合は、ポリシング工程より前に施すことが望ましく、方法としてはブラシ研磨、バフ研磨等の公知の方法でよいが、面の平滑度としては5nm以下が望ましい。

また、外周部のエッティング加工は、HF、HF+H₂SO₄、NaOH等の合成石英ガラスを充分に侵食できる薬液を用いて行えばよいが、面取り加工などにより発生したクラックの進行をとめるためには0.01~10μmのエッティング量が必要である。

また、第4態様のペリクル板においては、コーナー部が丸みを帯びた形状であることが好ましい。すなわち、図13のペリクル板部分正面図に示したように、ペリクル板の隣接する辺と辺との間のコーナー部409をR形状にすることで、機械強度を向上できる。R形状の大きさについては制約はないが、ペリクル枠よりはみ出ない範囲が適当である。

また、コーナー部全体をR形状にする必要はなく、図14のペリクル板部分正面図で示すように、コーナーカット部410の両端、すなわち辺と接触する部分411がR形状であれば同様の効果が得られる。

第4態様におけるペリクル板は表面に光学的研磨を施すことが好ましい。光学的研磨の方法としては公知の両面研磨機又は片面研磨機を用いればよいが、研磨後の表面の粗さはR_{ms}で5nm以下、平行度は25nm以下が望ましい。

特に、片面研磨を使用する場合は、ペリクル板の平行度を維持するためにペリクル板を保持又は接着するワークホルダーの面を光学的平面に研磨したものを用いる。

ワークホルダーのペリクル板保持面の粗さは鏡面又はラップ面のいずれでもよいが、面に付着したダストや接着材中の異物が障害とならないようラップ面であることが望ましい。また、ワークホルダーの材質は金属、セラミック、ガラスのいずれであってもよく、加工中の発熱による熱膨張の影響をうけにくいものを選択すればよい。

図16は、第4態様のペリクル板の製造工程を典型的に示すフローチャートである。ここで、加工精度の向上、時間短縮を目的とし、ラップ工程を多段にしたり、ポリシング工程を多段にすることもできる。

また、ペリクル板の表面にGriffith-Flawや潜傷などが存在することにより機械的強度を低下させるので、研磨（ポリシング）後又は研磨の前後にエッティングを表面にも施すことにより破損を防止することが望ましい。表面の

エッティング方法については、HF、HF+H₂SO₄、NaOH等の合成石英ガラスに対してエッティング効果の大きい薬液を使用することが、工程の負荷を少なくする観点では望ましいが、一方で、ペリクル板は非常に薄いこと、及び表面の潜傷をエッティングにより顕在化させ露光の障害となる欠点を発生させるおそれがあることを考慮すると、HNO₃、HNO₃+H₂SO₄などのエッティング性の比較的弱い薬液の使用が望ましい。エッティング量については0.01~1.0μm程度で、表面の平滑度が侵されない範囲が望ましい。

ラップやポリシングの前後、又はラップやポリシングを多段で処理する場合は、それぞれの工程ごとにエッティング工程を設けることが望ましいが、図16のようにラップやポリシングの工程をひとまとめにしてエッティング工程を設けてよい。

また、ポリシング後はエッティング工程として独立した工程を設けてもよいが、洗浄工程の一工程として、洗浄とエッティングの両方の効果を担った構成としてもよい。

上記の工程により得られたペリクル板の両面又は片面には露光波長を中心とした反射防止膜を形成することが望ましい。反射防止膜の種類としては、公知であるMgF₂、Al₂O₃、ZrO₂、CaF₂等を使用し、単層又は多層構成で反射率が最小となる厚み、組み合わせで形成すればよい。また、反射防止膜の形成は、公知である真空蒸着法又はスパッタリング法を用いて行える。

さらに、これらの膜の有無、又は表裏で膜の構成が異なる場合、ペリクル板の面を種々識別する必要が生じるので図15のペリクル板部分正面図に示すように矩形のペリクル板の2辺からなるコーナーの最低1カ所、必要に応じて複数個所にきり欠け部の短辺aと長辺bの比率が1:2~1:8であるコーナーカットを設けることが好ましい。このとき、該きり欠け部の矩形の辺の境界は前記の理由によりR形状であることが望ましい。

以下、本態様の実施例を説明する。

前述の方法で合成された所定の厚みで所定の波長を85%以上透過する合成石英ガラス材料のインゴットを内周刃スライサーで125mm×125mm×2.3mm厚に切断したあと、市販のNC面取り機で端面部がR形状になるよう面取

り加工を実施した。

次に、切断によるクラック及び面取りによるクラックの進行を止めるため、5重量%HF水溶液に浸漬した。

ついで、この合成石英ガラス板をスピードファム社製16B両面ラップ機を使用し、研磨剤としてFO#1200（フジミコーポレーション社製商品名）を濾過水に10～12重量%懸濁させたスラリーを用い、厚みが0.35mmになるまでラップ加工を施した。

さらに、ラップ後の合成石英ガラス板に対して前述と同様のエッチング処理を行った。

続いて、この合成石英ガラス板をスピードファム社製16B両面ポリッシュ機を用いて酸化セリウムを主体としたスラリーとポリウレタンパッドとで研磨し、その後、同型機で酸化セリウムを主体としたスラリーと発泡ポリウレタンパッドとで仕上げ研磨を行った結果、表面に傷のない良好な厚み250μmの合成石英ガラス板を得た。

この合成石英ガラス板は、ペリクル板として充分な性能、強度をもつものであり、F₂レーザ用、ArFエキシマレーザ用のペリクル板として適していた。

なお、上記の実施例で用いた装置、研磨剤、研磨布に限らず、同等の性能、目的を果たすものであれば種類は問わない。

産業上の利用可能性

本発明によれば、波長150～200nmにおいて優れた光透過性を有し、かつ同波長域の紫外線を照射しても耐久性が高く、光透過性が低下しないペリクル板が得られる。

また、本発明の第2態様によれば、ペリクル使用時においてのカレットの発生を充分に抑制できる合成石英ガラス製ペリクル板を用いたペリクルが得られる。

また、本発明の第3態様によれば、厚さバラツキ±0.3μm／150mm以内の精度を持つ合成石英ガラス製ペリクル板を備えたペリクルを得ることができ

る。

さらに、本発明の第4態様によれば、材料として硬度は高いが脆いという合成石英ガラスの弱点を克服し、安価に、より薄いペリクル板を備えたペリクルを得ることができ、さらにはキズ、スクラッチといった露光の障害となる欠点の発生を抑制できる効果がある。

請求の範囲

1. ペリクル枠と、ペリクル枠の開口部に装着された合成石英ガラス製のペリクル板と、を備え、ペリクル板は、OH基濃度が100 ppm以下であり実質的に還元型欠陥を含まない合成石英ガラスからなることを特徴とするペリクル。
2. ペリクル板は、OH基濃度が10 ppm以下であり実質的に還元型欠陥を含まず、かつ波長157 nmにおける内部透過率が80% / cm以上である合成石英ガラスからなる請求項1記載のペリクル。
3. ペリクル板は、側面における表面から10 μm以内の場所の中心線平均面粗さ R_a が0.5 μm以下である請求項1又は2記載のペリクル。
4. ペリクル板は、厚さ0.5 mm以下である請求項3記載のペリクル。
5. ペリクル板は、その板厚ばらつきが±0.3 μm / 150 mm以内である請求項1～4いずれか1項記載のペリクル。
6. ペリクル板は、外周部に面取り加工が施されている請求項1～5いずれか1項記載のペリクル。
7. ペリクル板は、そのコーナー部が、丸みを帯びた形状をなしている請求項1～6いずれか1項記載のペリクル。
8. ペリクル枠の外形がペリクル板の外形に対してはみ出すように、ペリクル板がペリクル枠に装着されており、それはみ出しの幅が0.05～1 mmである請求項1～7いずれか1項記載のペリクル。
9. ペリクル枠と、ペリクル枠の開口部に装着された合成石英ガラス製のペリク

ル板と、を備えたペリクルの製造方法であって、
ペリクル枠の寸法より 5 mm以上外形寸法の大きい合成石英ガラス板を研磨し
、次いで合成石英ガラス板を所定の寸法に切断することにより、ペリクル板を製
造する工程を含むことを特徴とするペリクルの製造方法。

10. ペリクル枠と、ペリクル枠の開口部に装着された合成石英ガラス製のペリ
クル板と、を備えたペリクルの製造方法であって、
合成石英ガラス板の外周部にダミー加工部を装着した状態で合成石英ガラス板
を研磨することにより、ペリクル板を製造する工程を含むことを特徴とするペリ
クルの製造方法。

1/8

図 1

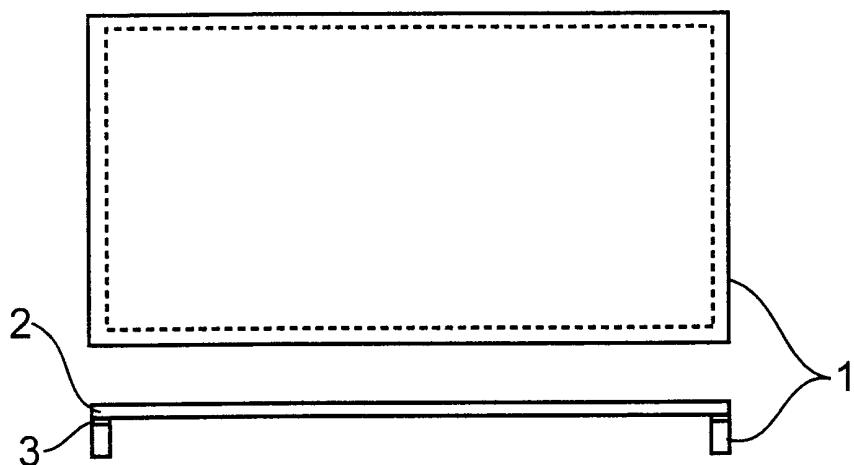


図 2

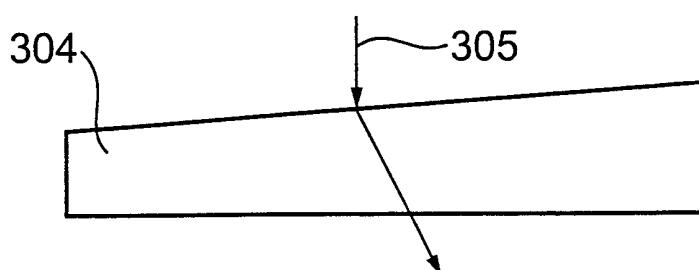
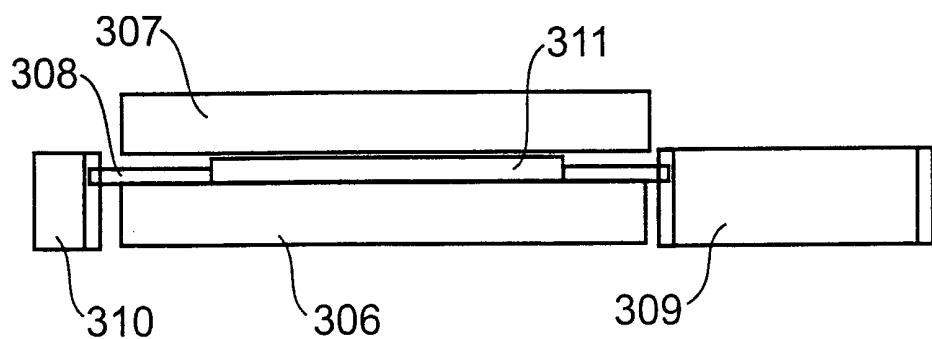


図 3



2/8

図 4

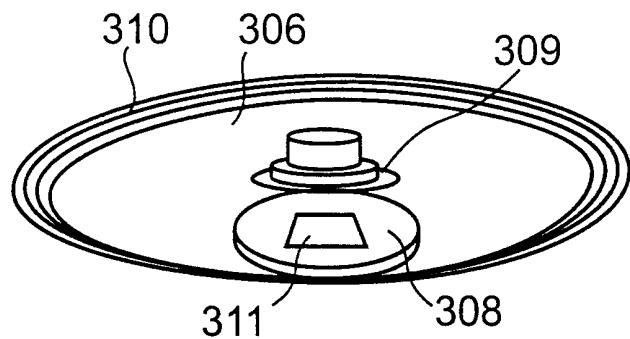
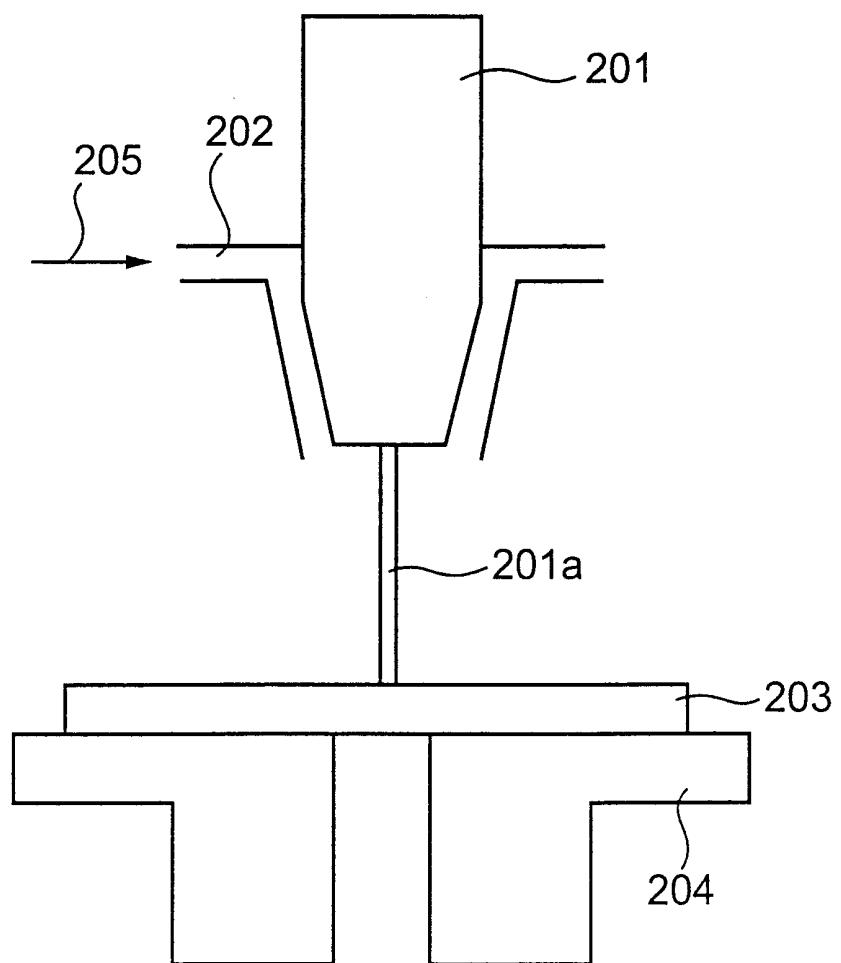


図 5



3/8

図 6

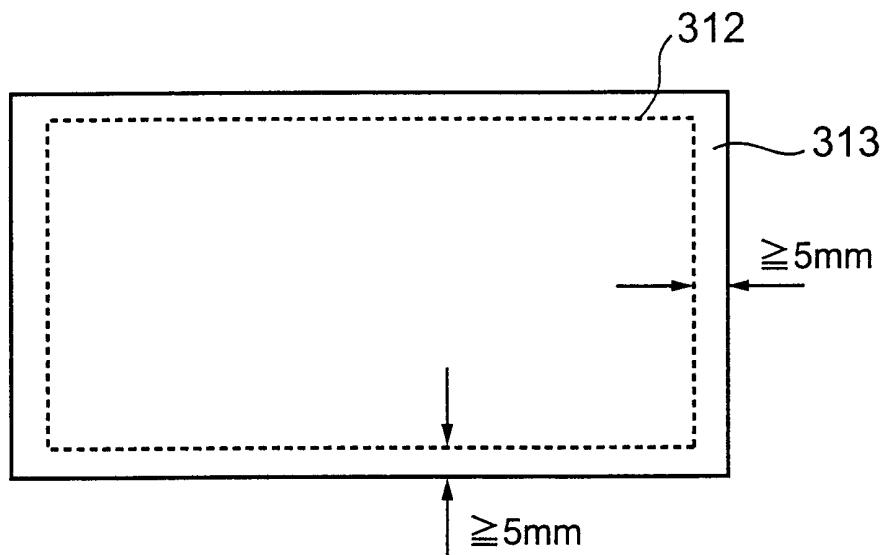
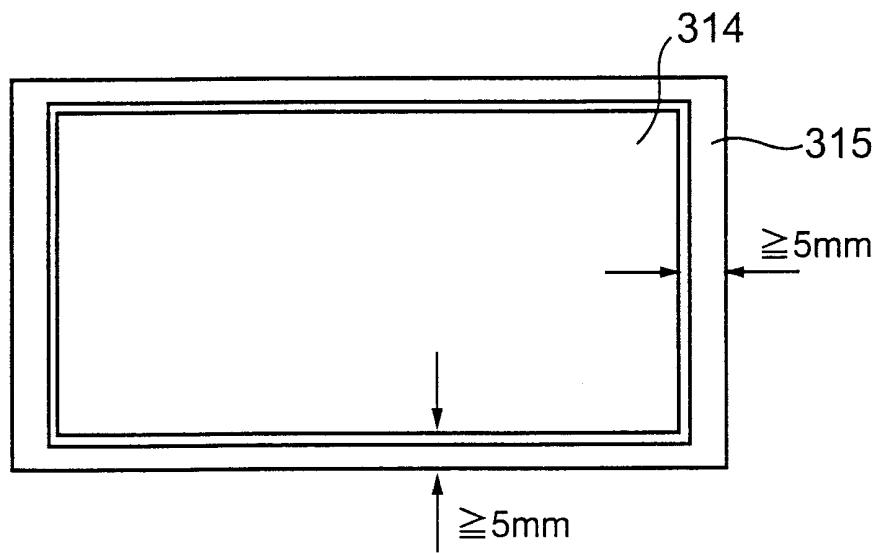


図 7



4/8

図 8

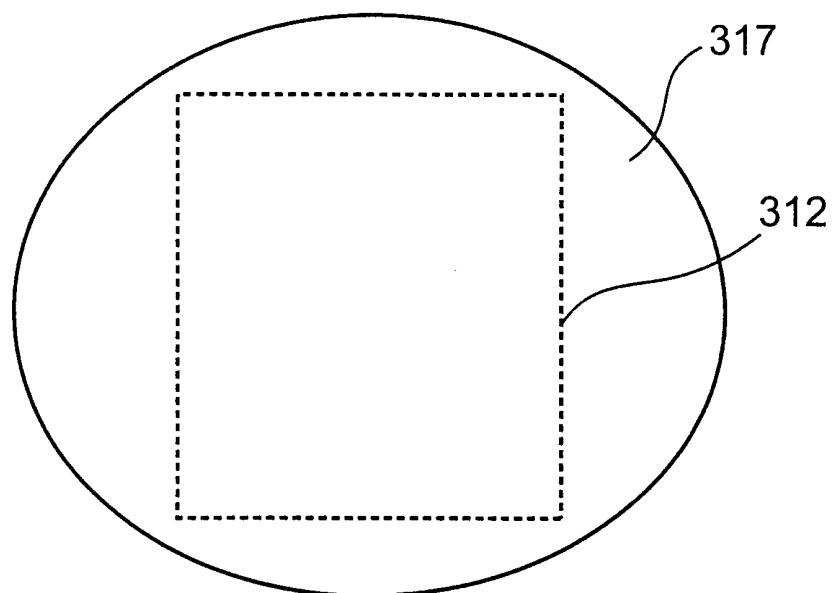


図 9

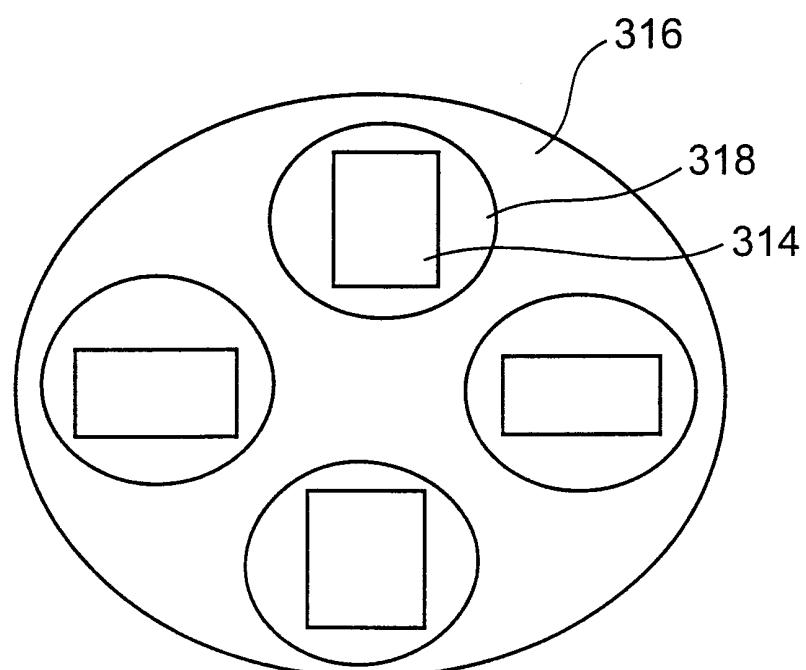
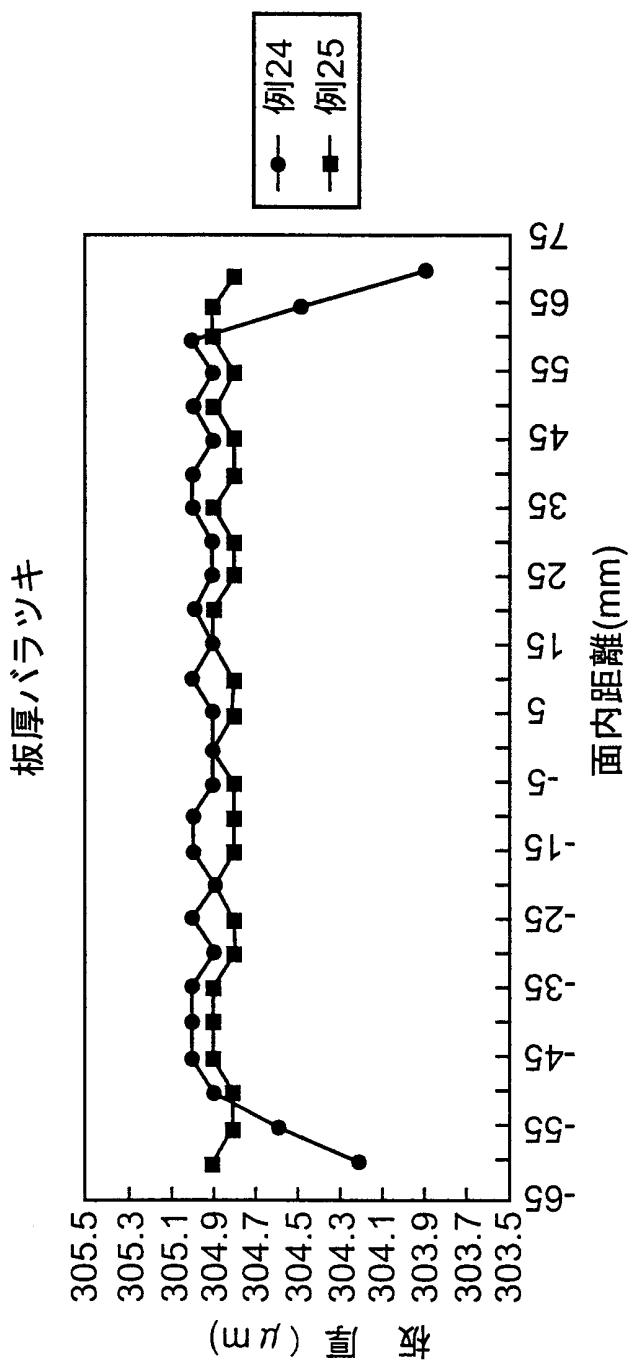


図10



6/8

図11

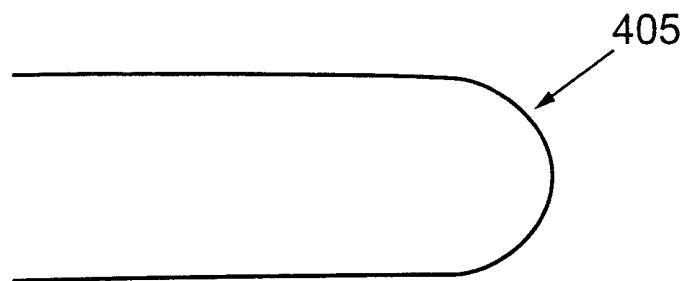


図12

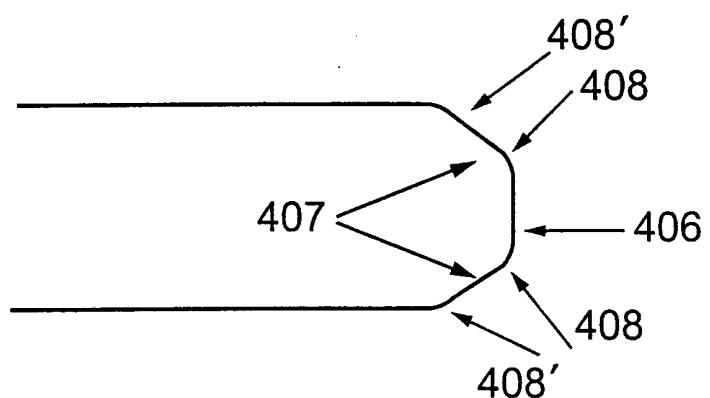
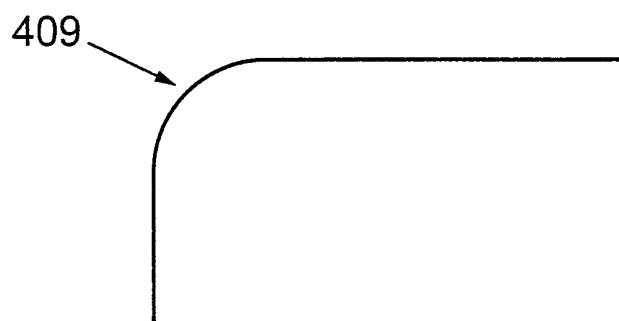


図13



7/8

図14

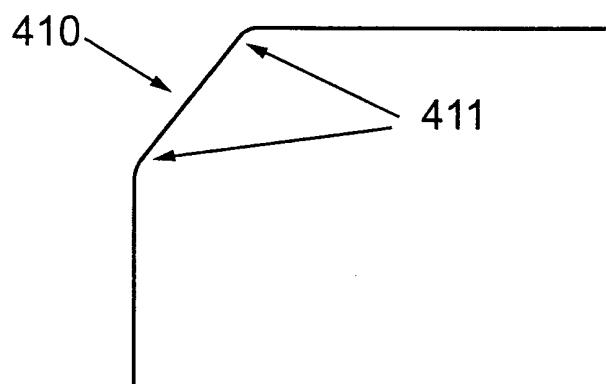


図15

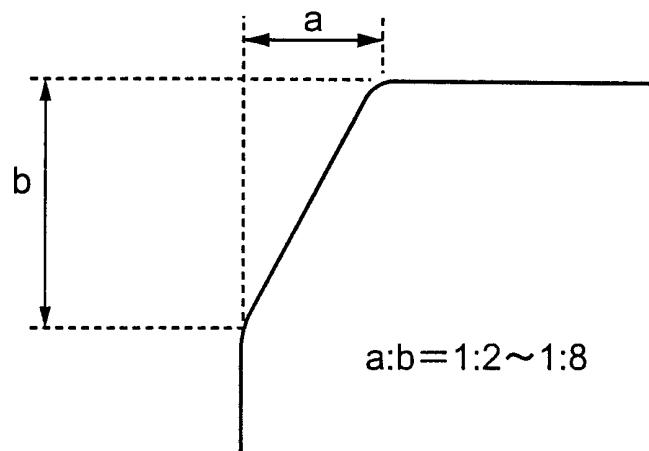
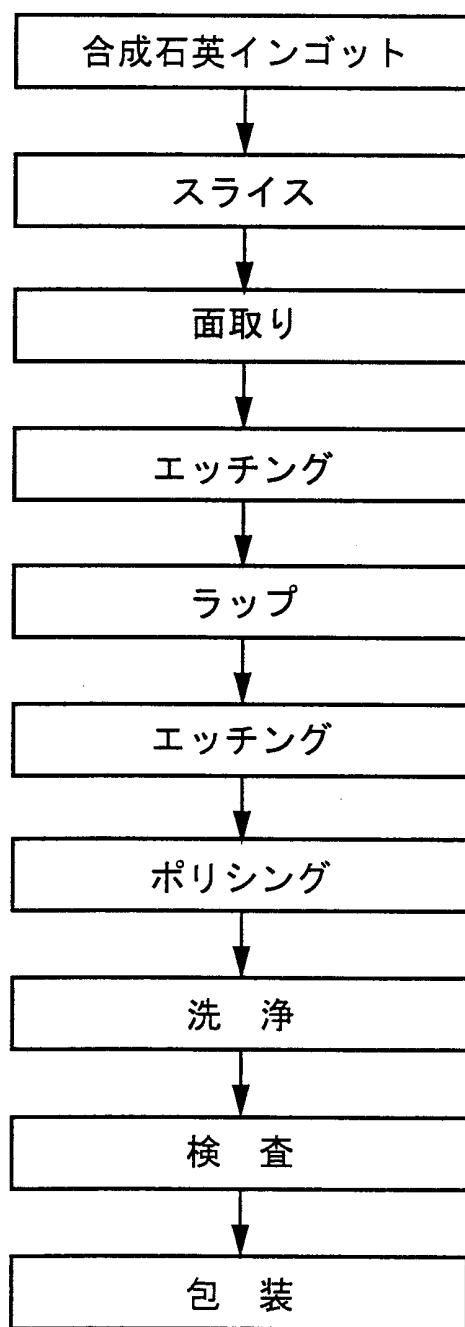


図16



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03F1/14

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.Cl⁷ G03F1/14Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

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	JP, 63-6553, A (Canon Inc.), 12 January, 1988 (12.01.88), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
Y	JP, 3-276154, A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 06 December, 1991 (06.12.91), Full text; all drawings (Family: none)	4-7

 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 document 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
12 December, 2000 (12.12.00)Date of mailing of the international search report
19 December, 2000 (19.12.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' G03F1/14

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' G03F1/14

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 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000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 請求の範囲の番号
Y	JP, 63-6553, A (キャノン株式会社) 12. 1月. 1988 (12. 01. 88) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP, 3-276154, A (三井石油化学工業株式会社) 6. 12月. 1991 (06. 12. 91) 全文、全図 (ファミリーなし)	4-7

 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 12.12.00	国際調査報告の発送日 19.12.00
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） 信田 昌男 印 2M 8530 電話番号 03-3581-1101 内線 3274