

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6975678号
(P6975678)

(45) 発行日 令和3年12月1日 (2021. 12. 1)

(24) 登録日 令和3年11月10日 (2021. 11. 10)

(51) Int. Cl. F I
G O 3 F 1/62 (2012. 01) G O 3 F 1/62

請求項の数 12 外国語出願 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2018-93909 (P2018-93909)	(73) 特許権者	514156563
(22) 出願日	平成30年5月15日 (2018. 5. 15)		アイメック・ヴェーゼットウェー
(65) 公開番号	特開2018-194840 (P2018-194840A)		I MEC V ZW
(43) 公開日	平成30年12月6日 (2018. 12. 6)		ベルギー、ペー 3001ルーヴァン、カ
審査請求日	令和3年3月16日 (2021. 3. 16)		ペルドリーフ75番
(31) 優先権主張番号	17171172.4	(73) 特許権者	518170044
(32) 優先日	平成29年5月15日 (2017. 5. 15)		アイメック・ユーエスエイ・ナノエレクト
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		ロニクス・デザイン・センター
早期審査対象出願			Imec USA Nanoelectr
			onics Design Center
			アメリカ合衆国34744フロリダ州オセ
			オラ・カウンティ、キシミー、ネオシティ
			・ウェイ194番
		(74) 代理人	100101454
			弁理士 山田 卓二
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブペリクル膜の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

極端紫外線リソグラフィレチクル (4 1 0) のためのカーボンナノチューブペリクル膜 (1 0 2 , 2 0 2) を形成する方法 (5 0 0) であって、

前記方法は、

少なくとも1つのカーボンナノチューブフィルム (1 0 4 , 2 0 4 a , 2 0 4 b) のオーバーラップするカーボンナノチューブ (1 1 0 , 2 1 0) を、前記少なくとも1つのカーボンナノチューブフィルム (1 0 4 , 2 0 4 a , 2 0 4 b) を第1の加圧面 (1 0 6 , 2 0 6) と第2の加圧面 (1 0 8 , 2 0 8) の間で加圧することによって、共に結合するステップを含み、これにより、自立型カーボンナノチューブペリクル膜 (1 0 2 , 2 0 2) を形成し、

前記方法は、前記少なくとも1つのカーボンナノチューブフィルム (1 0 4 , 2 0 4 a , 2 0 4 b) を加圧する前に、コーティングを前記少なくとも1つのカーボンナノチューブフィルム (1 0 4 , 2 0 4 a , 2 0 4 b) 上に形成するステップをさらに含み、

前記方法は、グラフェンフレイク (3 0 2) を前記カーボンナノチューブペリクル膜 (1 0 2 , 2 0 2) の主表面上に堆積させることによって、グラフェンフレイクコーティング層 (3 0 0) を形成するステップ (5 1 0) をさらに含む方法。

【請求項 2】

少なくとも2つのカーボンナノチューブフィルム (2 0 4 a , 2 0 4 b) は、第1の加圧面 (1 0 6 , 2 0 6) と第2の加圧面 (1 0 8 , 2 0 8) の間で加圧される請求項1の

10

20

方法 (5 0 0)。

【請求項 3】

前記コーティングを形成するステップは、B、B₄C、ZrN、Mo、Ru、SiC、TiNおよびa-Cからなる群から選択される少なくとも1つの材料を含むコーティングを形成するステップを含む請求項1の方法 (5 0 0)。

【請求項 4】

前記加圧は、0.1 kPa ~ 30 MPaの圧力を加えるステップを含む請求項1または3の方法 (5 0 0)。

【請求項 5】

前記第1の加圧面 (2 0 6) および/または前記第2の加圧面 (2 0 8) には、突出パターン (2 0 6 a , 2 0 8 a) が設けられている請求項1ないし4のうちいずれか1項の方法 (5 0 0)。

10

【請求項 6】

前記突出パターン (2 0 6 a , 2 0 8 a) は、前記少なくとも1つのカーボンナノチューブフィルム (1 0 4 , 2 0 4 a , 2 0 4 b) の前記カーボンナノチューブ (1 1 0 , 2 1 0) または前記少なくとも1つのカーボンナノチューブフィルムの束 (1 1 0) の平均長さよりも小さいピッチを有するパターンを含む請求項5の方法 (5 0 0)。

【請求項 7】

前記方法は、前記少なくとも1つのカーボンナノチューブフィルム (1 0 4 , 2 0 4 a , 2 0 4 b) を加圧しながら、前記少なくとも1つのカーボンナノチューブフィルム (1 0 4 , 2 0 4 a , 2 0 4 b) を加熱するステップ (5 0 6) をさらに含む請求項1ないし6のうちいずれか1項の方法 (5 0 0)。

20

【請求項 8】

前記グラフェンフレーク (3 0 2) の主表面に沿った横方向寸法は、75 nmと50 μmとの間である請求項1の方法 (5 0 0)。

【請求項 9】

極端紫外線リソグラフィのためのペリクル (4 0 0) を形成する方法 (5 0 0) であって、

前記方法は、

請求項1ないし8のうちいずれか1項に従ってカーボンナノチューブペリクル膜 (1 0 2 , 2 0 2) を形成するステップと、

30

前記カーボンナノチューブペリクル膜 (1 0 2 , 2 0 2) をペリクルフレーム (4 0 2) に固定するステップ (5 1 2) を含む方法。

【請求項 10】

コーティングが前記カーボンナノチューブペリクル膜 (1 0 2 , 2 0 2) 上に形成されている請求項9の方法 (5 0 0) であって、前記固定するステップ (5 1 2) の行為は、

前記カーボンナノチューブ膜 (1 0 2 , 2 0 2) を前記ペリクルフレーム (4 0 2) の支持面 (4 0 2 a) 上に配置するステップと、

前記カーボンナノチューブペリクル膜 (1 0 2 , 2 0 2) と前記ペリクル支持面 (4 0 2 a) とを互いに加圧することによって、前記カーボンナノチューブペリクル膜 (1 0 2 , 2 0 2) と前記ペリクル支持面 (4 0 2 a) の前記コーティングを共に結合するステップを含み、これにより、前記カーボンナノチューブペリクル膜 (1 0 2 , 2 0 2) を前記支持面 (4 0 2 a) に固定する方法。

40

【請求項 11】

前記支持面 (4 0 2) は、第1の材料によって形成され、前記コーティングは、第2の材料によって形成され、

前記第1の材料は、金属または半導体であり、

前記第2の材料は、金属または半導体である、

請求項10の方法 (5 0 0)。

【請求項 12】

50

極端紫外線リソグラフィのためのレチクルシステム（４１２）を形成する方法（５００）であって、

前記方法は、

請求項９ないし１１のうちいずれか１項に従ってペリクル（４００）を形成するステップと、

前記ペリクル（４００）をレチクル（４１０）上に取り付けるステップとを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明の概念は、極端紫外線リソグラフィレチクルのためのカーボンナノチューブペリクル膜を形成する方法、極端紫外線リソグラフィのためのペリクルを形成する方法、及び極端紫外線リソグラフィのためのレチクルシステムを形成する方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

半導体製造では、デバイスおよび回路パターンを画定する過程で、様々なリソグラフィプロセスが広く使用されている。画定される特徴のサイズに応じて、異なる光学リソグラフィプロセスを使用することができる。一般に、パターンが小さくなるにつれて、より短い波長が使用される。ＥＵＶＬの極端紫外線リソグラフィでは、約１３．５ｎｍの波長が頻繁に使用される。ＥＵＶＬにおいて、フォトマスクまたはレチクル上に存在するパターンは、ＥＵＶ放射でレチクルを照明することによって、ＥＵＶ放射に敏感な層に転写することができる。ＥＵＶ光は、レチクルパターンによって変調され、フォトレジストがコーティングされたウエハ上に結像される。

【０００３】

従来のリソグラフィでは、ペリクルが一般にレチクルの上に配置されて、ハンドリングおよび露光などの間のレチクルの汚染から保護する。したがって、ペリクルは望ましくない粒子からレチクルを保護する（さもなければ、それらの粒子は、ウエハへのパターン転写の忠実度に影響を与える可能性がある）。露光中にペリクルがレチクルの上にとどまるので、吸収、耐久性および粒子遮蔽能力などの点でペリクルに厳しい要件がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】国際公開第２００５／０８５１３０号

【特許文献２】米国特許出願公開第２０１６／００８３８７２号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

しかしながら、ＥＵＶＬに関しては、適切なペリクル候補を見つけることは困難であることが判明している。従来の深紫外線（ＤＵＶ）ペリクルは、典型的には、非常に薄い材料の厚さであっても、極端紫外線光の過吸収を呈する。さらに、スキャナ環境と組み合わせられた極端紫外線の高いエネルギーは、ペリクル膜の材料を損傷する傾向がある。したがって、ＥＵＶＬと適合するペリクル設計を特定することは困難であるとされてきた。

【０００６】

上記を考慮して、本発明の一般的な目的は、ＥＵＶＬでの使用に適したペリクルを可能にする極端紫外線リソグラフィレチクルのためのペリクル膜を提供することである。さらなる目的は、以下から理解することができる。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明の第１の態様によれば、この目的および他の目的は、極端紫外線リソグラフィレチクルのためのカーボンナノチューブペリクル膜を形成する方法によって達成される。この方法は、第１の加圧面と第２の加圧面との間で少なくとも１つのカーボンナノチューブ

10

20

30

40

50

フィルムを加圧することによって、少なくとも1つのカーボンナノチューブフィルムのオーバーラップするカーボンナノチューブを共に結合するステップを含み、これにより、自立型カーボンナノチューブペリクル膜を形成することができる。

【0008】

本発明の方法によって、極端紫外線リソグラフィレチクルのためのカーボンナノチューブペリクル膜、またはより短いCNTペリクル膜は、第1の加圧面と第2の加圧面との間で少なくとも1つのカーボンナノチューブフィルムを加圧することによって形成することができる。したがって、少なくとも1つのカーボンナノチューブフィルムは、少なくとも1つのCNTフィルムのオーバーラップしたCNTまたは交差するCNTが共に結合するように加圧面の間で加圧することができる。これにより、自立型CNTペリクル膜を形成することができる。

10

【0009】

本発明の概念に従って形成された自立型CNTペリクル膜は、EUV放射またはEUV光の吸収が低い機械的に安定な膜を可能にする。EUV光は、1nm～40nmの波長を有することができる。

【0010】

本出願の文脈内では、“CNTフィルム”という用語は、個々のCNTまたはCNTの束から形成されたメッシュ、ウェブ、グリッドなどのCNTの接続された配置を指すことができることに留意されたい。各CNTフィルムの個々のCNT（単層壁CNTまたは多層壁CNT、MWCNT）は、整列されて束を形成することができる。整列したCNTのこのような束は、CNTフィルムの製造中に自発的に形成される傾向がある。したがって、オーバーラップするCNT同士を結合することは、オーバーラップする個々のCNTまたはオーバーラップするCNT束を共に結合することを含むことができる。

20

【0011】

CNTフィルムのCNTまたはCNT束は、CNTフィルム内にランダムに配置されることができる。しかしながら、CNTフィルムのCNTまたはCNT束は、重要または主な方向に沿って、または複数の主方向に沿って配置または整列されてもよい。

【0012】

本出願の文脈内では、“自立型CNTペリクル膜”という用語は、例えば、ペリクルフレームのようなフレームによって、その縁部で懸架されているときに、自重を支えることができるという意味で、自立型または自己支持型のCNT膜を指すことに留意されたい。言い換えれば、自立型CNTペリクル膜は、EUVペリクルで使用するのに適したサイズを有する場合に、感知できるほどの弛みなしに、自重を支えることができる。

30

【0013】

したがって、このようにして形成されたペリクル膜は、EUVペリクルに好適に使用することができる。加圧面間で少なくとも1つのCNTフィルムを加圧することによって形成された膜は、膜を形成するために使用されるCNTフィルムよりも著しく強くなる。強化された強度は、CNTフィルムまたはフィルムのオーバーラップしたCNTの結合に起因する。

【0014】

好ましくは、少なくとも1つのCNTフィルムは、自立型フィルムまたは自己支持型フィルム、すなわち、例えば、ペリクルフレームなどのフレームによって懸架されたときに、自重を支えることができるフィルムであることが好ましい（この方法の加圧前でも）。

40

【0015】

CNTフィルムのCNTは、単層CNT、SWCNTであることができる。したがって、少なくとも1つのCNTフィルムのそれぞれは、SWCNTまたはSWCNTの束によって形成されてもよい。SWCNTは、単一のグラフェンシートの円筒形または管状の分子として説明することができる。少なくとも1つのCNTフィルムは、0.5～2nmの範囲の直径を有するSWCNTから形成することができる。SWCNTは、典型的には、EUV放射の有利な低吸収を示すことができる。

50

【0016】

CNTフィルムのCNTは、多層CNT(MWCNT)であることもできる。したがって、少なくとも1つのCNTフィルムのそれぞれは、MWCNTまたはMWCNTの束によって形成されてもよい。MWCNTは、SWCNTまたはグラフェンシートのチューブの2つ以上の同心円筒として記述することができる。少なくとも1つのCNTフィルムは、5～30nmの範囲の直径を有するMWCNTによって形成することができる。

【0017】

本出願の文脈内では、“共に結合する”という用語は、オーバーラップするCNT間に任意のタイプの引力を生じさせる任意のタイプの相互作用を指し、単にCNTをお互いの上に配置することに起因する引力より大きいことに留意されたい。ここで得られる引力は、押圧面からの圧力が除去された後に残る力を指す。

10

【0018】

以下でさらに説明するように、結合は、オーバーラップするCNT間の直接的化学結合、またはオーバーラップするCNTの表面上に存在するコーティング、種、分子などの間の結合の結果であり得る。言い換えれば、結合は、それぞれのオーバーラップするCNTの炭素原子の間に直接的であってもよく、または、例えば、オーバーラップするCNTの表面上に存在し、固定されたコーティングの間で間接的であってもよい。

【0019】

結合は、同じフィルムのオーバーラップするCNTの間に形成され得る。代替的にまたは追加的に、結合は、異なるフィルムのオーバーラップするCNTの間に形成され得る。これは、複数のCNTフィルムが本発明の概念に従って加圧されると、フィルムは、加圧中に起こる結合によって互いに結合することを意味する。言い換えれば、フィルムは互いに固定され、それにより、自立型CNTペリクル膜を形成する。

20

【0020】

本発明の文脈内で、“加圧する”という用語は、任意のタイプの機械的圧力の適用を意味することに留意されたい。言い換えれば、少なくとも1つのCNT膜に印加され得る機械的圧力が意図され得る。有利には、少なくとも0.1kPaの圧力が少なくとも1つのCNTフィルムに印加される。

【0021】

本出願の文脈内で、“加圧面”という用語は、少なくとも1つのCNTフィルムに機械的圧力を加えるために使用され得るタイプの表面を指し得ることに留意されたい。このため、第1および/または第2の加圧面は、機械的な圧力を加えるように作動または移動されることができる。一般に、加圧面の1つは、典型的には、他の加圧面に対して移動され、押圧され得る。

30

【0022】

したがって、本発明の概念は、このように形成された自立型CNTペリクル膜が比較的高い機械的強度と低いEUV光吸収を示す自立型CNTペリクル膜を形成する方法を可能にする。また、このようにして形成されたCNTペリクル膜の粒子遮断または保護特性および耐薬品性は、オーバーラップしたCNT間の結合によって高められ得る。

【0023】

一実施形態によれば、少なくとも2つのCNTフィルムを第1加圧面と第2加圧面との間で加圧することができ、細孔サイズが小さく機械的に強い自立型CNTペリクル膜を形成できるという利点がある。

40

【0024】

少なくとも2つのCNTフィルムは、互いに積み重ねられて配置され、その後、加圧面の間で加圧されることによって、共に結合することができる。この配置により、少なくとも2つのCNTフィルムは、加圧中に互いに結合して、自立型CNTペリクル膜を形成することができる。CNTペリクル膜は、例えば、少しの非限定的な例を与えるために、2、3または4枚のCNTフィルムを含むことができる。任意の数のCNTフィルムを使用することができる。

50

【0025】

一実施形態によれば、この方法は、少なくとも1つのCNTフィルムを加圧する前に、少なくとも1つのCNTフィルムにコーティングを形成するステップをさらに含むことができる。少なくとも1つのCNTフィルムを加圧する前に、少なくとも1つのCNTフィルムにコーティングを形成することにより、オーバーラップするCNTの結合が促進され得る。少なくとも1つのCNTフィルム上にコーティングを形成することによって、CNTがオーバーラップする位置でコーティングの要素間で結合が行われてもよい。コーティングは、さらに、CNT膜の残留応力の量を低減することができる。

【0026】

少なくとも1つのCNTフィルム上に形成され得るコーティングは、好ましくは、コーティングが個々のCNTまたは少なくとも1つのCNTフィルムの個々のCNT束上に形成されるように形成することができる。コーティングは、等角 (conformal) コーティングであってもよい。好ましくは、コーティングは、CNTまたはCNT束がコーティングによって部分的に封入または完全に囲まれるように、CNTの表面上に形成されてもよい。

10

【0027】

コーティングは、代替として、少なくとも1つのCNTフィルムの少なくとも表面部分に形成することができる。この場合、少なくとも1つのCNT膜の少なくとも表面部分に、1~30nmの範囲の厚さを有するコーティングを形成することができる。

【0028】

有利には、コーティングの形成は、B、B₄C、ZrN、Mo、Ru、SiC、TiNおよびa-Cからなる群から選択される材料のコーティングの形成、または前記群の2つ以上の材料の組み合わせのコーティングの形成を含むことができる。コーティングは、例えば、前述の群から選択された材料の層のスタックによって形成することができる。コーティングを形成することによって、オーバーラップするCNTの結合が促進され得る。さらに、コーティングは、例えば、水素プラズマ洗浄プロセスの間に、EUVL中の潜在的に有害なプロセス環境から膜のCNTを保護することができる。さらに、コーティングを形成することによって、形成される自立型ペリクル膜は、極端紫外線の低い吸収を示し、膜をEUV用途に適したものにすることができる。

20

【0029】

一実施形態によれば、加圧は、0.1kPa~30MPaの圧力を加えることを含むことができ、これは、オーバーラップするCNTを互いに結合させることができるという点で有利である。結合は、有利には真空条件下で行うことができる。十分低い真空圧を適用することによって、CNTがオーバーラップする位置でのコーティングの冷間圧接が起こり、これにより、オーバーラップするCNT間の強力な結合が形成される。

30

【0030】

一実施形態によれば、少なくとも1つのフィルムのオーバーラップするCNTは、CNTがオーバーラップするCNTか、または交差する位置で直接接触することができる。したがって、“CNTのみ”の膜が形成され得る。言い換えれば、結合は被覆されていないCNTをオーバーラップする間に起こり得る。結合は、同じCNTフィルム内のCNT間または異なるCNTフィルムのCNT間で起こり得る。結合は、(同一または異なるCNTフィルムの)異なるCNT束のCNT間で起こることができる。

40

【0031】

一実施形態によれば、加圧は、10~30GPaの圧力を加えることを含むことができる。この範囲の圧力を加えることによって、被覆されていないCNTをオーバーラップする間に、結合が起こり得る。

【0032】

一実施形態によれば、第1の加圧面および第2の加圧面は、平らな表面または滑らかな表面であることができ、加圧面が少なくとも1つのCNTフィルムに均一に圧力を加えることができるという利点がある。実際には、しかしながら、オーバーラップの位置でフィ

50

ルムまたはフィルムスタックの密度がより大きくなる可能性があるため、CNTがオーバーラップする位置で圧力が増加することがある。

【0033】

一実施形態によれば、第1加圧面および/または第2加圧面には、突出パターンを設けることができ、突出パターンの位置で圧力が増加または集中するという利点がある。したがって、圧力は、突出したパターンに対応する位置で局所的に増加することができる。突出パターンの使用は、少なくとも1つのCNTフィルムと接触する加圧面または複数の表面の表面積をさらに減少させることができ、これにより、少なくとも1つのCNTフィルムが加圧面または複数の表面に付着する危険性を減少させる。

【0034】

一実施形態によれば、突出パターンは、少なくとも1つのCNTフィルムのCNTまたはCNT束の平均長さよりも小さいピッチを有するパターンを含むことができ、十分な数の結合が形成され、機械的に安定な自立型CNTペリクル膜を形成するという利点がある。

【0035】

この出願の文脈内では、パターンの“ピッチ”は、パターンの連続する突起間の最小の距離を指すことができることに留意されたい。この距離は、突出パターンを有する加圧面の面方向に沿った距離であることができる。突出パターンのピッチは、例えば、200nm~200μmの範囲であってもよい。突出パターンのピッチは、少なくとも1つのCNTフィルムのCNTの異なる平均長さに従って適合させることができる。CNTは、束の長さが典型的に個々のCNTの長さよりも著しく大きい束にされてもよい。

【0036】

一実施形態によれば、突出パターンは、例えば、粗面、突出ピンのセット、ラインパターン、正方形グリッド、六角形グリッドによって形成することができる。そのようなパターンは、局所的に圧力が増加した位置を達成するために有利に使用され得る。突出パターンは、規則的なパターンであってもよいし、不規則なパターンであってもよい。

【0037】

一実施形態によれば、第1加圧面および/または第2加圧面には、付着防止被覆を設けることができ、少なくとも1つのCNTフィルムが加圧面または複数の表面に付着する危険性を低減するという利点がある。

【0038】

付着防止被覆は、典型的には、加圧面または複数の表面の表面エネルギーを減少させるコーティングであることができる。フッ素化アルキル誘導体またはフッ素化ポリマー、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、PTFE、フッ素化エチレンプロピレンまたはペルフルオロアルコキシを使用することができる。さらに、グラフェンコーティング、チオールを含む自己組織化単分子膜またはアルキル末端基を含む自己組織化チオール単分子膜を、付着防止被覆に使用することができる。

【0039】

一実施形態によれば、この方法は、少なくとも1つのCNTフィルムを加圧しながら加熱するステップをさらに含み、これは、結合が促進され得るという利点がある。少なくとも1つのCNTフィルムは、例えば、圧力を印加しながら、室温(例えば、20℃)~500℃の範囲内の温度に加熱することができる。好ましくは、少なくとも1つのCNTフィルムを、圧力を印加しながら300℃未満の温度に加熱することができる。

【0040】

一実施形態によれば、この方法は、加圧に続いて、膜を形成するCNT上に被覆するステップをさらに含み、コーティングを形成するステップは、B、B₄C、ZrN、Mo、Ru、TiN、SiC、a-Cおよびグラフェンからなる群から選択される材料を含むコーティングを形成するステップを含む。CNTペリクル膜上にコーティングを形成することによって、CNTペリクル膜の特性を調整することができる。さらに、以下でさらに説明するように、例えば、ペリクルフレームへのCNTペリクル膜の取り付けを容易にする

10

20

30

40

50

ことができる。

【 0 0 4 1 】

一実施形態によれば、この方法は、C N Tペリクル膜の主表面にグラフェンフレークを堆積させることによって、グラフェンフレークコーティング層を形成するステップをさらに含むことができる。

【 0 0 4 2 】

グラフェンフレークコーティング層をC N Tペリクル膜の主表面に形成することによって、膜をより強くすることができ、同時に膜の細孔サイズを小さくすることができる。細孔サイズが小さくなると、膜の粒子ブロッキング特性が改善される。

【 0 0 4 3 】

この出願の文脈内では、“グラフェンフレーク”という用語は、グラフェンの任意のフレークを指すことができることに留意されたい。言い換えれば、炭素原子の六方晶系2次元格子の炭素同素体の任意のフレークが意図され得る。

【 0 0 4 4 】

C N T膜のグラフェンフレークとC N Tとの間だけでなく、隣接するグラフェンフレーク間に引力が典型的に生じる。引力は結果としてC N T膜を強化することができる。グラフェンフレークコーティング層のグラフェンフレークは、ファンデルワールス力によって自己支持型C N Tペリクル膜に結合することができる。コーティング層の隣接するグラフェンフレークは、ファンデルワールス力によって互いに結合することができる。

【 0 0 4 5 】

一実施形態によれば、グラフェンフレークは、C N Tペリクル膜の細孔サイズを超える表面積を有することができ、グラフェンフレークをC N Tペリクル膜のC N Tによって支持された状態でC N Tペリクル膜上に配置することができるという利点がある。さらに、C N Tペリクル膜の細孔サイズを超える表面積を有するグラフェンフレークは、C N Tペリクル膜から脱落するグラフェンフレークの危険性を減少させる可能性がある。

【 0 0 4 6 】

この出願の文脈内では、“細孔サイズ”は、C N Tペリクル膜の任意の開口部の任意のサイズを指し得ることに留意されたい。言い換えれば、C N Tペリクル膜のC N T間の任意の開口部の断面積を意図することができる。細孔は、C N Tペリクル膜の延長面内に配向された開口部または空隙を形成する複数のC N Tによって画定することができる。

【 0 0 4 7 】

一実施形態によれば、その主表面に沿ったグラフェンフレークの横方向の寸法は、75 nmと50 μ mとの間であることができ、均一なグラフェンフレークコーティング層をC N Tペリクル膜上に形成することができるという利点があり、これにより、C N Tペリクル膜の表面積を増加させることができる。

【 0 0 4 8 】

一実施形態によれば、グラフェンフレークコーティング層の形成は、隣接するグラフェンフレークにオーバーラップするようにグラフェンフレークを配置するステップを含むことができ、C N Tペリクル膜の粒子ブロッキングをさらに増加させることができるという利点がある。さらに、C N Tペリクル膜は、隣接するグラフェンフレークのオーバーラップ間の引力のためにより強くなる可能性がある。

【 0 0 4 9 】

一実施形態によれば、グラフェンフレークコーティング層の形成は、グラフェンフレークを含む溶液をC N Tペリクル膜に適用し、溶液の溶媒を蒸発させるステップを含むことができる。これは、グラフェンフレークコーティング層を適用する便利で合理的な方法を提供する。

【 0 0 5 0 】

有利には、溶媒はアルコールを含むことができる。アルコールおよびグラフェンフレークを含む懸濁液をC N Tペリクル膜に適用することによって、グラフェンフレークコーティング層を形成しながらC N Tペリクル膜を緻密化することができる。C N Tペリクル膜

10

20

30

40

50

を緻密化しながらグラフェンフレークコーティングを形成することによって、膜の特性は、コーティングが形成されると同時に増加され得る。

【0051】

一実施形態によれば、グラフェンフレークコーティング層の形成は、CNTペリクル膜を加熱するステップをさらに含むことができ、グラフェンフレークコーティング層の特性を向上させ、CNTペリクル膜を強固にすることができるという利点がある。

【0052】

一例として、CNTペリクル膜は、1500 の温度まで加熱することができる。好ましくは、ナノチューブペリクル膜は、600 の温度まで加熱することができる。

【0053】

一実施形態によれば、グラフェンフレークコーティング層を形成するステップは、CNTペリクル膜およびグラフェンフレークに圧力を加えるステップをさらに含むことができ、グラフェンフレークコーティング層の特性をさらに向上させることができるという利点がある。圧力を印加することによって、グラフェンフレークは、CNTペリクル膜のCNTに結合している間に、より均一なグラフェンフレークコーティング層を形成することができる。

【0054】

一例として、CNTペリクル膜のCNTが上記のように被覆された場合に、0.1 kPa ~ 30 MPa の圧力がCNTペリクル膜およびグラフェンフレークに印加され得る。他の例によれば、10 ~ 30 GPa の圧力は、上記の開示されたようなCNTペリクル膜のCNTが被覆されていない場合に、CNTペリクル膜およびグラフェンフレークに印加することができる。

【0055】

本発明の概念の第2の態様によれば、極端紫外線リソグラフィのためのペリクルを形成する方法が提供される。この方法は、上記の開示されたものに従ってCNTペリクル膜を形成するステップと、CNTペリクル膜をペリクルフレームに固定するステップとを含む。上記開示の種類のCNTペリクル膜をペリクルフレームに固定することによって、極端紫外線リソグラフィのためのペリクルを形成することができる。したがって、そのように形成されたペリクルは、極端紫外線リソグラフィのためのレチクルを粒子等から保護するために有利に使用することができる。

【0056】

一実施形態によれば、コーティングは、CNTペリクル膜上に形成され、固定の行為は、CNT膜をペリクルフレームの支持面上に配置するステップと、CNTペリクル膜とペリクル支持面を互に加圧することによって、CNTペリクル膜のコーティングとペリクル支持面を共に結合するステップとを含み、これにより、CNTペリクル膜を支持面に固定する。CNTペリクル膜とペリクル支持面を互に加圧することによって、コーティングと支持面との間の結合が起こり、これにより、CNTペリクル膜をペリクルフレームに固定することができる。この方法によって、CNTペリクル膜は、CNTペリクル膜に対して比較的穏やかにペリクルフレームに固定され得る。

【0057】

有利には、CNTペリクル膜およびペリクルフレームの支持面に0.1 kPa ~ 30 MPa の圧力を加えることができる。CNTペリクル膜上に形成されるコーティングは、少なくとも1つのCNTフィルムの加圧の前または後に形成されてもよいことに留意されたい。したがって、コーティングは、少なくとも1つのCNTフィルムまたはCNTペリクル膜上に形成されたコーティングの加圧の前に、少なくとも1つのCNTフィルムのCNT上に形成されたコーティングであることができる。

【0058】

一実施形態によれば、支持面は第1の材料によって形成され、コーティングは第2の材料によって形成され得、第1の材料は金属または半導体であり、第2の材料は金属または半導体であることができる。支持面が第1の材料によって形成され、コーティングが第2

10

20

30

40

50

の材料によって形成されることにより、CNTペリクル膜は、冷間圧接によってペリクルフレームに固定され得る。冷間圧接の間に共晶が形成されることがある。比較的低温で、前記材料間の界面に第1の材料および第2の材料によって共晶が形成されてもよい。

【0059】

低い周囲圧力および/または高い温度は、CNTペリクル膜のペリクルフレームへの固定または冷間圧接を容易にすることができる。1 mbar未満の圧力を使用することができる。圧力をさらに低下させることにより、低温での冷間圧接が可能になる。有利には、 10^{-10} mbar ~ 10^{-6} mbarの範囲の周囲圧力を使用することができる。この範囲の圧力は、ペリクル膜とペリクルフレームとの確実な結合を可能にする。

【0060】

典型的な材料の組み合わせまたは体系は、比較的低温で共晶を形成する可能性があるため、金属-半導体体系であることができる。しかしながら、金属-金属体系および半導体-半導体体系のための冷間圧接も採用することができる。共晶を形成するための有利な組み合わせには、RuおよびGe、PdおよびGe、RuおよびSi、NbおよびSiが含まれる。

【0061】

一実施形態によれば、第1の材料と第2の材料とは同じ材料であってもよく、これは、第1の材料と第2の材料の一方を共に結合する間に損傷する危険性を低減することに有利である。言い換えれば、同じ材料が第1の材料と第2の材料のために使用された場合に、熱、圧力などの処理パラメータが材料特性の違いを考慮する必要がない場合がある。

【0062】

一実施形態によれば、この方法は、CNTペリクル膜およびペリクルフレームを加圧しながら加熱することをさらに含み、これは、結合が促進され得ることに有利である。さらに、熱および圧力は、組み合わせられて、CNT膜の応力の量を制御することができる。CNTペリクル膜およびペリクルフレームは、例えば、加圧しながら100 ~ 500の範囲内の温度に加熱することができる。共晶が形成される場合に、CNTペリクル膜およびペリクルフレームは、好ましくは、加圧しながら600 ~ 900の範囲内の温度に加熱することができる。しかしながら、温度を600以下に保つと、CNTペリクル膜およびコーティングに応力がかかりにくくなる。

【0063】

一実施形態によれば、結合の行為は、CNTペリクル膜およびペリクルフレームに1 mbar未満の圧力を有する真空を適用しながら、機械的圧力によって、CNTペリクル膜および支持面を共に加圧することを含むことができ、これは、結合がさらに容易になり、冷間圧接が起こり得ることに有利である。有利には、機械的圧力は、0.1 kPa ~ 30 MPaの圧力であってもよい。

【0064】

一実施形態によれば、この方法は、CNTペリクル膜の引張応力を増加させるステップをさらに含むことができる。CNTペリクル膜をペリクルフレーム上に配置する前に、引張応力を増加させることができる。しかしながら、CNTペリクル膜をペリクルフレームに取り付けた後の引張応力を増加させることも可能である。引張応力は、CNTペリクル膜に熱処理プロセスを施すことによって増加させることができる。熱処理プロセスは、CNTペリクル膜を高温（すなわち、室温より高い）に加熱することを含むことができる。それに加えて、または、これに代えて、熱処理プロセスは、CNTペリクル膜を低温（すなわち、室温未満）に冷却することを含むことができる。

【0065】

引張応力は、機械的手段によっても増加させることができる。したがって、一実施形態によれば、この方法は、CNTペリクル膜をペリクルフレーム上に配置する前に、CNTペリクル膜を横方向に引き伸ばすステップをさらに含むことができる。CNTペリクル膜をペリクルフレーム上に配置する前に、CNTペリクル膜を横方向に引き伸ばすことによって、CNTペリクル膜の弛みが打ち消される可能性がある。言い換えれば、CNTペリ

10

20

30

40

50

クル膜は、ペリクルフレーム上に配置される前に、横方向に引き伸ばされると、弛みが減少することを示す。

【 0 0 6 6 】

CNTペリクル膜は、単一の方向、すなわち、単一の横方向または表面方向に沿って引き伸ばすことができる。CNTペリクル膜は、いくつかの例を与えるために、その縁部の法線方向または膜の横の半径方向など、複数の横方向に引き伸ばされてもよい。

【 0 0 6 7 】

一実施形態によれば、ペリクルフレームは、第2の材料と異なる第3の材料のフレーム本体を備えることができる。この配置により、ペリクルフレームのフレーム本体のための適切な材料が、ペリクルフレームの支持面の特性に影響を与えず選択され得る。したがって、ペリクルフレームの支持面の結合能力または特性に悪影響を及ぼすことなく、例えば、機械的強度、熱膨張または重量に関して所望の特性を有する材料によって、ペリクルフレームのフレーム本体を形成することが可能である。

【 0 0 6 8 】

ペリクルフレームは、Si、SiN、SiO₂または石英で形成することができる。これらの材料は、CNTペリクル膜の熱膨張に適合する熱膨張を示す。

【 0 0 6 9 】

ペリクルフレーム本体は、所望の特性を達成するために、複数の材料によって形成することができる。ペリクルフレーム本体は、例えば、互いの上に配置された材料層のスタックによって、または、異なる材料の混合物によって形成されてもよい。

【 0 0 7 0 】

ペリクルフレームの支持面は、ペリクルフレーム本体上のコーティングとして形成することができる。これは、ペリクルフレーム本体および支持面の特性を本質的に互いに独立して調整することができるという利点がある。さらに、同じタイプのペリクルフレーム本体に、異なるニーズに適合する異なるタイプの支持面を設けることができる。言い換えれば、同じ種類のペリクルフレーム本体は、異なる種類のCNTペリクル膜または異なるコーティングを有するCNTペリクル膜と有利に組み合わせることができる。

【 0 0 7 1 】

一実施形態によれば、空気に対して透過性であることができ、これは、ペリクルのCNTペリクル膜が、圧力変化にさらされたときに、より少ない機械的応力にさらされる可能性があり有利である。空気に対して透過性であるフレーム本体によって、空気は、例えば、真空ポンプや圧力上昇中にフレーム本体の材料を通して移動することができる。これは、フレーム本体が、ペリクルのCNTペリクル膜の片側で起こる圧力変化を平衡化するのを助けることができることを意味する。

【 0 0 7 2 】

本発明の概念の一態様によれば、極端紫外線リソグラフィのためのレチクルシステムを形成する方法が開示される。この方法は、上記に開示された内容に従ってペリクルを形成することと、ペリクルをレチクル上に取り付けることを含む。上述した種類のペリクルをレチクルに取り付けることによって、極端紫外線リソグラフィのためのレチクルシステムを形成することができる。このように形成されたレチクルシステムは、レチクルに取り付けられたペリクルが、物理的バリアとして作用することによって、レチクルを粒子から保護する、極端紫外線リソグラフィにおいて有利に使用することができる。

【 0 0 7 3 】

本発明の概念の上記の目的、追加の目的、特徴および利点は、添付の図面を参照して、以下の例示的および非限定的な詳細な説明によってより詳しく理解されるであろう。図面において、特に断らない限り、類似の要素には同様の参照番号が使用される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 4 】

【図1】加圧面とCNTフィルムを加圧して形成されたCNTペリクル膜との間に配置されたCNT膜の概略斜視図である。

10

20

30

40

50

【図２】突出パターンを有する加圧面とＣＮＴフィルムを加圧して形成されたＣＮＴペリクル膜との間に配置されたＣＮＴ膜の概略断面図である。

【図３】図１のペリクル膜の上にグラフェンフレークコーティング層が形成された概略斜視図である。

【図４】レチクルに取り付けられた極端紫外線リソグラフィのためのペリクルの概略断面図である。

【図５】本発明の概念による方法のフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【００７５】

図面に示されているように、特徴、層および領域のサイズは、説明のために誇張されており、したがって、本発明の実施形態の一般的な構造を示すために提供される。同様の参照符号は、全体を通して同様の要素を指す。

10

【００７６】

本発明を、本発明の現在好ましい実施形態が示されている添付の図面を参照して、以下でより完全に説明する。しかしながら、本発明は、多くの異なる形態で実施することができ、本明細書に記載の実施形態に限定されるものと解釈すべきではない。むしろ、これらの実施形態は、完璧性および完全性のために提供され、本発明の範囲を当業者に完全に伝える。

【００７７】

ここで、極端紫外線リソグラフィレチクルのためのＣＮＴペリクル膜１０２の形成方法を図１を参照して説明する。図１では、ＣＮＴフィルム１０４は、第１の加圧面１０６と第２の加圧面１０８との間に配置されている。ＣＮＴフィルム１０４は、予め製造されたＣＮＴフィルムであってもよいし、加圧面１０６、１０８の間に配置されるように組み合わされて製作されてもよい。図１のＣＮＴフィルム１０４は、いわゆる自立型ＣＮＴフィルム１０４であり、これは、ＣＮＴフィルム１０４が、例えば、ペリクルフレームまたは類似物などに懸架されたときに、自重を支えることができるという意味で自立している。代わりに、それ自体の重量を支えることができないより弱いＣＮＴフィルムを使用してもよい。いずれの場合でも、ＣＮＴフィルム１０４は、例えば、セルロース系または紙フィルタのようなフィルタの形態の一時的なキャリア（図示せず）上に配置することができる。

20

30

【００７８】

図１に概略的に示されているように、個々のＣＮＴ１１０がＣＮＴフィルム１０４内で互いに交差するという意味で、ＣＮＴフィルム１０４の個々のＣＮＴ１１０は、互いにオーバーラップしている。ＣＮＴフィルム１０４のＣＮＴ１１０は、好ましくは単層ＣＮＴ、ＳＷＣＮＴであることができる。しかしながら、二重または多層ＣＮＴ、ＤＷＣＮＴまたはＭＷＣＮＴを代替的に使用してもよい。

【００７９】

図示されたＣＮＴフィルム１０４の個々のＣＮＴは、ＣＮＴ１１０が主要な方向または優勢な方向に沿ってＣＮＴフィルム１０４内に配置されていないという意味で、ＣＮＴフィルム１０４内にランダムに配置されている。しかしながら、ＣＮＴフィルム１０４のＣ

40

【００８０】

複数の個々のＣＮＴが束（すなわち、糸またはロープ様構造）を形成するという意味で、ＣＮＴは、ＣＮＴフィルム１０４内に束ねられることもでき、これは、ＣＮＴフィルムが、整列した網を形成する複数の束、またはランダムに配向されたＣＮＴ束から形成される。したがって、図１に示す各要素１１０は、代替的に、ＣＮＴ束を指してもよい。ＣＮＴ束１１０は、例えば、２～２０個の個々のＣＮＴを含むことができる。ＣＮＴ束１１０では、個々のＣＮＴを整列させ、それらの長手方向に沿って結合することができる。束のＣＮＴは、ＣＮＴ束の長さが個々のＣＮＴの長さよりも長くなるようにエンドツーエンド

50

で結合されてもよい。CNTは、典型的には、ファンデルワールス力によって結合され得る。

【0081】

CNTフィルム104の個々のCNT110（または束110）は、図示されない、コーティングで被覆することができる。コーティングは、Moの金属コーティングであってもよい。コーティングは、図1に示すように、CNTフィルム104内に部分的に遊離したCNTのネットワークを形成しながら、個々のCNTまたは束がコーティングによって部分的にまたは完全に包囲されるという意味で、CNT110を少なくとも部分的に覆うことができる。CNT110上のコーティングの厚さは、使用中のプロセス条件からのCNTフィルム104のCNTの信頼できる保護を形成することができるので、好ましくは、1nm～30nmの範囲内であることができる。さらに、好ましくは、1～10nmの範囲のコーティングの厚さを使用して、信頼性の高い保護とEUV放射への十分な透過との両方を可能にすることができる。コーティングは、例えば、物理蒸着（PVD）、化学蒸着（CVD）または原子層堆積（ALD）など、当技術分野で知られている任意の適切な技術を使用して形成することができる。

10

【0082】

適切なコーティングの他の例は、いくつかの例を与えるために、B、B₄C、ZrN、Ru、SiC、TiN、a-Cおよびグラフェンコーティングを含む。言い換えれば、上記材料のコーティングは、上記の例でも同様に良好に使用され得る。EUVの用途では、適切なコーティングは、一般に、極端紫外線の吸収が制限されたコーティングである。

20

【0083】

代替的に、コーティングは、個々のCNTまたは束110の周りに形成される代わりに、CNTフィルム104の一方または両方の主表面にコーティング層として形成されてもよい。

【0084】

CNTフィルム104のオーバーラップしたCNT110を互いに結合するために、CNTフィルム104は、第1の加圧面106と第2の加圧面108との間で加圧することができる。したがって、加圧面106、108は、CNTフィルム104に機械的に圧力を印加するために、共に加圧することができる。

【0085】

被覆されたCNT110の印加圧力は、約0.1kPa以上であり得る。印加圧力は、好ましくは、30MPaを超えなくすることができる。このような圧力は、CNT110がオーバーラップする位置でCNT110のコーティング間で結合が起こり、CNTがオーバーラップする位置で互いに接着するのに十分である。オーバーラップするすべての位置で結合が生じる必要はないことに留意されたい。上記圧力は、ここでは、CNTフィルム104の領域に亘って加えられる平均圧力を指してもよい。

30

【0086】

いわゆる冷間圧接は、CNTがオーバーラップする位置でCNT110のコーティング間に形成されることができる。したがって、加圧中にオーバーラップする位置で起こる結合は、CNTフィルム104の強度および完全性を向上させ、それによって、自立型CNTペリクル膜102を形成する。理解されるように、CNT110がオーバーラップしている場所で局所的に圧力が上昇し、オーバーラップするCNT110同士の結合を容易にすることができる。明確にするために、結合が行われる位置112は、図1の下部のドットまたは結合112によって示される。

40

【0087】

より具体的には、図1の下部に、フィルム104を加圧することによって形成された自立型CNTペリクル膜102が、CNTまたはCNT束110が互いにオーバーラップする位置にどのように結合位置112を含むことができるかが示されている。結合位置112は、説明の便宜上、図1においてドットとして示された上記の通りである。

【0088】

50

結合の形成を容易にするために、CNTフィルム104を加圧中に1mbar未満の真空にさらすことができる。有利には、 10^{-10} mbar ~ 10^{-6} barの範囲の周囲圧力を使用することができる。CNTフィルム104は、結合112の形成をさらに容易にするために、加圧面106, 108の間で加圧されながら加熱されてもよい。例えば、CNTフィルム104は、圧力を印加しながら、20 ~ 500 の範囲内の温度に加熱することができる。好ましくは、CNTフィルム104は、圧力を印加しながら、300未満の温度に加熱することができる。

【0089】

代替的に、CNTペリクル膜102は、被覆されていないCNTまたはCNT束110のCNTフィルム104、すなわち、外面にコーティングを有しないCNTフィルム104を加圧することによって、形成することができる。この場合、CNTフィルム104のCNT110は、CNT110がオーバーラップする位置で直接接触する。この場合も、CNTフィルム104は、上記のように、加圧面106, 108の間で加圧される。CNTフィルム104のCNT110が被覆されていない場合には、CNTフィルム104のオーバーラップするCNTの間で結合を起こさせるために、10 ~ 30 GPaの範囲の圧力を印加することが好ましい。この場合、結合は、CNTフィルム104のCNT110の間で直接的に起こる。例えば、CNTフィルム104のオーバーラップしたCNTの炭素原子の間に、直接結合、例えば、共有結合が形成される。

【0090】

さらに、複数のCNTフィルム104は、第1加圧面106と第2加圧面108との間に積み重ねられて互いに重ね合されて配置されてもよく、この場合、結合は各フィルム内で、また複数のフィルム間でも起こり、これによって、自立型CNTペリクル膜102を形成する。

【0091】

図1の加圧面106, 108には、加圧中に、または加圧面の間に存在するときに、CNTフィルム104が加圧面106, 108に粘着または付着する危険性を低減するための付着防止コーティング114が設けられている。付着防止コーティング114は、加圧面106, 108上に設けられ、これらの加圧面106, 108を覆う。図示された付着防止コーティング114は、薄いポリテトラフルオロエチレン、PTFEのそれぞれの加圧面106, 108を覆うコーティング層の形態で提供され得る。付着防止コーティング114は、それぞれの加圧面106, 108を覆う。あるいは、付着防止コーティング114は、それぞれの加圧面106, 108の特定の部分を覆うように形成されてもよく、またはそれぞれの加圧面106, 108上の一方のみ、すなわち、第1の加圧面106上または第2の加圧面108上に形成されてもよい。

【0092】

付着防止コーティング114の材料は、異なるニーズに適合し、異なる材料および材料の組み合わせに適合するように変更することができる。本発明の概念に関連する付着防止コーティングの他の例は、いくつかの例を提供するために、グラフェンコーティング、チオールを含む自己組織化単分子膜(SAM)を含むコーティング、およびアルキル末端基を含む自己組織化チオール単分子層、フッ素化エチレンプロピレンおよびペルフルオロアルコキシを含むコーティングを含む。

【0093】

ここで、図2を参照すると、ここでは、第1の加圧面206と第2の加圧面208との間で複数のCNTフィルム204a, 204bを加圧することによって、自立型CNTペリクル膜202がどのように形成されるかを概念的に示す。図2のCNTペリクル膜202の形成は、図1の自立型CNTペリクル膜201の形成に類似している。したがって、過度の反復を避けるために、以下に関連する相違点のみ説明する。

【0094】

図2では、2つのCNTフィルム204a, 204bが第1の加圧面206と第2の加圧面208との間に配置されている。2つのCNTフィルム204a, 204bは、図2

に示されているように、互いに積み重ねられて配置されている。同様に、図2の第1の加圧面206と第2の加圧面208との間に、いくつかの例を提供するために、単一のCNTフィルムまたは3、4、5または10枚のCNTフィルムなどのさらなるCNTフィルムを配置することが関連している。

【0095】

CNTフィルム204a、204bのそれぞれは、図1に関連して上述したタイプのものである。図1と同様、CNTフィルム204a、204bの個々のCNT210（またはCNT束210）は、個々のCNTまたは束210がCNTフィルム204a、204b内で互いに交差しているという意味で、互いにオーバーラップしている。さらに、それぞれのCNTフィルム204a、204bの積層構造により、各CNTフィルム204a、204bのCNTまたは束210が互いにオーバーラップしている。CNTフィルム204a、204bのCNT210は、SWCNTまたはMWCNTであってもよい。図1と同様に、CNTフィルム204a、204bの個々のCNTまたは束210は、図示されていないコーティングを備えていてもよい。

【0096】

図2の第1の加圧面206には、一組のピンを含む突出パターン206aが設けられている。そこでは、パターン206aのピンが第1の加圧面206から突出している。突出パターン206aの連続するピン間のピッチは、典型的には、それぞれのCNTフィルム204a、204bのCNT210またはCNTの束の平均長さよりも小さい。言い換えれば、突出パターン206aのピン間の距離は、それぞれのCNTフィルム204a、204bのCNT210またはCNT束210の平均長さよりも小さい。一例として、突出パターン206aの連続したピン間のピッチまたは距離は、200nm～100μmの範囲であってもよい。ピンを含む突出パターン206aを利用することによって、ピンの位置でフィルム204a、204bに局所的に圧力を加えることができる。

【0097】

図2の第2の加圧面208には、一組の隆起部分または突起部を含む突出パターン208aが設けられている。突出パターン208aの隆起部分は、第1の加圧面206の突出パターン206aのピンと整列して配置される。これは、加圧面206、208を共に加圧する場合に、突出パターン206aのピンが突出パターン208aの隆起部分と接触することを意味する。したがって、ピンおよび隆起部分の位置の場所でCNTフィルム204a、204bに圧力をかけることができる。

【0098】

ピンおよび隆起部分以外のパターンは、それぞれの加圧面206、208上で使用することができる。例えば、ラインパターン、正方格子、六方格子または類似のものを使用することができる。さらに、加圧面206、208の一方をパターン化することができる。他方はパターン化しないようにすることができる。さらに、加圧面206、208に同じ種類のパターンを設けてもよいし、異なるパターンを設けてもよい。加圧面206、208の一部は、パターン化されてもよいが、他の部分はパターン化されていなくてもよい。突出パターン206a、208aは、規則的なパターンであってもよいし、不規則なパターンであってもよい。パターンは、例えば、粗い表面によって形成されるランダムパターンであってもよい。好ましくは、それぞれの加圧面206、208のパターン/パターンのピッチは、CNT210の平均長さまたはそれぞれのCNTフィルム204a、204bのCNT束210の平均長さよりも小さい。

【0099】

それぞれの加圧面206、208には、付着防止コーティングが設けられてもよく、または、加圧面206、208のうちの1つに、図1に関連して上述したような付着防止被覆が設けられてもよい。

【0100】

CNTフィルム204a、204b内、且つCNTフィルム204a、204b間でオーバーラップしたCNT210を共に結合するために、CNTフィルム204a、204

bを第1の加圧面206と第2の加圧面208との間で加圧する。したがって、加圧面206, 208は、機械的圧力をCNTフィルム204a, 204bに印加するために共に加圧する。図2の被覆されたCNT210の印加圧力は、CNT210がオーバーラップする位置、すなわちCNTフィルム204a, 204bのうちの1つの中またはCNTフィルム204a, 204bの間で被覆されたCNT210の間で結合が起こるのに十分な圧力であるため、上述したように0.1kPa~30MPaの範囲内にある。結合は、特に突出パターン206a, 208aがCNTフィルム204a, 204bと接触して圧力をかける場合に起こり得ることに留意されたい。上述したように、いわゆる冷間圧接は、CNTがオーバーラップする位置でCNT210のコーティング間に形成することができる。したがって、加圧中に起こる結合は、CNTフィルム204a, 204bを互いに結合し、これにより、自立型CNTペリクル膜202を形成することができる。言い換えれば、CNTフィルム204a, 204bから単一の自立型CNTペリクル膜202を形成することができる。同時に、CNTペリクル膜202の強度および完全性は、それぞれのCNTフィルム204a, 204bと比較して増大され得る。

【0101】

図2の下部には、フィルム204, 204bを加圧することによって形成されたCNTペリクル膜202が、CNTまたはCNT束210が互いにオーバーラップする位置に結合位置212を含む様子が示されている。結合位置212は、説明のために、図2にドットで示した上述した通りである。

【0102】

CNTフィルム204a, 204bは、加圧の間に1mbar未満の真空にさらされて、結合212の形成を容易にする。結合212の形成をさらに容易にするために、CNTフィルム204a, 204bは、加圧面206, 208の間に加圧しながら、加熱することができる。CNTフィルム204a, 204bは、例えば、圧力を印加しながら、20~500の範囲内の温度に加熱することができる。好ましくは、CNTフィルム204a, 204bは、圧力を印加しながら、300未満の温度に加熱することができる。

【0103】

代替的に、自立型CNTペリクル膜202は、好ましくは、10~30GPaの範囲の圧力で、被覆されていないCNT210の複数のCNTフィルム204a, 204bを加圧することによって形成することができる。結合をCNTフィルム204a, 204bのオーバーラップしたCNT210の間、すなわち、CNTフィルム204a, 204bの内、およびCNTフィルム204a, 204b間に形成することができる。

【0104】

次に、上記の方法に従って形成された自立型CNTペリクル膜102, 202の好ましい実施形態について説明する。この実施形態によれば、膜102, 202は、SWCNTを含むか、またはSWCNTから形成される。個々のCNT112, 212は、0.5~2nmの直径を有することができる。あるいは、膜102, 202は、MWCNTを含むか、またはMWCNTから形成される。個々のCNT112, 212は、5~30nmの直径を有することができる。SWCNTおよびMWCNTの両方について、個々のCNT112, 212は、平均長さ>100μmを有することができる。隣接するCNT112間の典型的な間隙は、 30 ± 100 nmであることができる。この間隙は、細孔サイズとも呼ばれる。

【0105】

好ましいCNTペリクル膜102, 202は、加圧中に積層された状態で互いに重ね合されて配置された2~3枚のCNTフィルム104, 204a, 204bで形成することができる。しかしながら、加圧中に積層された状態で互いに重ね合されて配置された4枚以上のCNTフィルム104, 204a, 204bについても同様の結果が得られる。

【0106】

好ましいCNTペリクル膜102, 202の厚さは、5~50nmの範囲であることができる。しかしながら、CNTペリクル膜102, 202の厚さは、CNTペリクル膜1

10

20

30

40

50

02, 202の多孔度に応じて大きくなり得る。CNTペリクル膜102, 202の重要なパラメータは原子/cm²の量である。その理由は、原子がCNTペリクル膜102, 202に影響を与えるEUV光を吸収または減衰させるからである。言い換えれば、原子/cm²の数は、CNTペリクル膜102, 202の透過効率に影響を及ぼす。90%の透過率を達成するためには、15nmのグラファイトまたは2.266g/cm³の同等の厚さがCNTペリクル膜102, 202に使用される。これらの値は、ペリクル膜102, 202の約 $1.7 \cdot 10^{17}$ 炭素原子/cm²にほぼ対応する。この洞察を手にして、重量なことは、 $1.7 \cdot 10^{17}$ 炭素原子/cm²以下または2.266g/cm³以下の炭素原子密度を有するが、CNT膜102, 202が所望の粒子保持特性を有するコーティングを有するかまたは有しない強固なCNT膜102, 202を形成または構築することであることが理解される。

10

【0107】

上記の特徴を有する膜は、上記の特性および膜が実際にEUVペリクル用途にどのように機能するかを決定することを目指して広範囲の測定に供されている。CNTペリクル膜102, 202を形成するために使用されるCNTフィルム104, 204a, 204bを製造する過程で、CNTの直径および平均長が主に設定される。また、CNT膜104, 204a, 204b内にCNTがどれくらい密に配置されるかによって間隙または細孔サイズが影響される。しかしながら、形成されるCNTペリクル膜102, 202の細孔サイズもまた、使用されるCNTフィルム104, 204a, 204bの数に影響を与える。CNTフィルム104, 204a, 204bの数が増えると、より密なCNTペリクル膜102, 202、すなわち、より小さい細孔サイズを有するCNTペリクル膜102, 202が得られる。一般に、より密度の高いまたはより多孔性でないCNTペリクル膜102, 202は、より良好な粒子保持を示すが、極端紫外線のより大きな吸収を被るであろう。実際には、CNTの直径または平均長さも、CNTペリクル膜102, 202の多孔度に影響を与える。SEMおよびTEMを用いて上記のパラメータを測定することができる。

20

【0108】

しかしながら、上記特性を有する膜は、極端紫外線に対して高い安定性を示すことが判明している。100枚のウエハ露光後のCNT膜の典型的な透過損失は、0.1%未満であると測定されている。極端紫外線の透過率は、典型的には、>90%であり、EUVペリクル用途にとって望ましい値である。SWCNTおよびMWCNTの合成方法の例には、アーク放電法、レーザーアブレーションおよび浮遊触媒(エアロゾル)CVD合成を含むCVD法に基づく技術が含まれる。エアロゾル合成技術の非限定的な例は、特許文献1に見出される。整列したCNTを形成するための例示的なプロセスは、特許文献2に見出される。

30

【0109】

ここで、図3を参照すると、図1のCNTペリクル膜102の主表面にグラフェンフレークコーティング層300がどのように形成されたかが概念的に示されている。図3のグラフェンフレークコーティング層300は、単純さの理由から非常に単純化されている。グラフェンフレークコーティング層300は、複数のグラフェンフレーク302から形成される。グラフェンフレーク302は、ナノチューブペリクル膜102の主表面上に堆積される。グラフェンフレーク302は、CNTペリクル膜102の細孔サイズを超える表面積を有する。この配置により、グラフェンフレーク302は、CNTペリクル膜102上に、CNTペリクル膜102のCNTまたはCNT束110によって支持された状態で配置される。

40

【0110】

一例として、グラフェンフレーク302の主表面に沿った横方向の寸法は、典型的には、75nmと50μmの間であり得る。グラフェンフレーク302が大きくなればなるほど、より多くの細孔が典型的には個々のグラフェンフレーク302によって覆われる。

【0111】

50

グラフェンフレーク 302 は、好ましくは、CNTペリクル膜 102 上に部分的にオーバーラップするように配置される。より具体的には、グラフェンフレーク 302 は、図 3 に示すように、隣接するグラフェンフレーク 302 とオーバーラップするように配置することができる。

【0112】

グラフェンフレークコーティング層 300 は、アルコールおよびグラフェンフレーク 302 を含む懸濁液を CNTペリクル膜 102 に適用することによって、CNTペリクル膜 102 上に形成することができる。その後、アルコールが蒸発してグラフェンフレーク 302 がナノチューブペリクル膜 102 上に残る。アルコールを含む懸濁液を適用することによって、ナノチューブペリクル膜 102 は、グラフェンフレークコーティング層 300 を堆積させながら緻密化を受けることができる。

10

【0113】

懸濁液は、ナノチューブペリクル膜 102 を懸濁液に浸漬することによって、ナノチューブペリクル膜 102 に適用することができる。これに続いて、ナノチューブペリクル膜 102 は、好ましくは、過剰のグラフェンフレーク 302 を除去するために、エタノールのような純粋なアルコール中で洗い落とされる。アルコールは蒸発され、グラフェンフレーク 302 がナノチューブペリクル膜 102 上に残る。アルコールは、エタノールであるが、他のアルコールも使用され得る。あるいは、グラフェンフレーク 302 および水性または有機媒体（例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン）を含む溶液を使用することができる。さらに、グラフェンフレーク 302 は、スプレーコーティング、エアブラッシングまたはスピンコーティングのような他の技術を用いて CNTペリクル膜 102 に適用することもできる。

20

【0114】

CNTペリクル膜 102 は、グラフェンフレークコーティング層 300 の形成中に 1500 の温度まで加熱することができる。好ましくは、CNTペリクル膜 102 は、グラフェンフレークコーティング層 300 の形成中に 600 の温度まで加熱することができる。

【0115】

グラフェンフレークコーティング層 300 を形成する際の CNTペリクル膜 102 およびグラフェンフレーク 302 には、0.1 kPa ~ 30 MPa の機械的圧力を加えることができる。0.1 kPa ~ 30 MPa の圧力は、CNTペリクル膜 102 の CNT 110 が上述のように被覆されている場合に適切である。同様に、CNTペリクル膜 102 の CNT 110 が上述のように被覆されていない場合に、10 ~ 30 GPa の圧力が適切である。

30

【0116】

ここで、図 4 を参照すると、CNTペリクル膜 102, 202 をペリクルフレーム 402 に固定することによって、極端紫外線リソグラフィのためのペリクル 400 がどのように形成され、どのように形成されたペリクル 400 がレチクル 410 に取り付けられるかが概念的に示されており、これにより、極端紫外線リソグラフィのためのレチクルシステム 412 を形成する。

40

【0117】

次に、図 4 を参照して、上述した種類の被覆した CNT を有する CNTペリクル膜 102, 202 をペリクルフレーム 402 に固定する方法を説明する。

【0118】

コーティングが、CNTペリクル膜 102, 202 上に形成される。コーティングは、上述のようにして、CNTペリクル膜 102, 202 上に形成することができる。コーティングは、上述したように、CNTフィルム 104 またはフィルム 204a, 204b の加圧の前または後に形成されてもよい。あるいは、フレーム 402 への取り付けを容易にする目的で、CNTペリクル膜 102, 202 上に別個のまたは追加のコーティングを形成してもよい。どちらの場合も、コーティングは、CNTペリクル膜 102, 202 の主

50

表面全体に形成されてもよいし、または、CNTペリクル膜102, 202の周辺領域のみに形成されてもよい。周辺領域によって、CNTペリクル膜102, 202の領域がペリクルフレーム402に当接するように配置され、固定されることが意図されている。

【0119】

ペリクルフレーム402に固定される被覆されたCNTペリクル膜102, 202は、ペリクルフレーム402の支持面402a上に配置される。ペリクルフレームの支持面402aは、典型的には、ペリクルフレーム402の上面である。

【0120】

取扱いの目的で、CNTペリクル膜102, 202は、キャリアまたは一時的な基板（図示しない）上に配置することができる。CNTペリクル膜102, 202は、ペリクルフレーム402に移されてもよい。キャリアから離れた方向に向いているCNTペリクル膜102, 202の主表面は、ペリクル支持面402aに当接させて配置してもよい。

10

【0121】

次いで、CNTペリクル膜102, 202とペリクル支持面402aのコーティングは、CNTペリクル膜102, 202とペリクル支持面402aとを互いに加圧することによって共に結合される。これにより、CNTペリクル膜102, 202は、十分な圧力が使用される場合には、ペリクルフレームの支持面402aに固定される。CNTペリクル膜102, 202のCNTまたはCNT束110, 210が、上述のように被覆されている場合に、CNTペリクル膜102, 202とペリクルフレーム402の支持面402aとの結合には、一般に0.1kPa~30MPaの圧力で十分である。キャリアがCNTペリクル膜102, 202を取り扱うために使用される場合に、CNTペリクル膜102, 202のペリクル402への結合の前または後に、キャリアをCNTペリクル膜102, 202から除去することができる。

20

【0122】

被覆されたCNTペリクル膜102, 202とペリクル支持面402aとを結合するために、支持面402aは、典型的には、第1の材料によって形成され、CNTコーティングは、典型的には、第2の材料によって形成される。いくつかの異なる材料の組み合わせまたは体系が、CNTペリクル膜102, 202とペリクル支持面402aを共に結合するために働くであろう。

【0123】

30

第1の材料は、金属または半導体であることができ、第2の材料は、金属または半導体であることができる。典型的には、支持面402aの材料とコーティングの材料は異なる材料である。関連する材料の組み合わせまたは共に結合し得る体系の例は、RuおよびGe、PdおよびGe、RuおよびSi、NbおよびSiである。上記の例は、冷間圧接され、共晶を形成することによって共に結合されてもよい。当業者であれば、被覆されたCNTペリクル膜102, 202とペリクル支持面402aとを互いに結合するために他の材料の組み合わせを使用することができ、使用される様々な材料の組み合わせによって必要な圧力が変わることを理解する。例えば、ペリクルフレーム402の支持面402aは、第1の金属によって形成されてもよく、CNTペリクル膜102, 202のコーティングは、第2の金属によって形成されてもよい。これにより、共晶を形成することができる材料の組み合わせを選択することによって、加圧中に第1の金属と第2の金属との共晶を形成することが可能である。

40

【0124】

さらに、支持面402aの材料とコーティングの材料は、同じ材料であってもよい。

【0125】

さらに、上述したように、低圧および/または高温は、CNTペリクル膜102, 202のペリクルフレーム402の支持面402aへの固定または冷間圧接を容易にすることができる。

【0126】

ペリクルフレーム402は、支持面402aと同じ材料で形成することができ、または

50

異なる材料であることができる。言い換えれば、ペリクルフレーム 402 は、支持面 402a を形成する材料がその上に適用されるフレーム本体を含むことができる。支持面 402a は、例えば、ペリクルフレーム 402 の上面の上に薄い金属または半導体コーティングとして形成することができる。この構成によって、支持面 402a およびペリクルフレーム 402 の特性を、それぞれ独立して調整することができる。例えば、ペリクルフレーム 402 またはフレーム本体は、空気を透過することができ、ペリクル 400 が圧力変動にさらされたときに、CNT ペリクル膜 102, 202 に損傷を与えるリスクを低減する。ペリクルフレーム 402 は、例えば、Si、SiN、SiO₂ または石英によって形成することができる。ペリクルフレーム 202 のための他の材料は、いくつかの例を与えるために、金属、プラスチックまたはセラミック材料を含む。

10

【0127】

この方法は、膜 102, 202 をペリクルフレーム 402 に配置する前に、CNT ペリクル膜 102, 202 を横方向に引き伸ばすことをさらに含むことができる。CNT ペリクル膜 102, 202 を、事前に引き伸ばすことによって、膜 102, 202 の弛みを打ち消すことができる。言い換えれば、ペリクルフレーム 402 上に配置する前に横方向に引き伸ばされると、弛みを減少させることができる。有利には、約 100 MPa 以上の引っ張り応力が CNT ペリクル膜 102, 202 に導入される。これは、典型的な寸法のペリクルについて、0.5 mm 未満の膜のたわみに変換され得る。

【0128】

CNT ペリクル膜 102, 202 を事前に引き伸ばすことは、CNT ペリクル膜 102, 202 を中間の伸張可能な支持体に転移することを含むことができる。CNT ペリクル膜 102, 202 は、CNT ペリクル膜 102, 202 と伸張可能な支持体との間の表面界面における引力のために、伸張可能な支持体に接着することができる。伸張可能なまたは弾性膜などの任意の適切なタイプの伸張可能な支持体を使用することができる。伸張可能な支持体は、伸張可能な支持体を伸ばすように構成された伸張ツール内に配置することができ、CNT ペリクル膜 102, 202 は、伸張され得る。続いて、CNT ペリクル膜 102, 202 をペリクルフレーム 402 に転写することができる。その後、伸張可能な支持体を CNT ペリクル膜 102, 202 から除去することができる。

20

【0129】

引張応力は、CNT ペリクル膜に熱処理プロセスを施すなどの他の手段によって、CNT ペリクル膜 102, 202 に導入することもできる。熱処理プロセスは、CNT ペリクル膜を高温（すなわち、室温より高い）に加熱することを含むことができる。それに加えて、またはこれに代えて、熱処理プロセスは、CNT ペリクル膜を低温（すなわち、室温未満）に冷却することを含むことができる。また、CNT ペリクル膜にコーティングを適用すると、CNT ペリクル膜の引張応力が増加する可能性がある。

30

【0130】

さらに、図 4 を参照すると、ペリクル 400 がレチクル 410 に取り付けられて、レチクルシステム 412 を形成する様子が概念的に示されており、レチクルシステム 412 は、ペリクル 400 およびレチクル 410 を含む。ペリクル 400 は、レチクル 410 上に、例えば、接着剤を用いて、当技術分野で知られている任意の適切な手段を使用して取り付けることができる。ペリクルフレーム 402 は、レチクル 410 上の開口部またはアパーチャを画定する。ペリクル膜 102, 202 は、アパーチャを覆う。ペリクル膜 102, 202 は、ペリクルフレーム 402 によって、レチクル 410 の前面に懸架されている。ペリクルフレーム 402 の高さまたは厚さは、レチクル 410 の主面とペリクル膜 102, 202 との間の距離が、1 mm ~ 6 mm の範囲であることができる。

40

【0131】

ここで、図 5 を参照すると、CNT ペリクル膜 102, 202 を形成する方法 500 が一般的に説明される。

【0132】

方法 500 は、ステップ 502 において、第 1 の加圧面 106, 206 と第 2 の加圧面

50

106, 206との間で少なくとも1つのCNTフィルム104, 204a, 204bを加圧することによって、少なくとも1つのCNTフィルム104, 204a, 204bのオーバーラップするCNT110, 210を結合して、これにより、自立型CNTペリクル膜102, 202を形成するステップを含む。

【0133】

方法500は、ステップ504において、少なくとも1つのCNTフィルム104, 204a, 204bを加圧する前に、少なくとも1つのCNTフィルム104, 204a, 204b上にコーティングを形成するステップをさらに含むことができる。

【0134】

方法500は、ステップ506において、加圧502しながら、少なくとも1つのCNTフィルム104, 204a, 204bを加熱するステップをさらに含むことができる。

10

【0135】

方法500は、ステップ508において、加圧502した後、CNT110, 210上にコーティングを形成するステップをさらに含むことができる。前記コーティングを形成するステップ508は、B、B₄C、ZrN、Mo、Ru、TiN、SiC、a-Cおよびグラフェンからなる群から選択される材料を含むコーティングを形成するステップを含むことができる。

【0136】

方法500は、ステップ510において、グラフェンフレイク302をCNTペリクル膜102, 202の主表面上に堆積させることによって、グラフェンフレイクコーティング層300を形成するステップをさらに含むことができる。ステップ508および510の両方が実行される場合に、ステップ510は、ステップ508の前に行うのが有利であることに留意されたい。したがって、ステップ508で生成されたコーティングは、グラフェンフレイクコーティング層を覆うように形成することができる。

20

【0137】

方法500は、ステップ512において、CNTペリクル膜102, 202を、ペリクル400を形成するためのペリクルフレーム402に固定するステップをさらに含むことができる。

【0138】

方法500は、ステップ514において、ペリクル400を、レチクルシステム412を形成するためのレチクルに取り付けるステップをさらに含むことができる。

30

【0139】

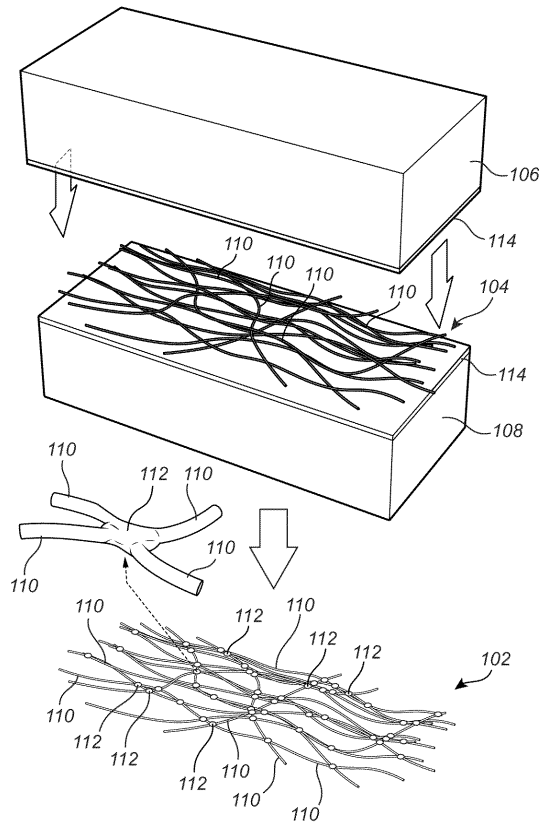
上記において、本発明の概念は、限定された数の実施形態を参照して主に説明された。しかしながら、当業者には容易に理解されるように、上述したもの以外の他の実施形態も、添付の特許請求の範囲によって規定される本発明の概念の範囲内で同等に可能である。

【0140】

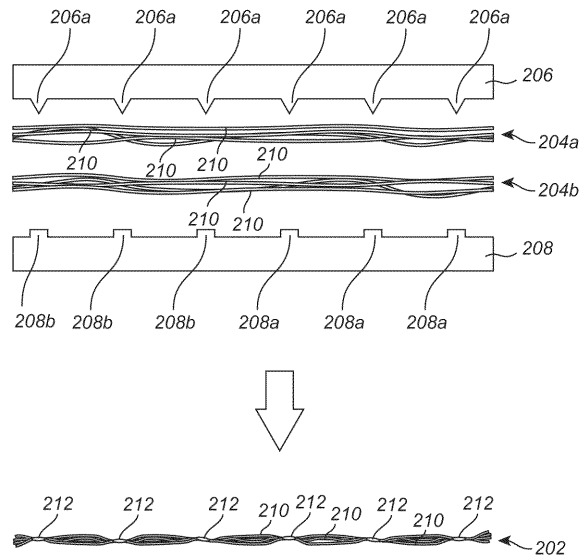
加えて、開示された実施形態に対する変形は、図面、開示、および添付の特許請求の範囲の研究から、請求された発明を実施する際の当業者によって理解され、達成され得る。特許請求の範囲において、“含む”という単語は、他の要素またはステップを排除するものではなく、不定冠詞“a”または“an”は、複数を除外しない。特定の手段が相互に異なる従属請求項に列挙されているという単なる事実は、これらの測定された組み合わせが有利に使用できないことを示すものではない。

40

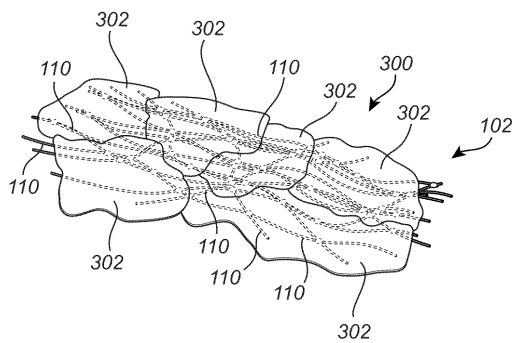
【図 1】



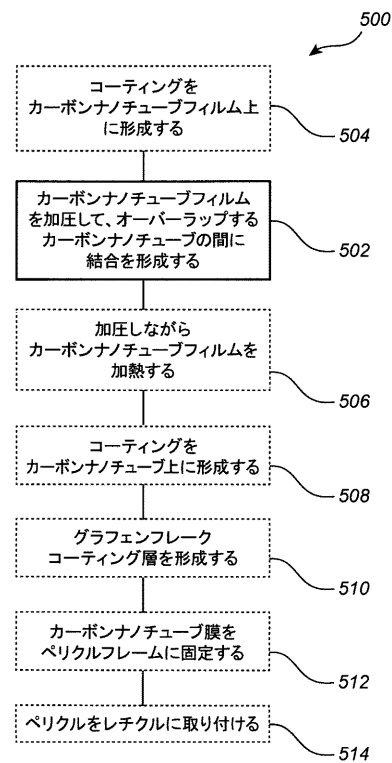
【図 2】



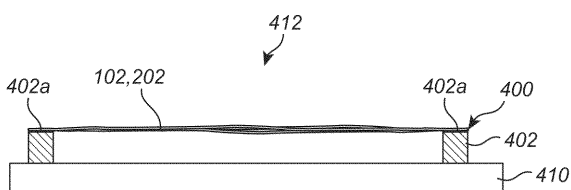
【図 3】



【図 5】



【図 4】



フロントページの続き

(74)代理人 100122286

弁理士 仲倉 幸典

(72)発明者 エミリー・ギャラガー

ベルギー 3 0 0 1 ルーヴァン、カベルドリーフ 7 5 番 アイメック・ヴェーゼットウェー内

(72)発明者 セドリック・ハイヘバールト

ベルギー 3 0 0 1 ルーヴァン、カベルドリーフ 7 5 番 アイメック・ヴェーゼットウェー内

(72)発明者 イヴァン・ポランティエ

ベルギー 3 0 0 1 ルーヴァン、カベルドリーフ 7 5 番 アイメック・ヴェーゼットウェー内

(72)発明者 ハンス・クリストフ・アデルマン

ベルギー 3 0 0 1 ルーヴァン、カベルドリーフ 7 5 番 アイメック・ヴェーゼットウェー内

(72)発明者 マリーナ・ティンメルマンス

ベルギー 3 0 0 1 ルーヴァン、カベルドリーフ 7 5 番 アイメック・ヴェーゼットウェー内

(72)発明者 イ・ジェウク

ベルギー 3 0 0 1 ルーヴァン、カベルドリーフ 7 5 番 アイメック・ヴェーゼットウェー内

審査官 田中 秀直

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 7 / 0 0 3 8 6 7 6 (U S , A 1)

特開 2 0 1 2 - 1 7 1 8 6 1 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 2 1 2 6 4 0 (U S , A 1)

米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 3 7 7 4 6 2 (U S , A 1)

特開 2 0 1 4 - 2 3 4 3 3 8 (J P , A)

特開 2 0 1 5 - 2 0 3 0 0 3 (J P , A)

特開 2 0 1 6 - 0 8 0 9 6 7 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 1 7 / 0 0 3 8 6 7 5 (U S , A 1)

国際公開第 2 0 1 4 / 0 6 5 2 4 1 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 3 F 1 / 6 2