(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
2023年4月27日(27.04.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/067739 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 1/62 (2012.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/038811

(22) 国際出願日： 2021年10月20日(20.10.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人: 日本碍子株式会社(**NGK INSULATORS, LTD.**) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 柏屋 俊克(**KASHIWAYA Toshikatsu**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 近藤 厚男(**KONDO Atsuo**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 茶園 弘基(**CHAEN Hiroki**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 谷村 昴(**TANIMURA Takashi**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 高村 雅晴，外(**TAKAMURA Masaharu et al.**); 〒1760001 東京都練馬区練馬１丁目４番１号 ユニティフォーラムＩＩ ６階 マクスウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).

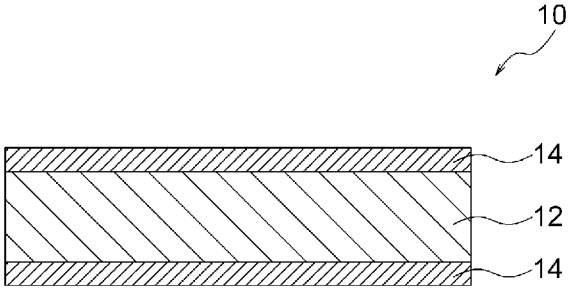
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,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

(54) **Title:** EUV TRANSMISSIVE FILM

(54) 発明の名称： ＥＵＶ透過膜

［図1］



(57) **Abstract:** Provided is an EUV transmissive film exhibiting both durability in low-pressure hydrogen atmosphere environments and a high practical level of EUV transmittance. The EUV transmissive film is equipped with a main layer that is formed from a metallic beryllium, and a protective layer that covers at least one side of the main layer and is formed from beryllium nitride.

(57) 要約：実用レベルの高いＥＵＶ透過率と、低圧水素雰囲気環境における耐久性とを兼ね備えた、ＥＵＶ透過膜が提供される。このＥＵＶ透過膜は、金属ベリリウムで構成される主層と、主層の少なくとも片面を覆う、窒化ベリリウムで構成される保護層とを備える。

［続葉有］

WO 2023/067739 A1

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)）

明　細　書

発明の名称 ： ＥＵＶ透過膜

技術分野

[0001]　本発明は、ＥＵＶ透過膜に関するものである。

背景技術

[0002]　半導体製造プロセスにおける微細化が年々進行しており、各工程で様々な改良がなされている。特に、フォトリソグラフィ工程においては、従来のＡｒＦ露光の波長１９３ｎｍに代えて、波長１３．５ｎｍのＥＵＶ（極端紫外線）光が使用され始めた。その結果、波長が一気に１／１０以下になり、その光学的特性は全く異なるものとなった。しかし、ＥＵＶ光に対して高透過率を有する物質が無いため、例えばフォトマスク（レチクル（ｒｅｔｉｃｌｅ））のパーティクル付着防止膜であるペリクル（ｐｅｌｌｉｃｌｅ）にはまだ実用的な物が存在しない。このため、デバイスメーカーはペリクルを使うことができずに半導体デバイスの製造を行っているのが現状である。

[0003]　そこで、ポリＳｉベースのペリクル膜が提案されている。例えば、特許文献１（特許第６８５８８１７号公報）には、コア層が（ポリ）Ｓｉ等のＥＵＶ放射に実質的に透明な材料を含むコア層と、ＩＲ放射を吸収する材料を含むキャップ層とを備えたペリクル膜が開示されている。しかしながら、ポリＳｉベースのペリクル膜は、膜強度を保持するための厚さとした場合、ＥＵＶ透過率は目標の９０％に到達できず、いまだ実用的ではない。

[0004]　また、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）ベースのペリクル膜も開発されており（例えば特許文献２（特開２０１８－１９４８４０号公報））、より高いＥＵＶ透過率が期待される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第６８５８８１７号公報

特許文献2：特開２０１８－１９４８４０号公報

発明の概要

[0006] しかしながら、ＣＮＴベースのペリクル膜ではペリクル使用環境（低圧水素雰囲気）に対する耐久性が無く、耐久性を持たせるためにペリクル膜に金属を被覆すると、ＥＵＶ透過率が低下してしまい実用レベルの透過率を達成できなくなるのが実情である。そこで、実用レベルの高いＥＵＶ透過率を有しながらも、低圧水素雰囲気環境における耐久性をも有する、ＥＵＶ透過膜が望まれる。

[0007] 本発明者らは、今般、金属ベリリウムで構成される主層と、窒化ベリリウムで構成される保護層とを組み合わせることで、実用レベルの高いＥＵＶ透過率と、低圧水素雰囲気環境における耐久性とを兼ね備えた、ＥＵＶ透過膜を提供できるとの知見を得た。

[0008] したがって、本発明の目的は、実用レベルの高いＥＵＶ透過率と、低圧水素雰囲気環境における耐久性とを兼ね備えた、ＥＵＶ透過膜を提供することにある。

[0009] 本発明の一態様によれば、

金属ベリリウムで構成される主層と、

前記主層の少なくとも片面を覆う、窒化ベリリウムで構成される保護層と、

を備えた、ＥＵＶ透過膜が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明によるＥＵＶ透過膜の一形態を示す模式断面図である。

[図2A]例１～３におけるＥＵＶ透過膜の製造手順の前半部分を示す工程流れ図である。

[図2B]例１～３におけるＥＵＶ透過膜の製造手順の後半部分を示す工程流れ図である。

発明を実施するための形態

[0011] ＥＵＶ透過膜

図１に本発明の一形態によるＥＵＶ透過膜１０の模式断面図を示す。ＥＵ

Ｖ透過膜１０は、主層１２と、主層１２の少なくとも片面を覆う保護層１４とを備える。主層１２は金属ベリリウムで構成される一方、保護層１４は窒化ベリリウムで構成される。このように、金属ベリリウムで構成される主層１２と、窒化ベリリウムで構成される保護層１４とを組み合わせることで、実用レベルの高いＥＵＶ透過率（例えば９１％以上）と、低圧水素雰囲気環境における耐久性とを兼ね備えた、ＥＵＶ透過膜１０を提供することができる。

[0012] すなわち、前述のとおり、特許文献１に開示されるようなポリＳｉベースのペリクル膜は、膜強度を保持するための厚さとした場合、ＥＵＶ透過率は目標の９０％に到達できず、いまだ実用的ではない。一方、特許文献２に開示されるようなＣＮＴベースのペリクル膜ではペリクル使用環境（低圧水素雰囲気）に対する耐久性が無く、耐久性を持たせるためにペリクル膜に金属を被覆すると、ＥＵＶ透過率が低下してしまい実用レベルの透過率を達成できなくなる。これらの問題が、本発明のＥＵＶ透過膜１０によれば首尾よく解決される。このことは以下のように説明することできる。まず、主層１２は金属ベリリウムで構成される。ベリリウムはＳｉやＣよりも高いＥＵＶ透過率を有しているため、実用レベルの高いＥＵＶ透過率（例えば９１％以上）を呈する。一方、ベリリウムは、反応性が高い物質であるため、ペリクル膜の作製中に他の材料と反応したり、ペリクル膜の作製後に酸化して酸化ベリリウムを生成し、それによりＥＵＶ透過率が低下してしまう。そのため主層１２に保護層１４を設けることで、主層１２中のベリリウムの反応を防止することができる。特許文献１には保護層としてＲｕ層を形成することが開示されているが、ＲｕのＥＵＶ透過率が高いとはいえ、厚さ３ｎｍにするとＲｕだけでＥＵＶ透過率が９０％まで低下してしまい、ＥＵＶ露光プロセスの処理能力を低下させてしまう。この点、本発明に用いる保護層１４は、窒化ベリリウムで構成されることで、低圧水素雰囲気環境における耐久性を主層１２にもたらすとともに、Ｒｕ層よりも高いＥＵＶ透過率を呈する。その結果、主層１２及び保護層１４を組み合わせることで、実用レベルの高いＥ

ＵＶ透過率（例えば９１％以上）と、低圧水素雰囲気環境における耐久性とを兼ね備えた、ＥＵＶ透過膜１０を提供することができる。

[0013] 主層１２は、金属ベリリウムで構成される。もっとも、主層１２が完全に金属ベリリウムで構成される必要はなく、主層１２の好ましくは９９重量％以上、より好ましくは９９．５重量％以上、さらに好ましくは９９．８重量％以上が金属ベリリウムで構成されていればよい。ペリクル膜としての基本的機能（パーティクル付着防止機能等）を確保しながら、実用レベルの高いＥＵＶ透過率の実現に寄与する。かかる観点から、主層１２の厚さは、１０～７０ｎｍであるのが好ましく、より好ましくは１５～５０ｎｍ、さらに好ましくは２０～３５ｎｍである。

[0014] 保護層１４は、金属ベリリウム層である主層１２を保護するための層である。したがって、保護層１４は、主層１２の少なくとも片面を覆っていればよいが、主層１２の両面を保護層で覆うのが好ましい。保護層１４は、窒化ベリリウムで構成される。もっとも、主層１２が完全に窒化ベリリウムで構成される必要はなく、主層１２の９９重量％以上、好ましくは９９．５重量％以上、さらに好ましくは９９．８重量％以上が窒化ベリリウムで構成されていればよい。窒化ベリリウムはＥＵＶ透過率が高いため、同じ厚さで比較するとＲｕ層を形成したベリリウム膜よりもＥＵＶ透過率は高くなる。理論計算によると、厚さ３０ｎｍのベリリウム膜の両面に、厚さ３ｎｍのＲｕ膜を形成した場合の透過率は８５．８％であるが、厚さ３０ｎｍのベリリウム膜の両面に、厚さ３ｎｍの窒化ベリリウムを形成した場合の透過率は９１．１％となる。厚さ３０ｎｍのベリリウム膜の両面に、厚さ２ｎｍの窒化ベリリウムと厚さ１ｎｍの傾斜組成層（後述する窒素濃度傾斜領域で構成される層）を形成した場合の透過率は９１．１％を越える。ベリリウム層の両面に緻密な窒化ベリリウム層を形成することにより、後述するＳｉ基板のエッチングに用いられるXeF_2ガスとの反応を抑制できる。また、ベリリウムは非常に反応性の高い材料のため、容易に酸化して酸化ベリリウムを形成するが、窒化ベリリウムの形成で酸化を抑制可能である。上記のとおり窒化ベリリ

ウム層を保護層１４として用いることのメリットは、ＥＵＶ透過率の増大、エッチングプロセスにおけるベリリウム膜（主層１２）の保護、及び酸化防止である。

[0015] 保護層１４の厚さは５ｎｍ以下であるのが好ましく、より好ましくは３ｎｍ以下である。厚さ３ｎｍの窒化ベリリウム膜ではＥＵＶ透過率が９５％と、Ｒｕ膜の９０％よりも格段に高い。保護層１４の厚さの下限値は特に限定されないが、典型的には１ｎｍ以上である。なお、本明細書において「窒化ベリリウム」なる用語は、Be_3N_2のような化学量論組成のみならず、Be_3N_{2-x}（式中０＜ｘ＜２である）のような非化学量論組成も許容する包括的な組成を意味するものとする。

[0016] 保護層１４は、主層１２に近づくにつれて窒素濃度が減少する窒素濃度傾斜領域を有するのが好ましい。すなわち、上述のとおり保護層１４を構成する窒化ベリリウムの組成にはBe_3N_2のような化学量論組成からBe_3N_{2-x}（式中０＜ｘ＜２である）のような非化学量論組成まで包含しうるところ、保護層１４を構成する窒化ベリリウムが、主層１２に近づくにつれてベリリウムリッチの組成に近づく傾斜組成とするのが好ましい。こうすることで、保護層１４（すなわち窒化ベリリウム層）と主層１２（すなわち金属ベリリウム層）との密着性を向上できるとともに、両層間の熱膨張差に起因する応力の発生を緩和することができる。すなわち、両層間の密着性を向上させて剥離を抑制したり、ＥＵＶ光を吸収して高温になった場合の両層間の熱膨張緩和層として剥離しにくくしたりすることができる。窒素濃度傾斜領域の厚さは、保護層１４の厚さよりも小さいのが好ましい。すなわち、保護層１４の厚さの全域が窒素濃度傾斜領域である必要はない。例えば、保護層１４の厚さの一部のみ、例えば、保護層１４の厚さのうち好ましくは１０～７０％の領域、より好ましくは１５～５０％の領域が窒素濃度傾斜領域であるのが好ましい。

[0017] ＥＵＶ透過膜１０は、ＥＵＶを透過するための主要領域が自立膜の形態であるのが好ましい。すなわち、ＥＵＶ透過膜１０の外縁部にのみ、成膜時に

用いた基板（例えばＳｉ基板）がボーダー（ｂｏｒｄｅｒ）として残存しているのが好ましい、つまり、外縁部以外の主要領域には基板（例えばＳｉ基板）が残存していない、すなわち主要領域は主層１２及び保護層１４のみで構成されるのが好ましい。

[0018] ＥＵＶ透過膜１０は、実用レベルの高いＥＵＶ透過率を有することができ、好ましくは９１％以上、より好ましくは９２％以上、さらに好ましくは９３％以上のＥＵＶ透過率を有する。ＥＵＶ透過率は高ければ高いほど望ましいため、上限値は特に限定されないが、ＥＵＶ透過膜１０のＥＵＶ透過率は、典型的には９９％以下、より典型的には９８％以下、さらに典型的には９５％以下でありうる。

[0019] 製造方法

本発明によるＥＵＶ透過膜は、Ｓｉ基板上にＥＵＶ透過膜とすべき積層膜を形成した後、Ｓｉ基板の不要部分をエッチングで除去して自立膜化することにより作製することができる。したがって、前述のとおり、ＥＵＶ透過膜の主要部分はＳｉ基板が残存していない自立膜の形態となっている。

[0020] （１）Ｓｉ基板の準備

まず、その上に積層膜を形成するためのＳｉ基板を準備する。Ｓｉ基板は、その上に主層１２と保護層１４からなる積層膜を形成した後に、その外縁部以外の主要領域（すなわち自立膜とすべき領域）がエッチングにより除去されることになる。したがって、エッチングを効率良く短時間で行うため、予め自立膜とすべき領域のＳｉ基板の厚さを薄くしておくことが望ましい。そのため、通常の半導体プロセスを用いて、Ｓｉ基板にＥＵＶ透過形状に対応したマスクを形成し、ウェットエッチングによりＳｉ基板をエッチングして、Ｓｉ基板の主要領域の厚さを所定厚さまで薄くすることが望まれる。ウェットエッチングを経たＳｉ基板を洗浄及び乾燥することで、ウェットエッチングにより形成したキャビティを有するＳｉ基板を準備する。なお、ウェットエッチングマスクとしては、Ｓｉのウェットエッチング液に対して耐食性を有する材質であればよく、例えばSiO_2が好適に使用される。また、ウ

ェットエッチング液としては、Ｓｉをエッチング可能なものであれば特に限定されない。例えば、ＴＭＡＨ（水酸化テトラメチルアンモニウム）を適切な条件で使用すれば、Ｓｉに対する異方性エッチングで非常に良好なエッチングができるため好ましい。

[0021]（２）積層膜の形成

積層膜の形成は、いかなる成膜手法により行われてもよい。好ましい成膜手法の一例としては、スパッタリング法が挙げられる。窒化ベリリウム／ベリリウム／窒化ベリリウムの３層構造を作製する場合、主層１２としてのベリリウム膜は、純Ｂｅターゲットを用いたスパッタリングにより作製し、保護層１４としての窒化ベリリウム膜は、反応性スパッタリングにより行うのが好ましい。この反応性スパッタリングは、例えば、純Ｂｅターゲットを用いたスパッタリング中に、チャンバー内に窒素ガスを入れることで、ベリリウムと窒素が反応して窒化ベリリウムを生成することにより行うことができる。また、別の手法として、窒化ベリリウムの作製は、ベリリウム膜を形成した後、窒素プラズマを照射することでベリリウムを窒化反応させて窒化ベリリウムを生成させることにより行うこともできる。いずれにしても、窒化ベリリウムの合成手法はこれらに限定されるものではない。なお、窒化ベリリウム膜形成用のベリリウムターゲットと、ベリリウム膜形成用のベリリウムターゲットは、別々のものを用いるのが好ましいが、窒化ベリリウム膜形成とベリリウム膜形成で同一のターゲットを用いることも可能である。なお、窒化ベリリウム膜とベリリウム膜は後述する実施例のように１つのチャンバーのスパッタリング装置で形成してもよいし、２チャンバーのスパッタリング装置を用いて窒化ベリリウム膜とベリリウム膜を別々のチャンバー内で形成してもよい。

[0022] 窒素濃度傾斜領域を形成する場合、窒化ベリリウムの成膜から金属ベリリウムの成膜を行うに際して、スパッタリングを継続して行いながら、途中から窒素ガスの導入を止めて金属ベリリウムの成膜に切り替えればよい。こうすることで、窒素ガスの濃度の低下に伴い、成膜される膜中の窒素濃度が厚

さ方向に減少する領域が形成される。一方、金属ベリリウムから窒化ベリリウムに切り替える場合は、上記とは逆に、スパッタリングを継続して行いながら、途中から窒素ガスの導入を始めれば、窒素濃度傾斜領域を形成することができる。窒素濃度傾斜領域の厚さは、窒素ガス濃度を変化させる時間を調整することにより制御することができる。

[0023] （３）自立膜化

複合膜を形成したＳｉ基板の、ボーダー（ｂｏｒｄｅｒ）として残す外縁部以外のＳｉ基板の不要部分をエッチングで除去して、複合膜の自立膜化を行う。Ｓｉのエッチングは、いかなる手法により行われてもよいが、XeF_2を用いたエッチングにより好ましく行うことができる。

実施例

[0024] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0025] 例１

図２Ａ及び２Ｂに示される手順に従い、窒化ベリリウム／ベリリウム／窒化ベリリウムの３層構造の複合自立膜（ＥＵＶ透過膜）を以下のようにして作製した。

[0026] （１）Ｓｉ基板の準備

直径８インチ（２０．３２ｃｍ）のＳｉウェハ２０を用意した（図２Ａ（ａ））。このＳｉウェハ２０の両面に、熱酸化によりSiO_2膜２２を５０ｎｍ厚さで形成した（図２Ａ（ｂ））。Ｓｉウェハ２０の両面にレジストを塗布し、片面に１１０ｍｍ×１４５ｍｍのレジストの穴ができるように、露光及び現像を行いSiO_2エッチング用のレジストマスク２４を形成した（図２Ａ（ｃ））。この基板の一方の面をフッ酸でウェットエッチングすることにより、SiO_2膜２２の露出部分をエッチング除去してSiO_2マスク２２ａを作製した（図２Ａ（ｄ））。SiO_2エッチングのためのレジストマスク２４をアッシング装置で除去した（図２Ａ（ｅ））。その後、ＴＭＡＨ液によりＳｉをエッチングした。このエッチングは、事前にエッチングレートを測定しておき、狙いとするＳｉ基板厚５０μｍとするためのエッチング時間だ

け実施した（図２Ａ（ｆ））。最後にＳｉエッチングしていない面に形成してあるＳｉO_2膜２２をフッ酸により除去及び洗浄して、Ｓｉ基板２８を準備した（図２Ｂ（ｇ））。Ｓｉ基板外形は必要に応じてレーザー３０でダイシングして（図２Ｂ（ｈ））、所望の形状としてもよい（図２Ｂ（ｉ））。こうして、８インチ（２０．３２ｃｍ）Ｓｉウェハ２０の中央に１１０ｍｍ×１４５ｍｍのキャビティ２６を設け、キャビティ２６部分のＳｉ厚さが５０μｍであるＳｉ基板２８を準備した。

[0027] （２）複合膜の形成

上記（１）で得られたキャビティ２６を備えたＳｉ基板２８に、窒化ベリリウム／ベリリウム／窒化ベリリウムの３層構造の複合膜を以下のようにして形成した（図２Ｂ（ｉ））。まず、スパッタリング装置にＳｉ基板２８をセットし、純Ｂｅターゲットを取り付けた。チャンバー内を真空引きし、内圧０．５Ｐａで、アルゴンガスと窒素ガス流量比が１：１となるよう調整し反応性スパッタリングを行い、窒化ベリリウムが２ｎｍ積層する時間を見計らって反応性スパッタリングを終了した。次いで、窒素ガスを導入しないで、アルゴンガスのみでスパッタリングを行い、ベリリウムが２５ｎｍ積層する時間を見計らってスパッタリングを終了した。その後、最初と同様に再度窒素ガスを導入しつつ、反応性スパッタリングを行い、窒化ベリリウムが２ｎｍ積層する時間を見計らって反応性スパッタリングを終了した。このようにして、窒化ベリリウム２ｎｍ／ベリリウム２５ｎｍ／窒化ベリリウム２ｎｍの複合膜をＥＵＶ透過膜１０として形成した。

[0028] （３）自立膜化

８インチ（２０．３２ｃｍ）基板を処理可能なXeF_2エッチャーのチャンバー内に、上記（２）で準備した複合膜付きのＳｉ基板２８をセットした。チャンバー内を十分真空引きした。このとき、チャンバー内に水分が残留していると、XeF_2ガスと反応してフッ酸を生じ、エッチャーの腐食や想定外のエッチングが起きてしまうため、十分な真空引きを行った。必要に応じて、チャンバー内を、真空引きと窒素ガス導入を繰り返し、残留水分を減らし

た。十分に真空引きが出来たところで、XeF_2原料ボンベと予備室の間のバルブを開いた。その結果、XeF_2が昇華して予備室内にもXeF_2ガスが蓄積された。十分に予備室内にXeF_2ガスが蓄積されたところで、予備室とチャンバーの間のバルブを開き、XeF_2ガスをチャンバー内に導入した。XeF_2ガスはＸｅとＦに分解し、ＦはＳｉと反応してSiF_4を生成した。SiF_4の沸点は－９５℃であるため、生成したSiF_4は速やかに蒸発し、新たに露出したＳｉ基板とＦの反応が引き起こされた。Ｓｉエッチングが進行し、チャンバー内のＦが減少したところで、チャンバー内を真空引きし、再度XeF_2ガスをチャンバー内に導入しエッチングを行った。このようにして、真空引き、XeF_2ガス導入、及びエッチングを繰り返して、自立膜化させる部分に対応するＳｉ基板２８が消失するまでエッチングを続けた。不要部分のＳｉ基板が無くなったところでエッチングを終了した。こうして、Ｓｉ製ボーダー（ｂｏｒｄｅｒ）を有する複合自立膜をＥＵＶ透過膜１０として得た（図２（ｊ））。

[0029] 例２

複合膜の形成を以下のとおり行ったこと以外は、例１と同様にして複合自立膜を作製した。

[0030] （複合膜の形成）

例１の（１）で得られたキャビティを形成したＳｉ基板を、スパッタリング装置内に入れ、ベリリウムを１ｎｍの厚さに成膜した。そして、チャンバー内に窒素ガスを導入しつつプラズマを発生させることで、発生した窒素プラズマを成膜したベリリウムと反応させて窒化ベリリウムを形成させた。次いで、形成した窒化ベリリウム膜上にベリリウムを２６ｎｍの厚さに成膜し、成膜後に再度チャンバー内に窒素ガスを導入しつつプラズマを発生させ、表面を窒化ベリリウムにした。こうして、両側に厚さ１．５ｎｍの窒化ベリリウム膜を有する厚さ２５ｎｍのベリリウム膜（窒化ベリリウム１．５ｎｍ／ベリリウム２５ｎｍ／窒化ベリリウム１．５ｎｍの複合膜）を形成した。

[0031] 例３（比較）

窒化ベリリウム膜を形成しなかったこと（すなわち窒化ベリリウム２ｎｍ／ベリリウム２５ｎｍ／窒化ベリリウム２ｎｍの複合膜の代わりに、ベリリウム２５ｎｍの単層膜を形成したこと）以外は、例１と同様にしてＥＵＶ透過膜（ベリリウム単層自立膜）を作製した。

[0032] ＥＵＶ透過率

例１～３で作製したＥＵＶ透過膜にＥＵＶ光を照射して、透過したＥＵＶ光量をセンサーで測定した。得られた測定値と、ＥＵＶ透過膜無しで直接のＥＵＶ光量をセンサーで測定した値との比較から、ＥＵＶ透過率を求めた。その結果、例１で作製した複合自立膜のＥＵＶ透過率は９３．０％であり、理論計算値の９３．３％とほぼ同等の結果であった。また、例２で作製した複合自立膜のＥＵＶ透過率は９３．５％であり、理論計算値の９４．１％に近い値が得られた。これらの実測値と理論値の差は、膜厚の誤差によるものと推測される。一方、比較例である例３のベリリウム単層自立膜のＥＵＶ透過率を測定したところ、９０．２％であった。この単層自立膜を解析したところ、両表面にはXeF_2エッチングの際に形成したと考えられるフッ化ベリリウムが確認された。このフッ化ベリリウムによりＥＵＶ透過率が低下したものと考えられる。

請求の範囲

[請求項1] 金属ベリリウムで構成される主層と、

前記主層の少なくとも片面を覆う、窒化ベリリウムで構成される保護層と、

を備えた、ＥＵＶ透過膜。

[請求項2] 前記主層の両面が前記保護層で覆われている、請求項１に記載のＥＵＶ透過膜。

[請求項3] 前記保護層の厚さが５ｎｍ以下である、請求項１又は２に記載のＥＵＶ透過膜。

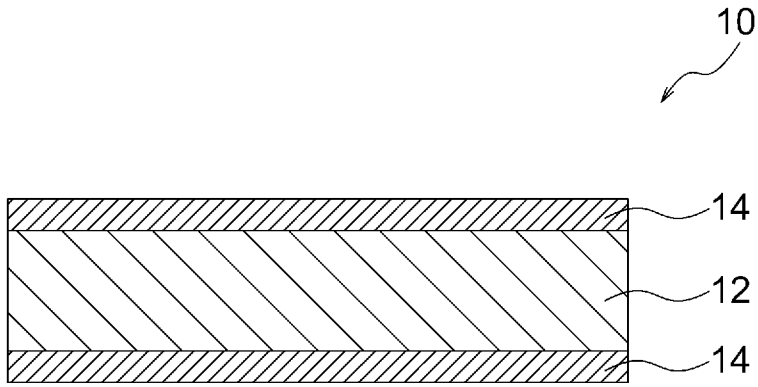
[請求項4] 前記保護層の厚さが３ｎｍ以下である、請求項１～３のいずれか一項に記載のＥＵＶ透過膜。

[請求項5] 前記保護層が、前記主層に近づくにつれて窒素濃度が減少する窒素濃度傾斜領域を有する、請求項１～４のいずれか一項に記載のＥＵＶ透過膜。

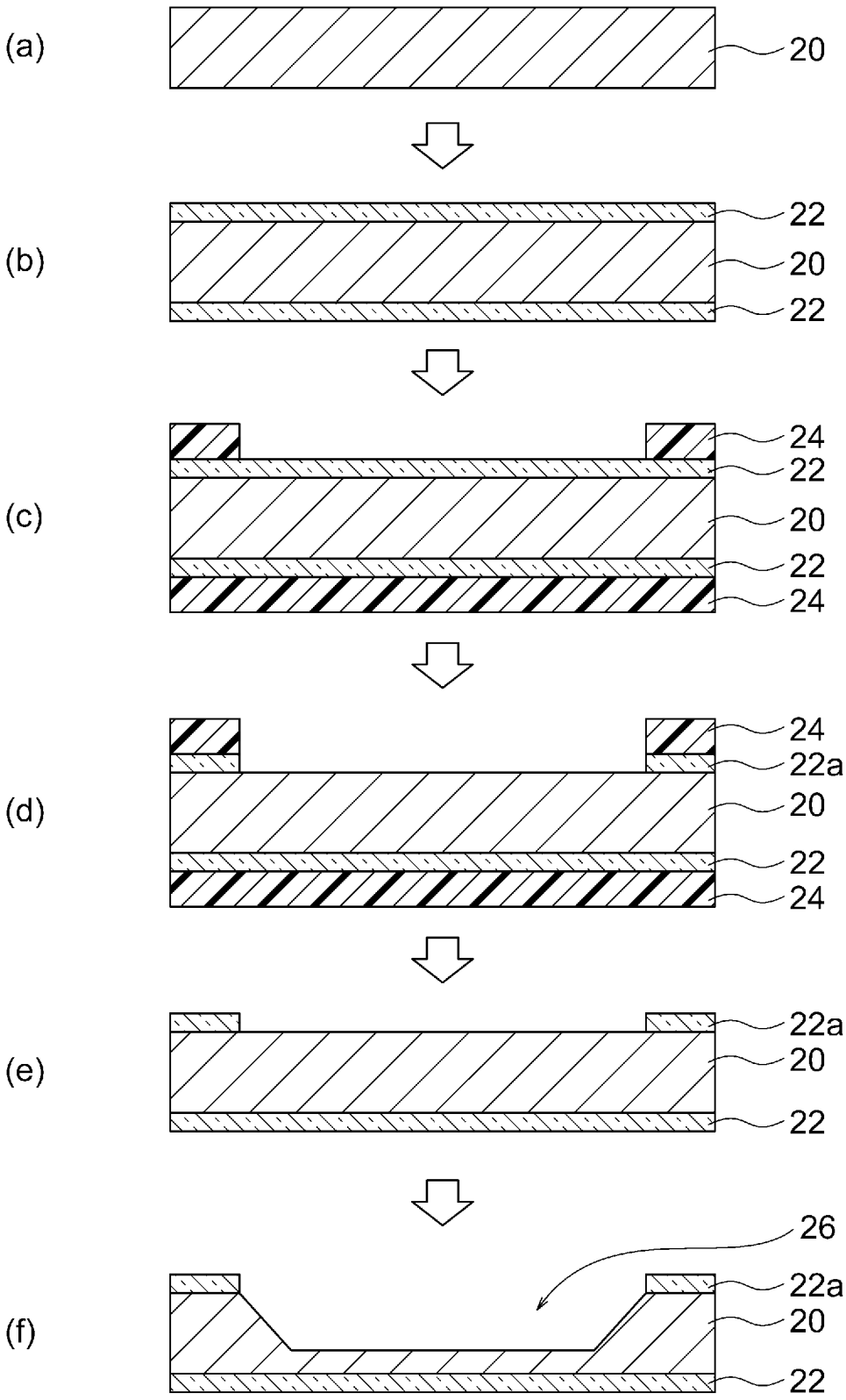
[請求項6] 前記窒素濃度傾斜領域の厚さが、前記保護層の厚さよりも小さい、請求項５に記載のＥＵＶ透過膜。

[請求項7] 前記主層の厚さが、１０～７０ｎｍである、請求項１～６のいずれか一項に記載のＥＵＶ透過膜。

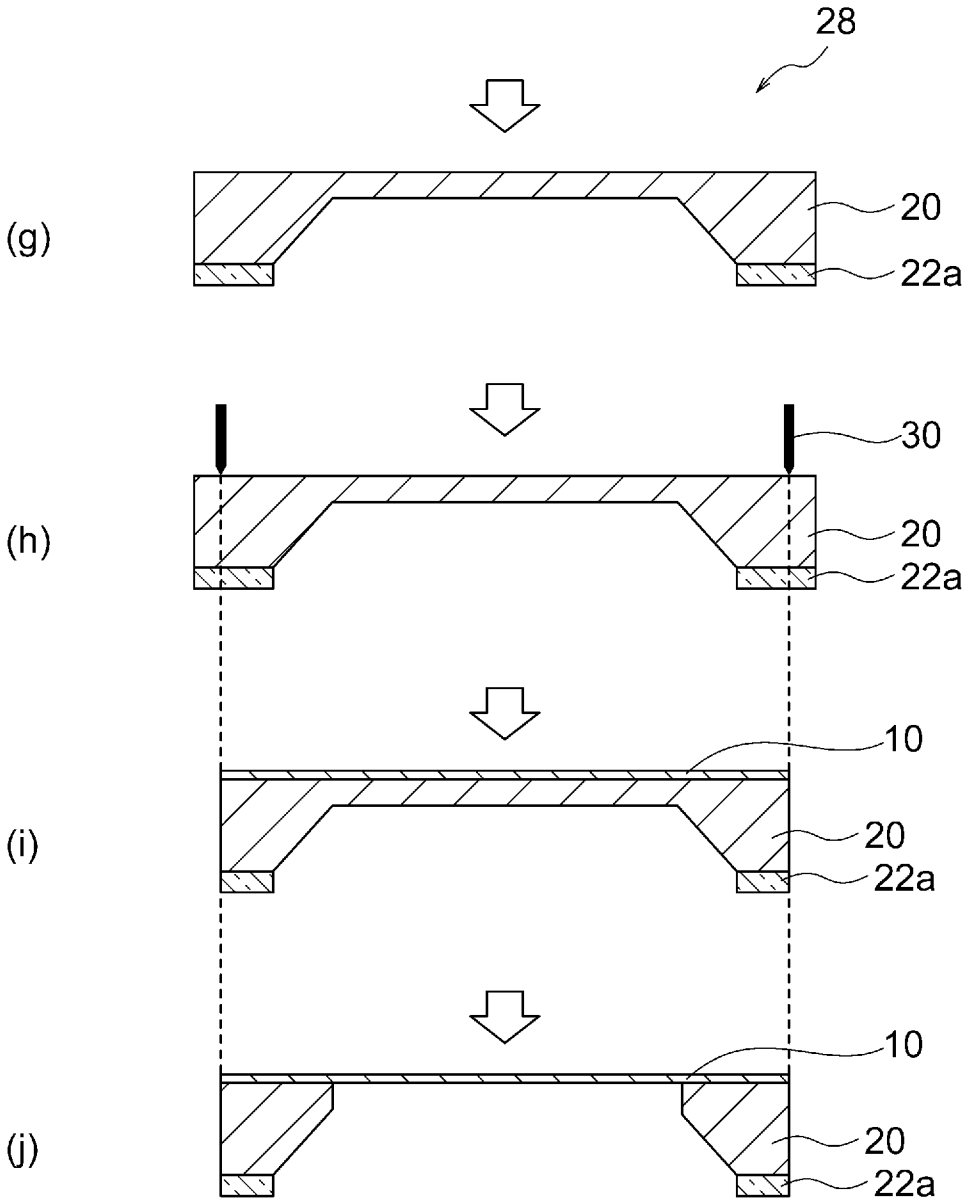
[図1]



[図2A]


(a)
20
(b)
22
20
22
(c)
24
22
20
22
24
(d)
24
22a
20
22
24
(e)
22a
20
22
(f)
26
22a
20
22

[図2B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/038811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 1/62(2012.01)i
FI: G03F1/62

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)

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 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
X	JP 2017-522590 A (ASML NETHERLANDS B. V.) 10 August 2017 (2017-08-10) claim 26, paragraphs [0088]-[0093], fig. 3, 4	1-4, 7
A	JP 2018-151622 A (S&S TECH CO., LTD.) 27 September 2018 (2018-09-27) claim 4, paragraphs [0049]-[0053], fig. 2A	1-7
A	JP 2000-338299 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 08 December 2000 (2000-12-08) paragraphs [0302], [0303], fig. 1	1-7
A	JP 10-340843 A (NIKON CORP.) 22 December 1998 (1998-12-22) claim 1, paragraphs [0021]-[0052], fig. 1-4	1-7
A	JP 01-162332 A (SHARP KABUSHIKI KAISHA) 26 June 1989 (1989-06-26) description, column 7, line 1 to column 10, line 5, fig. 1	1-7

☐ 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 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 December 2021	**21 December 2021**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/038811

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-522590 A	10 August 2017	WO 2016/001351 A1 claim 26, paragraphs [0087]-[0092], fig. 3, 4 US 2017/0205704 A1 TW 201606439 A CA 2954307 A CN 106489084 A KR 10-2017-0029556 A	
JP 2018-151622 A	27 September 2018	US 2018/0259845 A1 claim 2, paragraphs [0065]-[0069], fig. 2A EP 3373070 A1 CN 108572511 A KR 10-2018-0103775 A TW 201834017 A	
JP 2000-338299 A	08 December 2000	US 2001/0021239 A1 paragraphs [0331], [0332], fig. 1 WO 2000/074119 A1 EP 1107293 A1 TW 454208 B KR 10-0524353 B1	
JP 10-340843 A	22 December 1998	(Family: none)	
JP 01-162332 A	26 June 1989	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/038811

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F 1/62(2012.01)i
FI: G03F1/62

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））

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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
X	JP 2017-522590 A (エーエスエムエル ネザーランズ ビー．ブイ．) 10.08.2017 (2017-08-10) [請求項２６]、[００８８]－[００９３]、図３－４	1-4,7
A	JP 2018-151622 A (エスアンドエス テック カンパニー リミテッド) 27.09.2018 (2018-09-27) [請求項４]、[００４９]－[００５３]、図２Ａ	1-7
A	JP 2000-338299 A (三菱電機株式会社) 08.12.2000 (2000-12-08) 段落［０３０２］－[０３０３]，図１	1-7
A	JP 10-340843 A (株式会社ニコン) 22.12.1998 (1998-12-22) [請求項１]、［００２１]－[００５２]、図１－４	1-7
A	JP 01-162332 A (シャープ株式会社) 26.06.1989 (1989-06-26) 明細書第７欄第１行－第１０欄第５行，第１図	1-7

☐ 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抵触するものではなく、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
02.12.2021	21.12.2021

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

植木　隆和 2G 3706

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/038811

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-522590 A	10.08.2017	WO 2016/001351 A1 [請求項２６]、［００８７］－［００９２］、図３－４ US 2017/0205704 A1 TW 201606439 A CA 2954307 A CN 106489084 A KR 10-2017-0029556 A	
JP 2018-151622 A	27.09.2018	US 2018/0259845 A1 [請求項２]、［００６５］－［００６９］、図２Ａ EP 3373070 A1 CN 108572511 A KR 10-2018-0103775 A TW 201834017 A	
JP 2000-338299 A	08.12.2000	US 2001/0021239 A1 段落［０３３１］－［０３３２］，図１ WO 2000/074119 A1 EP 1107293 A1 TW 454208 B KR 10-0524353 B1	
JP 10-340843 A	22.12.1998	（ファミリーなし）	
JP 01-162332 A	26.06.1989	（ファミリーなし）	