



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I845855 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：110128704

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 04 日

(51)Int. Cl. : G03F1/62 (2012.01)

G03F1/64 (2012.01)

G03F7/20 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30)優先權：2020/08/05 日本

2020-133262

(71)申請人：日商三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)

日本

(72)發明人：小野陽介 ONO, YOUSUKE (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

TW 201327052A

TW 201502696A

JP 11-167198A

JP 2019-168502A

JP 2019-174628A

審查人員：吳彥華

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：12 共 62 頁

(54)名稱

防護膜、曝光原版、曝光裝置、防護膜的製造方法及半導體裝置的製造方法

(57)摘要

一種防護膜，包括：防護薄膜，包括含碳率為 40 質量%以上的碳系的膜；以及支撐框，支撐防護薄膜，其中，防護薄膜與支撐框接觸，且所述防護膜滿足下述條件 1 及條件 2 的至少一者。〔條件 1〕支撐框的與防護薄膜接觸之面的粗糙度 Ra 為 1.0 μm 以下。〔條件 2〕支撐框中，在位於與防護薄膜接觸之面側且位於防護膜的內部側的緣部，凹凸的寬度為 10 μm 以下。

A pellicle includes a pellicle film including at least one selected from the group consisting of a carbon-based film having a carbon content of 40% by mass or more, polysilicon, and silicon carbide, and a support frame for supporting the pellicle film, the support frame and the pellicle film are in contact with each other, the pellicle satisfies at least one of the following conditions 1 and 2.

[Condition 1]

The roughness Ra of the surface of the support frame in contact with the pellicle film is 1.0 μm or less.

[Condition 2]

The width of the unevenness is 10 μm or less at the edge portion of the support frame on the surface side in contact with the pellicle film and on the inner side of the pellicle.

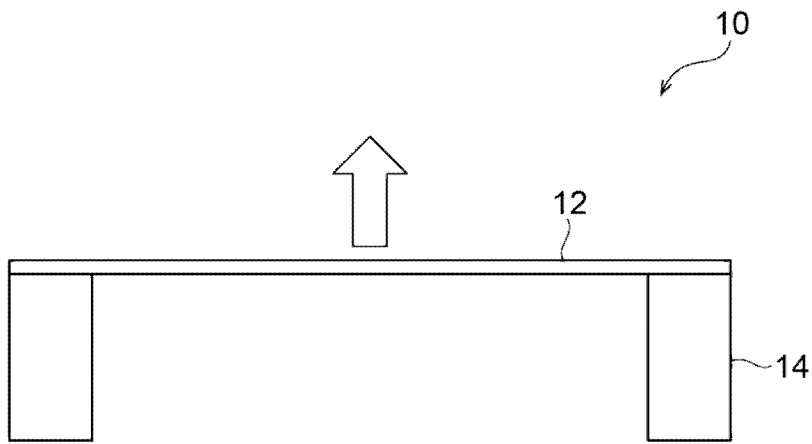
指定代表圖：

符號簡單說明：

10:防護膜

12:防護薄膜

14:支撐框



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】防護膜、曝光原版、曝光裝置、防護膜的製造方法及半導體裝置的製造方法

【英文發明名稱】PELLICLE, EXPOSURE PATTERN PLATE, EXPOSURE DEVICE, METHOD OF MANUFACTURING PELLICLE, AND METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

【中文】

一種防護膜，包括：防護薄膜，包括含碳率為 40 質量%以上的碳系的膜；以及支撐框，支撐防護薄膜，其中，防護薄膜與支撐框接觸，且所述防護膜滿足下述條件 1 及條件 2 的至少一者。〔條件 1〕支撐框的與防護薄膜接觸之面的粗糙度 Ra 為 1.0 μm 以下。

〔條件 2〕支撐框中，在位於與防護薄膜接觸之面側且位於防護膜的內部側的緣部，凹凸的寬度為 10 μm 以下。

【英文】

A pellicle includes a pellicle film including at least one selected from the group consisting of a carbon-based film having a carbon content of 40% by mass or more, polysilicon, and silicon carbide, and a support frame for supporting the pellicle film, the support frame and the pellicle film are in contact with each other, the pellicle satisfies at least one of the following conditions 1 and 2.

[Condition 1]

The roughness Ra of the surface of the support frame in contact with the pellicle film is 1.0 μm or less.

[Condition 2]

The width of the unevenness is 10 μm or less at the edge portion of the support frame on the surface side in contact with the pellicle film and on the inner side of the pellicle.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

10:防護膜

12:防護薄膜

14:支撐框

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】防護膜、曝光原版、曝光裝置、防護膜的製造方法及半導體裝置的製造方法

【英文發明名稱】PELLICLE, EXPOSURE PATTERN PLATE, EXPOSURE DEVICE, METHOD OF MANUFACTURING PELLICLE, AND METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

【技術領域】

【0001】本揭示是有關於一種防護膜、曝光原版、曝光裝置、防護膜的製造方法及半導體裝置的製造方法。

【先前技術】

【0002】於對電子零件、印刷基板、顯示面板等物體的表面塗佈感光性的物質並曝光成圖案狀來形成圖案的技術（光微影（photolithography））中，使用了於被稱為光罩的單面形成有圖案的透明基板。

近年來，隨著曝光圖案的高精細化的發展，作為曝光的光源，代替深紫外（Deep UltraViolet，DUV）光，波長更短的極紫外（Extreme UltraViolet，EUV）光的利用正在擴大。於使用 EUV 光的曝光方法中，有時使用包括將曝光光反射的反射層的光罩。

【0003】例如，於專利文獻 1 中揭示了一種微影用途，其特徵在於，防護膜框內側面的表面粗糙度處於 $Ra0.3\ \mu m \sim 0.9\ \mu m$ 、 $Rt4.0\ \mu m \sim 8.5\ \mu m$ 、 $RMS0.3\ \mu m \sim 1.1\ \mu m$ 的範圍，且框內側面經黏著性樹脂塗

數。

【0004】例如，於專利文獻 2 中揭示了一種液晶用大型防護膜，防護膜面積為 1000 cm^2 以上，所述液晶用大型防護膜的特徵在於，框架的防護薄膜接著面的表面粗糙度為 $Ra0.4\text{ }\mu\text{m}\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ ，且經由接著劑貼合防護薄膜。

【0005】例如，於專利文獻 3 中揭示了：為了於防護膜的框體上附著有污物等的情況下容易進行偵測而實施噴砂處理。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】專利文獻 1：日本專利特開平 11-167198 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2006-184704 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2012-159671 號公報

【發明內容】

【0007】[發明所欲解決之課題]

於光微影中，於真空環境下進行利用 EUV（Extreme Ultra Violet：極紫外）光的曝光。

當曝光開始時，曝光裝置整體被抽真空，並於連接於曝光裝置內部的加載互鎖腔室(load-lock chamber)內配置防護膜及光罩，於加載互鎖腔室內部，自大氣壓環境變化為真空環境。

於該加載互鎖腔室的抽真空時，有防護膜外部的氣壓下降速度較防護膜內部的氣壓下降速度快的傾向。因此，如圖 1 所示，藉由曝光裝置的抽真空，被支撐框 14 支撐的防護薄膜 12 會沿自防

防護膜 10 的內部朝向防護膜 10 的外部的方向鼓起。

另一方面，於曝光結束時，防護膜自曝光裝置內被搬送至加載互鎖腔室，加載互鎖腔室內部自真空環境變化為大氣壓環境。因此，如圖 2 所示，於曝光結束時，被支撐框 14 支撐的防護薄膜 12 沿自防護膜 10 的外部朝向防護膜 10 的內部的方向受到按壓。

此處，存在以下問題：如圖 3 的 (a) 及 (b) 所示，於支撐框與防護薄膜的接觸面中，於支撐框的防護膜內部側的緣部容易發生應力集中，防護薄膜容易破損。

進而認為，於如專利文獻 3 所記載般為了容易偵測異物而對防護膜實施噴砂處理的情況下，所述問題會變得更顯著。

另外，並不限於曝光裝置內部的抽真空及大氣壓開放，於對裝設有防護膜的光罩進行操作時，防護薄膜會因氣流而受到壓力，亦如圖 1 及圖 2 般產生膜的鼓起。

【0008】本揭示的一實施方式所欲解決之課題是提供一種可抑制防護薄膜的破損的防護膜、曝光原版及曝光裝置。

本揭示的另一實施方式所欲解決之課題是提供一種可抑制防護薄膜的破損的防護膜的製造方法及半導體裝置的製造方法。

[解決課題之手段]

【0009】用以解決所述課題的具體手段包含以下態樣。

<1> 一種防護膜，包括：防護薄膜，包括選自由含碳率為 40 質量%以上的碳系的膜、多晶矽、及碳化矽所組成的群組中的至少一個；以及支撐框，支撐所述防護薄膜，其中，所述防護薄膜

與所述支撐框接觸，且所述防護膜滿足下述條件 1 及條件 2 的至少一者。

〔條件 1〕

所述支撐框的與所述防護薄膜接觸之面的粗糙度 Ra 為 1.0 μm 以下。

〔條件 2〕

所述支撐框中，在位於與所述防護薄膜接觸之面側且位於防護膜的內部側的緣部，凹凸的寬度為 10 μm 以下。

<2> 如<1>所述的防護膜，其中，所述防護薄膜包括所述含碳率為 40 質量%以上的碳系的膜。

<3> 如<1>或<2>所述的防護膜，其中，所述碳系的膜是包含碳奈米管的膜。

<4> 如<1>至<3>中任一項所述的防護膜，滿足所述條件 1 及所述條件 2 兩者。

所述<4>亦可如以下的<4-1>所述般變換表達。

<4-1> 如<1>至<3>中任一項所述的防護膜，包括：防護薄膜，包含碳奈米管；以及支撐框，支撐所述防護薄膜，其中，所述防護薄膜與所述支撐框接觸，且所述支撐框的與所述防護薄膜接觸之面的粗糙度 Ra 為 1.0 μm 以下，所述支撐框中，在位於與所述防護薄膜接觸之面側且位於防護膜的內部側的緣部，凹凸的寬度為 10 μm 以下。

<5> 如<1>至<4>中任一項所述的防護膜，其中，所述

支撐框包括：第一支撐框，支撐所述防護薄膜；以及第二支撐框，連接於所述第一支撐框。

< 6 > 一種曝光原版，包括：原版，具有圖案；以及如 < 1 > 至 < 5 > 中任一項所述的防護膜，裝設於所述原版的具有圖案之側的面上。

< 7 > 一種曝光裝置，具有如 < 6 > 所述的曝光原版。

< 8 > 一種曝光裝置，具有：光源，放出曝光光；如 < 6 > 所述的曝光原版；以及光學系統，將自所述光源放出的所述曝光光引導至所述曝光原版，其中，所述曝光原版是以自所述光源放出的所述曝光光透過所述防護薄膜而照射至所述原版的方式配置。

< 9 > 如 < 8 > 所述的曝光裝置，其中，所述曝光光為 EUV 光。

< 10 > 一種防護膜的製造方法，包括：準備碳奈米管的步驟；準備支撐框的步驟；將所述碳奈米管成膜為片狀來製造防護薄膜的步驟；以及將所述防護薄膜以覆蓋具有開口部的支撐框的所述開口部的方式連接於支撐框的步驟，其中，所述支撐框的於要製造的防護膜中與防護薄膜接觸之面的粗糙度 Ra 為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下，所述支撐框中，於要製造的防護膜中位於與防護薄膜接觸之面側且位於防護膜的內部側的緣部，凹凸的寬度為 $10\ \mu\text{m}$ 以下。

< 11 > 一種半導體裝置的製造方法，包括：使自光源放出的曝光光透過如 < 6 > 所述的曝光原版的所述防護薄膜而照射至所述原版，並藉由所述原版使其反射的步驟；以及使藉由所述原版而

反射的曝光光透過所述防護薄膜而照射至感應基板，藉此將所述感應基板曝光成圖案狀的步驟。

[發明的效果]

【0010】 根據本揭示的一實施方式，能夠提供一種可抑制防護薄膜的破損的防護膜、曝光原版及曝光裝置。

根據本揭示的另一實施方式，能夠提供一種可抑制防護薄膜的破損的防護膜的製造方法及半導體裝置的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0011】

圖 1 是用於說明使曝光裝置內自大氣壓狀態變化成真空狀態時的防護膜的變化的概略圖。

圖 2 是用於說明使曝光裝置內自真空狀態變化為大氣壓狀態時的防護膜的變化的概略圖。

圖 3 的 (a) 是表示在進行抽真空前的大氣壓狀態下支撐框的防護膜內部側的緣部的概略圖，(b) 是表示在曝光結束且防護膜所處的環境自真空環境變化為大氣壓環境時支撐框的防護膜內部側的緣部的概略圖。

圖 4 是表示本揭示的防護膜的概略剖面圖。

圖 5 是表示粗糙度 Ra 的測定中的觀察部位的立體圖。

圖 6 是用於說明粗糙度 Ra 的測定中的測定畫面的概略圖。

圖 7 是表示粗糙度 Ra 的測定中的測定範圍的圖。

圖 8 是用於說明本揭示中的支撐框的防護薄膜接觸面及緣部

的剖面圖。

圖 9 是用於說明「支撐框的四個長邊的中心部」的概略圖。

圖 10 是表示在測定緣部的凹凸時使用的、包括緣部輪廓線 1 及緣部輪廓線 2 的顯微鏡像的圖。

圖 11 是作為本揭示的曝光裝置的一例的 EUV 曝光裝置的概略剖面圖。

圖 12 是表示膨出試驗中的測定裝置的概略圖。

【實施方式】

【0012】於本揭示中，使用「～」所表示的數值範圍是指包含「～」的前後所記載的數值分別作為最小值及最大值的範圍。

於本揭示中階段性記載的數值範圍中，某數值範圍中所記載的上限值或下限值可置換為其他階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。另外，於本揭示中所記載的數值範圍中，某數值範圍中所記載的上限值或下限值可置換為實施例中所示的值。

於本揭示中，兩個以上的較佳態樣的組合為更佳的態樣。

於本揭示中，於存在多種相當於各成分的物質的情況下，只要無特別說明，則各成分的量是指多種物質的合計量。

於本說明書中，用語「步驟」不僅包含獨立的步驟，即便於無法與其他步驟明確區分的情況下，只要達成該步驟所期望的目的，則亦包含於本用語中。

【0013】《防護膜》

本揭示的防護膜包括：防護薄膜，包括選自由含碳率為 40 質

量%以上的碳系的膜、多晶矽、及碳化矽所組成的群組中的至少一個；以及

支撐框，支撐所述防護薄膜，其中，

所述防護薄膜與所述支撐框接觸，且

所述防護膜滿足下述條件 1 及條件 2 的至少一者。

〔條件 1〕

所述支撐框的與所述防護薄膜接觸之面的粗糙度 Ra 為 $1.0\ \mu m$ 以下。

〔條件 2〕

所述支撐框中，在位於與所述防護薄膜接觸之面側且位於防護膜的內部側的緣部，凹凸的寬度為 $10\ \mu m$ 以下。

【0014】本揭示的防護膜較佳為防護薄膜包含所述含碳率為 40 質量%以上的碳系的膜。

即，本揭示的防護膜較佳為包括：防護薄膜，包括含碳率為 40 質量%以上的碳系的膜；以及支撐框，支撐所述防護薄膜，其中，所述防護薄膜與所述支撐框接觸，且所述防護膜滿足下述條件 1 及條件 2 的至少一者。

〔條件 1〕

所述支撐框的與所述防護薄膜接觸之面的粗糙度 Ra 為 $1.0\ \mu m$ 以下。

〔條件 2〕

所述支撐框中，在位於與所述防護薄膜接觸之面側且位於防

護膜的內部側的緣部，凹凸的寬度為 10 μm 以下。

【0015】本揭示的防護膜藉由為所述結構，可抑制防護薄膜的破損。

特別是於利用 EUV 光的曝光中，正在研究使用碳奈米管（亦稱為 CNT（carbon nanotube））膜的防護膜。

先前的防護膜多數情況下於支撐框與防護薄膜之間具有接著劑層，因此接著劑層防止防護薄膜與支撐框的直接接觸，不易發生防護薄膜的破損。

但是，使用 CNT 膜的防護膜多數情況下成為支撐框與防護薄膜直接接觸的結構。另外，CNT 膜與先前的包括多晶矽的膜相比而柔軟，容易因變形而產生應力集中。

根據以上情況，於使用 CNT 膜的防護膜中，防護薄膜的破損這一所述課題更為顯著。

【0016】所謂「防護薄膜與支撐框接觸」是指防護薄膜及支撐框的至少一部分不介隔樹脂接著劑層而貼附的結構，較佳為防護薄膜及支撐框的全部不介隔樹脂接著劑層而貼附的結構。

只要相當於所述結構，則亦可使用用於貼附防護薄膜與支撐框的材料。例如，亦可於防護薄膜及/或支撐框設置有塗敷層等層。

作為塗敷層的材料，並無特別限制，例如可為無機材料、金屬系材料、半導體系材料等，亦可包含 Be、Ru、Ge、Pd、Si、Nb、Zr、Mo 等。

就製造成本及良率的觀點而言，較佳為未於防護薄膜及/或支撐框設置塗敷層。另外，就進一步提高透過率的觀點而言，較佳為

未於防護薄膜設置塗敷層。

【0017】本揭示的防護膜較佳為滿足所述條件 1 及所述條件 2 兩者。

具體而言，本揭示的防護膜亦較佳為以下的態樣。

本揭示的防護膜的一實施方式包括：防護薄膜，包含碳奈米管；以及支撐框，支撐防護薄膜，其中，防護薄膜與支撐框接觸，且支撐框的與防護薄膜接觸之面（亦稱為防護薄膜接觸面）的粗糙度 Ra 為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下，支撐框中，在位於與防護薄膜接觸之面側且位於防護膜的內部側的緣部，凹凸的寬度為 $10\ \mu\text{m}$ 以下。

【0018】以下，參照圖 4 對本揭示的防護膜進行說明。圖 4 是表示本揭示的防護膜 10 的概略剖面圖。防護膜 10 是防護薄膜 12 與支撐框 14 接著而構成，於支撐框 14 形成有通氣孔 16，且形成有原版用接著劑層 15。

【0019】〈支撐框〉

本揭示的防護膜包括支撐防護薄膜的支撐框。

另外，本揭示的防護膜滿足下述條件 1 及條件 2 的至少一者。

〔條件 1〕

所述支撐框的與所述防護薄膜接觸之面的粗糙度 Ra 為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下。

〔條件 2〕

所述支撐框中，在位於與所述防護薄膜接觸之面側且位於防護膜的內部側的緣部，凹凸的寬度為 $10\ \mu\text{m}$ 以下。

如圖 4 所示，支撐框(即防護膜框)14 用於支撐防護薄膜 12。

【0020】如圖 4 所示，支撐框 14 可具有通氣孔 16，所述通氣孔 16 用於使防護膜 10 及原版（未圖示）所包圍的區域、與 EUV 曝光裝置內的氣壓一定。再者，如上所述，即便於未設置通氣孔 16 的情況下，只要本揭示的防護薄膜為不織布形狀，則亦可藉由薄膜自身具有通氣性創造真空環境及減壓環境。

因利用 EUV 光的曝光是於真空環境（減壓環境）下進行，故於減壓成真空時，防護薄膜 12 會因壓力差而伸縮。此時，有防護薄膜破損之虞。較佳為以異物不會進入防護膜 10 及原版所包圍的區域的方式，於通氣孔 16 中配設過濾器。

作為過濾器，可列舉超低滲透空氣(Ultra Low Penetration Air, ULPA) 過濾器、金屬篩等。另外，支撐框 14 亦可於不會對曝光造成障礙的範圍內著色，以易於進行檢查。

【0021】另外，本揭示的防護膜滿足條件 1 及條件 2 的至少一者。

本揭示的防護膜較佳為滿足條件 1 及條件 2 兩者。

【0022】〔條件 1〕

（支撐框的粗糙度 Ra）

本揭示的防護膜的防護薄膜與支撐框接觸，且於條件 1 中，支撐框的與防護薄膜接觸之面的粗糙度 Ra 為 1.0 μm 以下。

藉此，於支撐框與防護薄膜接觸的面，可抑制起因於應力集中的 CNT 膜的破損。

【0023】於支撐框中，於存在與防護薄膜接觸面垂直的方向上的凹

凸的情況下，當將防護薄膜貼附於支撐框時，防護薄膜會因凹凸而被拉伸。於凹凸的曲率不同的情況下，拉伸的比例（或應力）不同，因此於凹凸的邊緣部分會產生褶皺及應力的集中點。

關於因凹凸部分而被拉伸的部位，由於 EUV 曝光中的進行抽真空的步驟等而被追加更高的張力，因此於防護薄膜中容易發生破損。

防護薄膜接觸面的凹凸越大（即 Ra 越大），防護薄膜被拉伸的量越大，於凹凸部位越容易產生應力，因此防護薄膜容易破損。

【0024】就上述觀點而言，藉由本揭示支撐框的防護薄膜接觸面的粗糙度 Ra 為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下，可抑制起因於應力集中的 CNT 膜的破損。

【0025】就抑制起因於應力集中的 CNT 膜的破損的觀點而言，支撐框的防護薄膜接觸面的粗糙度 Ra 較佳為 $0.8\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下。

支撐框的防護薄膜接觸面的粗糙度 Ra 的下限並無特別限制，但可為 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上，亦可為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上。

【0026】粗糙度 Ra 是依據日本工業標準（Japanese Industrial Standards，JIS）B0601（2001 年），使用雷射顯微鏡來測定。

具體而言，粗糙度 Ra 藉由以下的方法進行測定。

【0027】＜粗糙度 Ra 的測定＞

支撐框的與防護薄膜相接的防護薄膜接觸面的粗糙度 Ra 使用雷射顯微鏡進行測定。

具體而言，使用基恩士（Keyence）股份有限公司製造的形狀分析雷射顯微鏡（例如，VK 系列的 VK-100），將物鏡的倍率設為 20 倍，將支撐框以防護薄膜接觸面與入射光垂直的方式配置於載台上。

圖 5 是表示粗糙度 Ra 的測定中的觀察部位的立體圖。

如圖 5 所示，觀察部位為支撐框的長邊的中心部分。另外，作為觀察部位，設置為亦包括位於支撐框的內側（即防護膜的內部側）的緣部。

【0028】圖 6 是用於說明粗糙度 Ra 的測定中的測定畫面的概略圖。

對載台位置及樣本位置進行配置，以使得如圖 6 所示，支撐框的緣部以於測定畫面中包含 $200\ \mu\text{m}$ 的空間的方式進入畫面內。

高度的測定範圍的設定按照以下的程序進行。

切換為利用雷射的觀察模式，上限設定設為以支撐框的表面為基準高 $5\ \mu\text{m}$ 的位置，下限位置設定為以設定為上限的位置為基準低 $30\ \mu\text{m}$ 左右的位置。

掃描寬度（即雷射觀察的間距、及解析度）設為 $0.1\ \mu\text{m}$ ，獲得包含高度輪廓資訊的顯微鏡像。

【0029】圖 7 是表示粗糙度 Ra 的測定中的測定範圍的圖。

如圖 7 所示，於自支撐框的緣部離開約 $100\ \mu\text{m}$ 的位置，指定（與緣部垂直的方向上為 $50\ \mu\text{m}$ ） $\times$ （與緣部平行的方向上為 $500\ \mu\text{m}$ ）的與緣部平行的範圍作為測定範圍來求出粗糙度 Ra。

【0030】作為使支撐框的防護薄膜接觸面的粗糙度 Ra 為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以

下的方法，並無特別限制。例如可列舉對支撐框的防護薄膜接觸面進行研磨的研磨法、將支撐框的防護薄膜接觸面被覆的被覆法等。

【0031】〔研磨法〕

作為研磨法，可使用光磨(buff)研磨、帶式研磨、刷子(brush)法、鋼絲棉(steel wool)法、滾筒(barrel)法、研光(lapping)研磨法、磨床(grinder)研磨、化學機械研磨(chemical mechanical polishing，CMP)研磨法等機械研磨法。

【0032】為了更良好地降低粗糙度 Ra，較佳為以下方法。

～化學研磨法～

作為降低粗糙度 Ra 的方法，可列舉化學研磨法。

作為化學研磨法，可列舉：使用氫氧化鈉水溶液等的鹼蝕刻法；

使用磷酸、硝酸與硫酸的混合液、磷酸與硝酸的混合液、磷酸與硫酸的混合液等的酸性蝕刻法；

使用氟化氫、氫氟酸等氟化合物的蝕刻法等。

【0033】例如，作為使用鋁的化學研磨的方法，可採用所述鹼蝕刻法或酸性蝕刻法。

另外，作為對玻璃進行化學研磨的方法，可採用使用氟化氫、氫氟酸等氟化合物的蝕刻法。

【0034】～電解研磨法～

作為降低粗糙度 Ra 的方法，可列舉電解研磨法。

電解研磨法是將研磨對象物連接於陽極側，且於陰極側使用

碳等以電化學方式對表面進行研磨的方法。

作為電解液，於支撐框為鋁的情況下可列舉磷酸-硫酸系或鹼系（例如無水碳酸鈉-磷酸鈉），於支撐框為不鏽鋼的情況下可列舉磷酸-硫酸系等。

【0035】〔被覆法〕

作為被覆法，可列舉利用鍍敷、塗佈、物理或化學的堆積方法等，於支撐框表面堆積厚度 $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 左右的堆積物的方法。

藉由利用所述堆積方法使被覆材料堆積於支撐框表面來形成膜。而且，亦可藉由對所述膜進行加熱而使堆積層熔解來降低支撐框表面的粗糙度 R_a 。

【0036】〔條件 2〕

（緣部的凹凸）

於條件 2 中，本揭示的支撐框中，在位於與防護薄膜接觸之面側且位於防護膜的內部側的緣部（於本揭示中，亦簡稱為緣部），凹凸的寬度為 $10\ \mu\text{m}$ 以下。

藉此，於支撐框的緣部，可抑制起因於應力集中的 CNT 膜的破損。

【0037】就上述觀點而言，於本揭示的支撐框的緣部中，凹凸的寬度較佳為 $8\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $6\ \mu\text{m}$ 以下，進而佳為 $4\ \mu\text{m}$ 以下。

本揭示的支撐框中，關於緣部的凹凸的下限並無特別限制，但可為超過 $0.1\ \mu\text{m}$ ，亦可為 $1\ \mu\text{m}$ 以上。

【0038】於本揭示的支撐框中，所謂「位於與防護薄膜接觸之面側且位於防護膜的內部側的緣部」是指防護薄膜的支撐體的輪廓線。

具體而言，參照圖 8 進行說明。

圖 8 是用於說明本揭示的支撐框 14 的防護薄膜接觸面 101 及緣部 103 的剖面圖。

本揭示的支撐框具有與防護薄膜接觸的防護薄膜接觸面 101。另外，本揭示的支撐框具有位於與防護薄膜接觸之面側且於製造出防護膜的情況下位於防護膜的內部（即，由支撐框的周圍形成的空間）側的緣部 103。所述防護薄膜接觸面 101 與所述緣部 103 連續，於所述緣部 103 中，凹凸的寬度為 10 μm 以下。

【0039】如上所述，由於曝光裝置的抽真空，防護薄膜沿自防護膜內部朝向防護膜外部的方向鼓起。另一方面，於曝光結束時，防護薄膜沿自防護膜外部朝向防護膜內部的方向受到按壓。

此時，於防護薄膜容易集中應力，防護薄膜容易破損。特別是於防護薄膜中，應力最集中的部位是支撐框的長邊的中心部分。

【0040】於本揭示中，關於緣部的凹凸的寬度，如圖 9 所示，於支撐框的四個長邊的中心部分測定緣部的凹凸的寬度，若緣部的凹凸的寬度於所有四個中心部分為 10 μm 以下，則判斷為「緣部的凹凸的寬度為 10 μm 以下」。

【0041】＜緣部的凹凸的寬度的測定＞

與防護薄膜相接的支撐框的緣部中凹凸的寬度是使用雷射顯微鏡來測定。

具體而言，使用基恩士（Keyence）股份有限公司製造的形狀分析雷射顯微鏡（VK 系列及 VK-100），將物鏡的倍率設為 20 倍，將支撐框以防護薄膜接觸面與入射光垂直的方式配置於載台上。

觀察部位是支撐框的四條長邊的中心部分。另外，作為觀察部位，設置為亦包括位於支撐框的內側（即防護膜的內部側）的緣部。

接著，利用與所述粗糙度 Ra 的測定中記載的方法相同的方法，獲得包含高度輪廓資訊的顯微鏡像。

【0042】圖 10 是表示緣部的包括緣部輪廓線 1 及緣部輪廓線 2 的顯微鏡像的圖。

如圖 10 所示，對所獲得的顯微鏡像進行緣部的輪廓線的提取。

於顯微鏡像中，以與緣部中最突出的部分（即凸部）相接的方式，描繪與緣部平行的線（亦稱為緣部輪廓線 1）。

另外，於顯微鏡像中，以與緣部中最向內側凹陷的部分（即凹部）相接的方式，描繪與緣部輪廓線 1 水平的線（亦稱為緣部輪廓線 2）。

求出所獲得的緣部輪廓線 1 與緣部輪廓線 2 之差，作為緣部的凹凸的寬度。

【0043】再者，例如，於為顯微鏡像中輪廓線不清晰的支撐框的情況下，顯示高度輪廓的像，將位於自防護薄膜接觸面側（最上部）向下 10 μm 左右處的部分的等高線作為輪廓線，求出所述緣部輪

廓線 1 及緣部輪廓線 2，並測定緣部的凹凸的寬度。

【0044】作為使緣部的凹凸的寬度為 10 μm 以下的方法，並無特別限制。例如，亦可使用所述研磨法、被覆法等。

【0045】作為對支撐框的緣部進行研磨的方法，較佳為多用作對矽基板的緣部進行研磨的方法的斜角（bevel）研磨法。

例如，作為斜角研磨法，可使用日本專利特開 2007-005661 號公報中記載的方法。

【0046】（蝕刻）

作為使支撐框的緣部中凹凸的寬度為 10 μm 以下的方法，亦較佳為使用蝕刻。

【0047】作為蝕刻的方法，並無特別限制。

作為包含矽的支撐框的蝕刻方法，例如可使用異向性蝕刻，亦可使用等向性蝕刻，但較佳為使用異向性蝕刻。

【0048】作為異向性蝕刻的方法，例如可使用利用鹼的異向性濕式蝕刻、及利用深度反應離子蝕刻（Reactive Ion Etching，RIE）的異向性氣體蝕刻。

【0049】作為利用鹼的異向性濕式蝕刻的化學藥液，可使用氫氧化四甲基銨水溶液、氫氧化鉀水溶液等。

【0050】作為用於深度 RIE 的氣體的種類，可使用 C_4H_8 、 SF_6 等氣體。

【0051】於進行蝕刻時，可使用蝕刻遮罩。

藉由使用蝕刻遮罩，可對要進行蝕刻的部分進行圖案化。藉

此，可容易地進行直線性高且粗糙度少的圖案化。

【0052】作為蝕刻遮罩的材質，例如於使用利用鹼的濕式蝕刻的情況下，可使用 SiN、SiO₂、SiON 等，於使用深度 RIE 的情況下，可使用 SiN、光阻劑等。

【0053】於進行異向性蝕刻後，亦可出於去除凹凸的目的而進行利用 XeF₂ 氣體等的等向性蝕刻。

【0054】關於支撐框的材質、形狀等，只要是能夠支撐本揭示的防護薄膜的框，則並無特別限制。

作為支撐框的材質，可含有鋁、鈦、不鏽鋼、陶瓷系材料（例如矽、玻璃等）、聚乙烯等樹脂等。

上述中，就水的含量不多而可抑制逸氣的量的觀點而言，作為支撐框的材質，較佳為含有鋁、鈦、不鏽鋼、矽或玻璃，更佳為含有鋁、鈦或矽。

【0055】就水的含量不多而可抑制逸氣的量的觀點而言，支撐框較佳為實施使表面為疏水性的處理，亦較佳為使用水的含量不多的材料（例如無機材料、陶瓷系材料等）對表面進行塗敷。

【0056】支撐框亦可包括支撐防護薄膜的第一支撐框、以及連接於第一支撐框的第二支撐框。

另外，於支撐框包括第一支撐框以及第二支撐框的情況下，第一支撐框與第二支撐框亦可經由接著劑層接著。

例如，於本揭示中，包括具有於第一支撐框上連接第二支撐框的結構的支撐框的防護膜可由多個支撐防護薄膜的第一支撐框

的製造者及於第一支撐框上連接第二支撐框者合作來製造。

本揭示的防護膜亦包括以下結構：其包括與第二支撐框連接之前的階段的防護薄膜以及第一支撐框。

【0057】朝支撐框固定防護薄膜的程序及方法並無特別限制。另外，亦可將經蝕刻的基板用作支撐框的一部分。例如，可於金屬、矽基板、玻璃、樹脂、鹽等可藉由特定的處理方法去除的基板上積層防護薄膜，之後可結合框的尺寸，於與防護薄膜的配置面為相反面的基板表面施加遮罩，並殘留遮罩形狀進行蝕刻或溶解。藉此可獲得將基板的一部分用作支撐框的防護膜。

【0058】用於使基板的形狀與框形狀一致的修整方法並無特別限制。於使用矽基板的情況下，可使用機械式地切割晶圓的方法、或雷射修整的方法。

【0059】＜防護薄膜＞

（碳系的膜）

本揭示的防護薄膜包括含碳率為 40 質量%以上的碳系的膜。

防護薄膜藉由包括碳系的膜，可提高 EUV 光的透過率。

另外，含碳率為 40 質量%以上的碳系的膜於連接於支撐防護薄膜的支撐框的情況下，並非必須使用接著劑。其原因在於，含碳率為 40 質量%以上的碳系的膜可藉由凡得瓦力（van der Waals force）連接於支撐框而無需經由接著劑層。

【0060】就提高 EUV 光的透過率的觀點而言，碳系的膜的含碳率較佳為 50 質量%以上，更佳為 60 質量%以上，進而佳為 80 質量

%以上。

【0061】碳系的膜的含碳率藉由 X 射線光電子分光法(亦稱為 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy))來測定。

由於藉由 XPS 測定而獲得的資訊僅限於與距薄膜的表面為數奈米的淺區域相關的組成資訊，因此於對表面具有塗層的碳系防護薄膜進行測定的情況下，有時會主要檢測出塗層的組成。

因此，當藉由 XPS 來測定碳系的膜的含碳率時，一邊利用離子濺鍍對防護薄膜進行蝕刻一邊進行組成分析，並根據其深度方向輪廓的總量算出碳的含有率。

【0062】作為含碳率為 40 質量%以上的碳系的膜，例如可列舉：包含碳奈米管（於本揭示中亦簡稱為「CNT」）的膜（於本揭示中亦簡稱為「CNT 膜」）、包含石墨烯的膜、包含石墨的膜、包含類鑽碳（diamond-like carbon）的膜、包含非晶碳的膜、包含碳化矽的膜等。

【0063】本揭示的防護膜較佳為所述碳系的膜為包含碳奈米管（於本揭示中亦簡稱為 CNT）的膜（於本揭示中亦簡稱為 CNT 膜）。

【0064】（CNT 膜）

CNT 膜為包含 CNT 的膜。

防護薄膜藉由包含 CNT，可獲得良好的強度。

【0065】就提高透光率的觀點而言，CNT 膜中的 CNT 管的直徑較佳為 0.8 nm 以上且 400 nm 以下，更佳為 2 nm 以上且 100 nm 以下，進而佳為 4 nm 以上且 100 nm 以下。

關於碳奈米管的管的直徑，當於防護薄膜中以單纖維的形式存在時是指單纖維的直徑，當以 CNT 的束（即纖維束（bundle））的形式存在時是指纖維束的直徑。

【0066】作為 CNT，並無特別限制，可為單壁 CNT 或多壁 CNT。

【0067】於 CNT 為單壁 CNT 的情況下，就提高透光率的觀點而言，所述單壁 CNT 的纖維束的粗細較佳為 4 nm～400 nm，更佳為 4 nm～40 nm。

【0068】於 CNT 為多壁 CNT 的情況下，就提高透光率的觀點而言，所述多壁 CNT 的單纖維的粗細較佳為 4 nm～400 nm，更佳為 4 nm～100 nm。

【0069】於本揭示的防護薄膜中，較佳為所述 CNT 形成了不織布形狀。

本揭示的防護薄膜中包含的 CNT 的形狀通常為纖維形狀，因此作為本揭示的防護薄膜整體可形成不織布形狀。

藉由防護薄膜中包含的 CNT 形成了不織布形狀，可確保防護薄膜的通氣性。

例如於利用包括防護膜的曝光裝置並使用 EUV 光進行曝光的情況下，要求於真空或減壓條件下對防護膜照射 EUV 光。

通常於防護膜設置通氣孔，自所述通氣孔去除防護膜內部的空氣而創造真空或減壓環境，但存在要花費設置通氣孔的工時的課題。

於本揭示的防護薄膜中，藉由所述 CNT 形成了不織布形狀，

可利用不織布形狀確保通氣性，從而可容易地創造真空或減壓環境。

【0070】於本揭示的防護薄膜中，亦可積層有碳系的膜與其他層。

於本揭示的防護薄膜中，於積層有碳系的膜與其他層的情況下，較佳為碳系的膜的厚度較其他層的厚度厚。

於積層有碳系的膜與其他層的情況下，較佳為配置於防護膜的最外側的層為其他層。

於積層有碳系的膜與其他層的情況下，相對於包括其他層在內的防護薄膜整體的厚度，碳系的膜的厚度較佳為 50%以上，更佳為 70%以上。

於積層有碳系的膜與其他層的情況下，相對於包括其他層在內的防護薄膜整體的厚度，碳系的膜的厚度可為 99%以下，亦可為 90%以下。

另外，相對於包括其他層在內的防護薄膜整體的厚度，碳系的膜的厚度亦可為 100%。即，本揭示的防護薄膜亦可並非積層有碳系的膜與其他層而僅包括碳系的膜。

作為其他層，例如可列舉下述的層。

【0071】＜抗氧化層＞

於本揭示的防護薄膜中，可至少於單面側更包括抗氧化層。

藉由防護薄膜更包括抗氧化層，於光照射或防護膜保管時可抑制防護薄膜的氧化。

【0072】抗氧化層只要為包含對於光（較佳為 EUV 光）而言穩定

的材料的層，則其種類並無特別限制。例如可為包含 SiO_x ($x \leq 2$)、 Si_xN_y (x/y 為 $0.7 \sim 1.5$)、 SiON 、 Y_2O_3 、 YN 、 Mo 、 Ru 、 Rb 、 Sr 、 Y 、 Zr 、 Nb 、或 Rh 的層等。

【0073】為了不阻礙光的透過，抗氧化層的厚度較佳為 $1 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ 左右，更佳為 $2 \text{ nm} \sim 5 \text{ nm}$ 左右。藉由將抗氧化層的厚度設為 $1 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ 左右，可抑制光被抗氧化層吸收，從而抑制透過率的降低。

【0074】抗氧化層的厚度相對於防護薄膜的厚度的比例較佳為處於 $0.03 \sim 1.0$ 的範圍。若為所述數值範圍，則可抑制光被抗氧化層吸收，從而抑制透過率的降低。

【0075】另外，若於防護薄膜積層抗氧化層，則有於新生成的層界面、即抗氧化層與空氣的界面、及抗氧化層與防護薄膜之間的界面產生光的反射而透過率降低之虞。該些層界面處的光的反射率可根據防護薄膜及抗氧化層的厚度、以及構成防護薄膜及抗氧化層的元素之種類而算出。而且，可藉由與抗反射膜的原理同樣地使膜的厚度最佳化而使反射率降低。

【0076】關於抗氧化層的厚度，較佳為於抑制由吸收所引起的光的透過率降低及由反射所引起的光的透過率降低、且具有抗氧化性能的範圍內設為最佳的厚度。

【0077】抗氧化層的厚度均勻性及表面粗糙度亦無特別限定。只要於曝光的圖案化步驟中不會產生由厚度的不均勻性或表面粗糙度所造成的透過率的不均勻性、由光的散射所引起的障礙等，則抗氧

化層可為連續層或海島狀的任一種，另外，厚度可為不均勻的，且亦可具有表面粗糙度。

【0078】將防護薄膜與抗氧化層合併的防護薄膜的平均折射率較佳為 1.9～5.0 的範圍。折射率可藉由分光橢圓偏光法等手法來測定。另外，將防護薄膜與抗氧化層合併的防護薄膜的平均密度較佳為 $1.5 \text{ g/cm}^3 \sim 5.0 \text{ g/cm}^3$ 的範圍。密度可藉由 X 射線反射法等手法來測定。

【0079】防護薄膜的厚度（於包括兩層以上的情況下為總厚度）例如可設為 10 nm 以上且 200 nm 以下，較佳為 10 nm 以上且 100 nm 以下，更佳為 10 nm 以上且 70 nm 以下，進而佳為 10 nm 以上且 50 nm 以下。

【0080】[防護薄膜的物性]

（關於散熱性及耐熱性）

例如於使用 EUV 作為曝光時的光的情況下，EUV 的能量經過各種弛豫過程而變成熱。因此，對防護薄膜要求散熱性及耐熱性。

本揭示的防護薄膜藉由包含 CNT 而可兼具散熱性及耐熱性，於 EUV 微影中，防護薄膜破損之虞少。

因此，與先前的包含單晶矽的防護薄膜存在散熱性低而於 EUV 光照射過程中受到熱損傷而變形、或者容易破損的問題的情況相反地，藉由使用本揭示的防護薄膜，能夠可靠地保護原版。

關於 CNT 膜兼具散熱性及耐熱性的理由等的詳細情況，如日

本專利再公表 2015/178250 號公報所記載。

【0081】 < 接著劑層 >

本揭示的防護膜可包括含有接著劑的接著劑層。

作為接著劑層的態樣，例如可列舉以下的（a）及（b）。

（a）使支撐框與原版接著的接著劑層（亦稱為原版用接著劑層）

（b）於存在多個支撐框的情況下，使多個支撐框彼此接著的接著劑層（亦稱為支撐框用接著劑層）

【0082】 （接著劑）

作為接著劑層中含有的接著劑，並無特別限制。

例如，接著劑可列舉：丙烯酸樹脂接著劑、環氧樹脂接著劑、聚醯亞胺樹脂接著劑、矽酮樹脂接著劑、無機系接著劑、兩面黏著帶、聚烯烴系接著劑、氫化苯乙烯系接著劑等。

【0083】 （防護膜的用途）

本揭示的防護膜不僅可作為於 EUV 曝光裝置內用於抑制異物附著於原版上的保護構件，而且可作為於原版的保管時或原版的搬運時用於保護原版的保護構件。例如，若預先形成為將防護膜裝設於原版的狀態（曝光原版），則自 EUV 曝光裝置卸下後，可直接進行保管等。將防護膜裝設於原版的方法有利用接著劑進行貼附的方法、靜電吸附法、機械式地進行固定的方法等。

【0084】 本揭示的防護膜可較佳地用於使用波長短的曝光光（例如，EUV 光、波長較 EUV 光更短的光等）的曝光。

上述中，本揭示的防護薄膜可較佳地用於使用 EUV 光的曝光。

【0085】於本揭示中，所謂 EUV (Extreme Ultra Violet：極紫外) 光，是指波長 5 nm 以上且 30 nm 以下的光。

EUV 光的波長較佳為 5 nm 以上且 13.5 nm 以下。

於本揭示中，有時將 EUV 光、及波長較 EUV 光短的光總稱為「EUV 光等」。

【0086】[變形例]

作為本揭示的防護膜 10 的變形例，形成防護膜的防護薄膜可於膜的兩面積層有抗氧化層。

若於防護薄膜積層抗氧化層，則於 EUV 光照射或防護膜保管時可抑制防護薄膜的氧化。再者，抗氧化層亦可僅積層於防護薄膜的單面側。

【0087】《防護膜的製造方法》

本揭示的防護膜的製造方法（以下，亦簡稱為防護膜的製造方法）包括：準備 CNT 的步驟（亦稱為 CNT 準備步驟）、準備支撐框的步驟（亦稱為支撐框準備步驟）、將 CNT 成膜為片狀來製造防護薄膜的步驟（亦稱為防護薄膜製造步驟）；以及將防護薄膜以覆蓋具有開口部的支撐框的開口部的方式連接於支撐框的步驟（亦稱為支撐框連接步驟），其中，

支撐框的於要製造的防護膜中與防護薄膜接觸之面的粗糙度 Ra 為 1.0 μm 以下，支撐框中，於要製造的防護膜中位於與防護薄

膜接觸之面側且位於防護膜的內部側的緣部，凹凸的寬度為 10 μm 以下。

【0088】 < CNT 準備步驟 >

準備步驟為準備 CNT 的步驟。

本揭示的防護膜中包含的 CNT 可獲取市售品，亦可進行製造來獲取。

【0089】 作為 CNT，較佳為使用藉由使反應體系中存在金屬觸媒且於反應氣氛中添加氧化劑的化學氣相沈積（Chemical Vapor Deposition：CVD）法而形成於化學氣相沈積用基材上者。

作為 CVD 法，例如可使用電漿 CVD 法，但亦可使用低壓 CVD、或熱 CVD 法。

此時，所述氧化劑可使用水蒸氣。作為水蒸氣的濃度，可為 10 ppm 以上且 10000 ppm 以下，亦可於 600℃ 以上且 1000℃ 以下的溫度環境下添加水蒸氣。

【0090】 另外，可將金屬觸媒配置於化學氣相沈積用基材上或進行圖案化來合成 CNT。

另外，所獲得的 CNT 可為單層亦可為多層，亦可為於與化學氣相沈積用基材面垂直的方向上豎立設置的 CNT。

詳細而言，例如可參照國際公開 2006/011655 號等來製造。

作為此種 CNT 的市售品，例如可列舉日本瑞翁（Zeon）股份有限公司銷售的超生長（super growth）製法的 CNT。

【0091】 作為 CNT（亦可為 CNT 塊體結構體），較佳為使用藉由改

良直噴熱分解合成法（增強直噴熱解合成法（Enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis），以下稱為 e-DIPS 法）所製造者。

所謂直噴熱分解合成法（Direct Injection Pyrolytic Synthesis，以下稱為 DIPS 法），是指藉由噴霧器將包含觸媒（或觸媒前驅物）、及反應促進劑的烴系溶液製成霧狀並導入高溫的加熱爐中，藉此於流動的氣相中合成單層 CNT 的氣相流動法。

所謂將該 DIPS 法改良後的 e-DIPS 法，著眼於觸媒中所使用的二茂鐵於反應爐內的上游及下游側粒徑不同的粒子形成過程，與僅將有機溶媒用作碳源的 DIPS 法不同，比較容易分解至載氣中。即為藉由混合容易成為碳源的第二碳源來控制單層 CNT 的成長點的方法。

詳細而言可參照齊藤等人（Saito et al.），「J.奈米科學與奈米技術（J. Nanosci. Nanotechnol.,）」8（2008）6153-6157 來製造。

作為此種 CNT 的市售品，例如可列舉名城奈米碳（Meijo Nano Carbon）公司製造的商品名「名城（MEIJO）eDIPS」。

【0092】＜防護薄膜製造步驟＞

防護薄膜製造步驟是將 CNT 成膜為片狀來製造防護薄膜的步驟。

作為將 CNT 成膜為片狀的方法，並無特別限制，例如可為於基板上將 CNT 成膜為片狀的方法。

【0093】利用 CVD 法及 e-DIPS 法等獲得的 CNT（或 CNT 塊體結構體）可於分散於溶媒中的狀態下使用。

將分散有 CNT（或 CNT 塊體結構體）的液體（分散液）塗佈於基板上，使溶媒蒸發並加以去除，藉此於基板上形成 CNT 膜。

於該情況下，藉由去除分散液中使用的溶媒，可獲得 CNT 與基板的表面大致平行的膜。

所述塗佈方法並無特別限定，例如可使用旋塗、浸塗、棒塗、噴霧塗佈、電噴霧塗佈等。

再者，CNT 形成中使用的金屬觸媒有時會成為 EUV 透過率降低的原因，但自化學氣相沈積用基材剝離 CNT 時，CNT 中幾乎不包含金屬觸媒，因此並無影響。

【0094】作為基板，可使用無機材料。

例如，基板可使用矽（Si）。再者，基板不限定於矽（Si），可為鍺（Ge）、矽鍺（SiGe）、碳化矽（SiC）、砷化鎵（GaAs）等半導體材料，亦可為石英玻璃基板（氧化矽（SiO₂））、鈉玻璃基板、硼矽酸玻璃基板、藍寶石基板等玻璃基板、氮化矽（SiN）基板、氮化鋁（AlN）基板、氧化鋯（ZrO₂）基板、氧化鋁（Al₂O₃）基板等。

另外，就減少與 CNT 膜之間的熱應變的觀點而言，基板較佳為包含線熱膨脹係數與防護薄膜接近的矽、藍寶石、碳化矽的至少任一種。

另外，矽（Si）可為單晶矽、多晶矽、微晶矽、及非晶矽的任一種，但就蝕刻效率的觀點、及通用性高且廉價的觀點而言，較佳為單晶矽。

基板的形狀可為圓形，亦可為矩形。

基板的厚度並無特別限定，較佳為 100 μm 以上且 3000 μm 以下，就操作方面的觀點而言，較佳為以 200 μm 以上且 2000 μm 以下為宜。

【0095】 <支撐框準備步驟>

支撐框準備步驟是準備支撐框的步驟。另外，所準備的支撐框的於要製造的防護膜中與防護薄膜接觸之面的粗糙度 Ra 為 1.0 μm 以下，支撐框中，於要製造的防護膜中位於與防護薄膜接觸之面側且位於防護膜的內部側的緣部，凹凸的寬度為 10 μm 以下。

【0096】 於支撐框中，使於要製造的防護膜中與防護薄膜接觸之面的粗糙度 Ra 為 1.0 μm 以下的方法如上所述。

於支撐框中，於要製造的防護膜中位於與防護薄膜接觸之面側且位於防護膜的內部側的緣部，使凹凸的寬度為 10 μm 以下的方法如上所述。

【0097】 <支撐框連接步驟>

支撐框連接步驟是將防護薄膜以覆蓋具有開口部的支撐框的所述開口部的方式連接於支撐框的步驟。

於支撐框連接步驟中，可於將所述防護薄膜與基板分離後，將分離的防護薄膜連接於支撐框（即防護膜框）。

【0098】 作為將防護薄膜與基板分離的方法，並無特別限定，例如可列舉以下的製造例。

【0099】 （於基板上積層犧牲層後加以去除的方法）

於基板上積層犧牲層，並於該犧牲層上形成防護薄膜，之後去除犧牲層，藉此可獲得自支撐膜。

犧牲層可設為金屬、氧化膜、樹脂、鹽等可藉由特定的處理方法來加以去除者。例如，犧牲層可為溶解於酸性溶液中的鋁等金屬。具體而言，藉由蒸鍍或濺鍍等於玻璃基板或矽基板的表面積層金屬層，進而於金屬層上積層防護薄膜後，浸漬於酸性溶液等可溶解金屬層的溶液中，藉此可自基板剝離膜。

【0100】於使用具有自然氧化膜或氧化矽層的矽基板作為基板的情況下，將防護薄膜塗敷於矽基板上的自然氧化膜或氧化矽層後，浸漬於氫氟酸水溶液中，藉此亦可去除自然氧化膜或氧化矽層，並自基板剝離防護薄膜。

【0101】亦可將積層於基板上的犧牲層設為部分皂化聚乙烯醇樹脂或如氯化鈉等鹽般的水溶性材料。於犧牲層上積層防護薄膜後，使積層體浸漬於水中，藉此可自基板剝離膜。

【0102】於選定用於去除積層於基板上的犧牲層的方法時，可根據防護薄膜的耐製程性、膜強度、犧牲層的去除速度、犧牲層的厚度均勻性或表面粗糙度等特徵，選定最適當的任意的手法。

【0103】（對基板進行蝕刻或使其溶解的方法）

於將基板的材質設為金屬、氧化膜、樹脂、鹽等可藉由特定的處理方法來加以去除者的情況下，於在基板上積層防護薄膜後對基板進行蝕刻或使其溶解，藉此可獲得膜。

【0104】例如於使用銅箔作為基板的情況下，於在銅箔表面積層防

護薄膜後，浸漬於氯化銅蝕刻液中，藉此可對銅箔基板進行蝕刻來去除基板，從而獲得膜。

【0105】於將基板設為玻璃基板的情況下，於在玻璃基板積層防護薄膜後，可使用氫氟酸對玻璃基板進行蝕刻來去除基板，從而獲得膜。

【0106】於將基板設為矽基板的情況下，於在矽基板積層防護薄膜後，可藉由濕式蝕刻或乾式蝕刻對矽基板進行蝕刻來去除矽基板，從而獲得膜。

濕式蝕刻可使用 KOH 或氫氧化四甲基銨 (tetramethyl ammonium hydroxide, TMAH)、胼等的蝕刻液。乾式蝕刻可使用氟系 (SF_6 、 CF_4 、 NF_3 、 PF_5 、 BF_3 、 CHF_3 、 XeF_2 、 F_2+NO)、氯系 (Cl_2 、 SiCl_4)、溴系 (IBr) 等的蝕刻氣體。濕式蝕刻速度根據溫度而變化，因此為了以不對矽基板上的包含 CNT 的膜造成損傷的方式進行蝕刻，較佳為降低液溫以降低蝕刻速率。

【0107】於對矽基板進行乾式蝕刻的情況下，亦可事先於矽基板表面設置蝕刻終止層等層。

作為蝕刻終止層，可列舉包含 SiO_2 或 SiN 的層等。蝕刻終止層較佳為包括產生拉伸應力的膜。

於與基板及膜的表面平行的方向上發揮作用的殘留應力有拉伸應力與壓縮應力。當於膜內部欲使膜擴展的力發揮作用時變成拉伸應力，另一方面，當於膜內部欲使膜收縮的力發揮作用時變成壓縮應力。該些應力主要於膜的製膜過程中產生。

作為造成殘留應力的因素之一，有基板與膜的熱膨脹係數的差異。於恢復至室溫時，基板與膜均收縮，但其比例根據熱膨脹係數而不同，若膜的熱膨脹係數大於基板的熱膨脹係數，則變成拉伸應力，相反時變成壓縮應力。藉由產生拉伸應力的膜來對設置於該膜上的防護薄膜施加張力，形成無皺褶的膜，故較佳。因包含 SiN 的層產生拉伸應力，故可使得對矽基板進行乾式蝕刻而獲得的防護薄膜成為無皺褶的膜。於矽基板的乾式蝕刻結束後去除蝕刻終止層，藉此可獲得作為目標的自支撐膜。

【0108】於將基板設為包含氯化鈉等鹽的基板的情況下，於在基板表面積層防護薄膜後，可浸漬於水中對基板進行蝕刻而去除基板，從而獲得膜。

於將基板設為塑膠基板的情況下，於在塑膠基板表面積層防護薄膜後，浸漬於可溶解塑膠基板的溶媒中，藉此可使塑膠基板溶解而獲得膜。

【0109】（以於基板的表面上容易剝離的方式實施前處理的方法）

藉由對基板實施表面處理而對防護薄膜與基板面的相互作用進行控制，從而可藉由在溶媒中的浸漬或機械式的剝離製程，將膜容易地自基板剝離。

作為對防護薄膜與基板面的相互作用進行控制的方法，例如可列舉利用矽烷偶合劑的表面處理方法。除此以外，可列舉利用水、有機溶媒、食人魚溶液（piranha solution）、硫酸、紫外線（Ultraviolet，UV）臭氧處理等對基板表面進行清洗的方法。

於將基板設為矽基板的情況下，可使用過氧化氫水與氫氧化銨的混合液、鹽酸與過氧化氫水的混合液等 RCA 清洗法中所使用的溶液等。

【0110】犧牲層的製膜、基板上的表面處理可分別組合使用對基板進行蝕刻或使其溶解的方法。用於犧牲層的製膜或表面處理的物質較佳為難以殘留於防護薄膜的表面、內部等，且即便殘留亦可藉由容易的方法來加以去除者。

例如有利用氣體的蝕刻、利用熱的蒸發、利用溶媒的清洗、利用光的分解去除等，亦可將該些組合來實施去除。

【0111】＜接著劑層形成步驟＞

本揭示的防護膜的製造方法可更包括接著劑層形成步驟。

接著劑層形成步驟是對支撐框的、與供防護薄膜連接之側為相反側的開口部的面賦予接著劑來形成接著劑層的步驟。

藉此，可經由接著劑層來將光罩等原版與支撐框接著。

亦可以與所形成的接著劑層的和支撐框為相反側的面接觸的方式配置隔板。藉此，直至經由接著劑層將原版與支撐框接著時為止，可於維持接著劑層的接著性的同時對防護膜進行保管。

【0112】＜曝光原版＞

本揭示的曝光原版包括：原版，具有圖案；以及本揭示的防護膜，裝設於所述原版的具有圖案之側的面上。

本揭示的曝光原版包括本揭示的防護膜，因此發揮與本揭示的防護膜相同的效果。

【0113】將原版裝設於本揭示的防護膜的方法並無特別限定。例如可朝支撐框直接貼附原版，亦可經由位於支撐框的一個端面上的原版用接著劑層，抑或可利用機械式地進行固定的方法或磁鐵等的引力將原版與支撐框加以固定。

【0114】此處，作為原版，可使用包括支撐基板、積層於該支撐基板上的反射層、以及形成於反射層上的吸收體層的原版。藉由吸收體層吸收一部分光（例如，EUV 光），於感應基板（例如，帶有光阻劑膜的半導體基板）上形成所期望的圖像。反射層可為鉬（Mo）與矽（Si）的多層膜。吸收體層可為鉻（Cr）或氮化鉭等對 EUV 光等的吸收性高的材料。

【0115】＜曝光裝置＞

本揭示的曝光裝置具有所述曝光原版。

更詳細而言，本揭示的曝光裝置具有：光源，放出曝光光；本揭示的曝光原版；以及光學系統，將自所述光源放出的曝光光引導至所述曝光原版，且所述曝光原版是以自所述光源放出的曝光光透過所述防護薄膜而照射至所述原版的方式配置。

因此，本揭示的曝光裝置發揮與本揭示的曝光原版相同的效果。

【0116】本揭示的曝光裝置較佳為包括：光源，放出曝光光；本揭示的曝光原版；以及光學系統，將自所述光源放出的曝光光引導至所述曝光原版，且所述曝光原版是以自所述光源放出的曝光光透過所述防護薄膜而照射至所述原版的方式配置。

根據該態樣，除可藉由 EUV 光等而形成微細化的圖案（例如線寬為 32 nm 以下）以外，即便於使用由異物所引起的解析不良容易成為問題的 EUV 光的情況下，亦可進行由異物所引起的解析不良經減少的圖案曝光。

【0117】本揭示的曝光光較佳為 EUV 光。

【0118】＜半導體裝置的製造方法＞

本揭示的半導體裝置的製造方法包括：使自光源放出的曝光光透過本揭示的曝光原版的所述防護薄膜而照射至所述原版，並藉由所述原版使其反射的步驟；以及使藉由所述原版而反射的曝光光透過所述防護薄膜而照射至感應基板，藉此將所述感應基板曝光成圖案狀的步驟。

根據本揭示的半導體裝置的製造方法，即便於使用由異物所引起的解析不良容易成為問題的 EUV 光的情況下，亦可製造由異物所引起的解析不良經減少的半導體裝置。

【0119】以下，使用圖 11 對本揭示的半導體裝置的製造方法的一例進行說明。

圖 11 是作為本揭示的曝光裝置的一例的 EUV 曝光裝置 800 的概略剖面圖。

如圖 11 所示，EUV 曝光裝置 800 包括：光源 831，放出 EUV 光；作為本揭示的曝光原版的一例的曝光原版 850；以及照明光學系統 837，將自光源 831 放出的 EUV 光引導至曝光原版 850。

曝光原版 850 包括防護膜 810 以及原版 833，所述防護膜 810

包括防護薄膜 812 及支撐框 814。該曝光原版 850 是以自光源 831 放出的 EUV 光透過防護薄膜 812 而照射至原版 833 的方式配置。

原版 833 是將所照射的 EUV 光反射成圖案狀者。

支撐框 814 及防護膜 810 分別為本揭示的支撐框及防護膜的一例。

【0120】於 EUV 曝光裝置 800 中，於光源 831 與照明光學系統 837 之間、及照明光學系統 837 與原版 833 之間分別設置有濾波窗口（filter window）820 及濾波窗口 825。

另外，EUV 曝光裝置 800 包括朝感應基板 834 引導原版 833 所反射的 EUV 光的投影光學系統 838。

【0121】於 EUV 曝光裝置 800 中，由原版 833 所反射的 EUV 光通過投影光學系統 838 而被引導至感應基板 834 上，並將感應基板 834 曝光成圖案狀。再者，利用 EUV 的曝光於減壓條件下進行。

【0122】EUV 光源 831 朝向照明光學系統 837 放出 EUV 光。

於 EUV 光源 831 中包含靶材與脈衝雷射照射部等。對該靶材照射脈衝雷射而產生電漿，藉此可獲得 EUV。若將靶材設為 Sn，則可獲得波長 13 nm～14 nm 的 EUV。EUV 光源所發出的光的波長並不限於 13 nm～14 nm，只要為波長 5 nm～30 nm 的範圍內的適合於目的的波長的光即可。

【0123】照明光學系統 837 使自 EUV 光源 831 所照射的光聚光，並使照度均勻化來照射至原版 833。

於照明光學系統 837 中包括用以調整 EUV 的光路的多片多

層膜反射鏡 832、及光耦合器（光學積分器）等。多層膜反射鏡為交替地積層有鉬（Mo）、矽（Si）的多層膜等。

【0124】濾波窗口 820、濾波窗口 825 的裝設方法並無特別限制，可列舉經由接著劑等而貼附的方法、或機械式地固定於 EUV 曝光裝置內的方法等。

配置於光源 831 與照明光學系統 837 之間的濾波窗口 820 捕捉自光源所產生的飛散粒子（碎屑（debris）），以免飛散粒子（碎屑）附著於照明光學系統 837 內部的元件（例如多層膜反射鏡 832）。

另一方面，配置於照明光學系統 837 與原版 833 之間的濾波窗口 825 捕捉自光源 831 側飛散的粒子（碎屑），以免飛散粒子（碎屑）附著於原版 833。

【0125】另外，附著於原版上的異物會吸收 EUV 光、或使其散射，因此引起對於晶圓的解析不良。因此，防護膜 810 是以覆蓋原版 833 的 EUV 光照射區域的方式裝設。EUV 光穿過防護薄膜 812 而照射至原版 833。

【0126】由原版 833 所反射的 EUV 光穿過防護薄膜 812，並通過投影光學系統 838 而照射至感應基板 834。

投影光學系統 838 使由原版 833 所反射的光聚光，並照射至感應基板 834。於投影光學系統 838 中包括用以調整 EUV 的光路的多片多層膜反射鏡 835、多層膜反射鏡 836 等。

【0127】感應基板 834 為於半導體晶圓上塗佈抗蝕劑而成的基板等，且利用由原版 833 所反射的 EUV，抗蝕劑呈圖案狀地硬化。

對該抗蝕劑進行顯影，並進行半導體晶圓的蝕刻，藉此於半導體晶圓形成所期望的圖案。

【0128】另外，防護膜 810 經由原版用接著劑層等而裝設於原版 833。附著於原版上的異物會吸收 EUV、或使其散射，因此引起對於晶圓的解析不良。因此，防護膜 810 是以覆蓋原版 833 的 EUV 光照射區域的方式裝設，EUV 穿過防護薄膜 812 而照射至原版 833。

【0129】作為防護膜 810 朝原版 833 上的裝設方法，只要為能夠以異物不附著於原版表面的方式設置於原版的方法即可，可列舉利用接著劑貼附支撐框 814 與原版 833 的方法、或靜電吸附法、機械式地進行固定的方法等，但並無特別限定。較佳為可使用藉由接著劑來貼附的方法。

[實施例]

【0130】以下，藉由實施例等來更詳細地說明本揭示，但本揭示的發明並非僅限定於該些實施例。

於本實施例中，防護薄膜接觸面的粗糙度 Ra、緣部的凹凸的寬度藉由上述方法進行了測定。

【0131】首先，如下所述般製作各實施例或比較例中使用的支撐框。

（實施例 1）

～氫氧化四甲基銨（TMAH）異向性蝕刻～

於厚度為 725 μm 的矽基板的兩面堆積 SiN 層，於單面側形成了以 SiN 層為蝕刻遮罩的 1 cm 的圖案。

將所述矽基板浸漬於加熱至 80℃ 的 25 質量%氫氧化四乙基

鉍的水溶液中，藉此進行了 Si 的蝕刻。於蝕刻後，將表面的 SiN 層去除，藉此獲得矽製的支撐框。

針對所獲得的支撐框，測定防護薄膜接觸面的粗糙度 Ra、及緣部的凹凸的寬度。結果示於表 1 中。

【0132】（實施例 2）

～博世（Bosch）法異向性蝕刻～

對於厚度為 525 μm 的單面研磨矽基板，於鏡面側塗佈光阻劑，並於光阻劑上描繪了 1 cm 的圖案。

藉由深度 RIE 製程於矽基板形成 1 cm 的貫通孔後，將光阻劑去除，藉此獲得一個面為鏡面、另一面為粗糙面的矽製的支撐框。

針對所獲得的支撐框，測定防護薄膜接觸面的粗糙度 Ra、及緣部的凹凸的寬度。結果示於表 1 中。

【0133】（實施例 3）

～機械研磨以及利用磷酸、硝酸及硫酸處理的化學研磨～

對於藉由切削加工而形成有 1 cm 的孔的、厚度為 2 mm 的鋁製的支撐框，使用磷酸-硝酸-硫酸混合溶液進行化學研磨處理，藉此獲得鋁製的支撐框。

針對所獲得的支撐框，測定防護薄膜接觸面的粗糙度 Ra、及緣部的凹凸的寬度。結果示於表 1 中。

【0134】（實施例 4）

～帶式研磨～

對於厚度為 2 mm 的玻璃板，於藉由切削加工形成了 1 cm 的孔後，藉由帶式研磨對緣部進行加工，藉此獲得玻璃製的支撐框。

針對所獲得的支撐框，測定防護薄膜接觸面的粗糙度 Ra、及緣部的凹凸的寬度。結果示於表 1 中。

【0135】（實施例 5）

～噴砂處理～

對於藉由噴砂處理而於表面形成有凹凸的、厚度為 2 mm 的鋁製的支撐框，於藉由切削加工形成了 1 cm 的孔後，藉由帶式研磨對緣部進行加工，藉此獲得鋁製的支撐框。

針對所獲得的支撐框，測定防護薄膜接觸面的粗糙度 Ra、及緣部的凹凸的寬度。結果示於表 1 中。

【0136】（比較例 1）

～噴砂處理～

對於藉由切削加工而形成有 1 cm 的孔的、厚度為 2 mm 的鋁製的支撐框，藉由噴砂處理而於防護薄膜接觸面及緣部形成凹凸，藉此獲得鋁製的支撐框。

針對所獲得的支撐框，測定防護薄膜接觸面的粗糙度 Ra、及緣部的凹凸的寬度。結果示於表 1 中。

【0137】（比較例 2）

～磨床研磨～

對於厚度為 2 mm 的不鏽鋼（SUS304）製的板，於藉由切削加工形成 1 cm 的孔後，於磨床的旋轉軸頂端部安裝金剛石磨石來

對緣部進行研磨加工，藉此獲得玻璃製的支撐框。

針對所獲得的支撐框，測定防護薄膜接觸面的粗糙度 Ra、及緣部的凹凸的寬度。結果示於表 1 中。

【0138】（比較例 3）

～機械研磨～

對於使用奈秒脈衝雷射而形成有 1 cm 的孔的、厚度為 525 μm 的矽製的支撐框，藉由使用金剛石磨石對表面及端部進行研磨加工而進行機械研磨，獲得矽製的支撐框。針對所獲得的支撐框，測定防護薄膜接觸面的粗糙度 Ra、及緣部的凹凸的寬度。結果示於表 1 中。

【0139】＜防護膜的製造＞

使用各實施例或比較例中所獲得的支撐框，如下所述般製造防護膜。

【0140】（CNT 的準備）

作為 CNT 膜的原料，準備了藉由改良直噴熱分解合成法（eDIPS 法）合成的單層 CNT（粗製 CNT，名城奈米碳（Meijo Nano Carbon）股份有限公司製造，商品名：EC1.5-P，管徑：1 nm～3 nm，管的長度：100 nm 以上）。

【0141】（CNT 膜的製造）

對於藉由改良直噴熱分解合成法（eDIPS 法）合成的單層 CNT 30 mg，添加異丙醇 70 mL 及乙醇 30 mL，進而添加作為添加劑的聚丙烯酸 30 mg，使用磁力攪拌器於 40℃、18 小時下進行攪拌而

獲得懸浮液。

對於所獲得的懸浮液，使用探針型超音波均質器，以功率 40% 進行合計 2 小時的超音波分散。此時，每 20 分鐘冰冷 5 分鐘。於進行超音波分散後，進行脫泡處理，獲得包含粗製 CNT 的分散液（粗製 CNT 分散液）。

對於所獲得的粗製 CNT 分散液，使用高速離心分離機（重離子加速器（himac）商品名 CS100GX），於平均相對離心力 150,000 xg、120 分鐘、10℃ 的條件下進行離心處理。於進行離心處理後，將上清液去除，藉此獲得包含精製 CNT 的分散液（精製 CNT 分散液）。於 8 吋尺寸的矽基板上，以 1500 rpm（每分鐘轉數（revolutions per minute））的旋轉速度旋塗精製 CNT 分散液，從而於矽基板上獲得 CNT 的膜。

測定 CNT 膜的厚度時，使用顯微分光膜厚計（大塚電子股份有限公司製造 OPTM，型號：A-1），對將所獲得的膜浸漬於水面上而剝離並轉印至矽基板上而得者進行測定。CNT 膜的厚度為 15 nm±0.2 nm。

【0142】（防護膜的製造）

使水滲透至矽基板中而使 CNT 的膜成為浮於水的液面上的狀態，使用各實施例或比較例中所獲得的支撐框撈取 CNT 的膜，以使得 CNT 的膜覆蓋支撐框的開口部，藉此製造包括防護薄膜以及支撐框的防護膜。

【0143】＜評價＞

針對各實施例及比較例中所獲得的防護膜，進行以下評價。

【0144】（利用膨出試驗的破壞評價）

針對各實施例及比較例中所獲得的防護膜，如下所述般進行防護薄膜的利用膨出試驗的破壞評價。

如圖 12 所示，相對於體積為 4.6 L（直徑 240 mm、高度 100 mm）的腔室 24，固定有包括防護薄膜 12 以及支撐框 14 的防護膜。此時，防護薄膜 12 以成為腔室 24 的內部側的方式配置。

使用流量計 22，使空氣以 5 sccm/sec 的加速度流入腔室 24 內部，對腔室 24 內部進行加壓。使用巴拉脫（Baratron）差壓計 20 測量施加於防護薄膜的壓力。隨著腔室 24 的流量的增加，差壓 ΔP 及防護薄膜的膨出增加，測定防護薄膜破裂時的流量及差壓 ΔP 。防護薄膜破裂的點（即時間點）利用照相機來測量。

將結果示於表 1 中。

再者，於該膨出試驗中，於加壓過程中防護薄膜未破裂而維持形狀的期間，由於膜的彈性行為而膜膨出。另一方面，由於加壓及由加壓所引起的防護薄膜的變形，發生防護薄膜的破壞。因此，自防護薄膜的破壞點排出氣體來消除防護薄膜的膨出，並對防護薄膜的破壞進行觀察。

【0145】 [表 1]

	材質	防護薄膜接觸面的粗糙度 Ra[μm]	緣部的凹凸的寬度[μm]	防護薄膜破壞時的差壓[Pa]
實施例 1	矽	0.4	3	185
實施例 2	矽	0.9	3	147
實施例 3	鋁	0.4	7	121
實施例 4	玻璃	0.5	14	78
實施例 5	鋁	1.2	9	82
比較例 1	鋁	1.2	17	49
比較例 2	不鏽鋼	1.1	14	56
比較例 3	矽	1.2	19	38

【0146】 表 1 中，「緣部的凹凸的寬度」是指緣部的緣部輪廓線 1 與緣部輪廓線 2 的差。

【0147】 如表 1 所示，實施例使用了如下的防護膜，即，所述防護膜包括：防護薄膜，包括含碳率為 40 質量%以上的碳系的膜；以及支撐框，支撐所述防護薄膜，其中，防護薄膜與所述支撐框接觸，且所述防護膜滿足條件 1 及條件 2 的至少一者，該實施例中，防護薄膜被破壞時的差壓高，因此可良好地抑制防護膜的破損。

另一方面，使用了支撐框中防護薄膜接觸面的粗糙度 Ra 超過 1.0 μm、緣部的凹凸的寬度超過 10 μm 的防護膜的比較例 1～比較例 3 中，防護薄膜被破壞時的差壓顯著低，因此無法抑制防護膜的破損。

於實施例中，使用了滿足條件 1 及條件 2 兩者的防護膜的實施例 1～實施例 3 中，防護薄膜被破壞時的差壓顯著高，因此可更良好地抑制防護膜的破損。

【0148】 於 2020 年 8 月 5 日申請的日本專利申請案 2020-133262 號的揭示整體藉由參照而併入本說明書中。

本說明書中所記載的所有文獻、專利申請案、及技術規格是與具體且各別地記載各文獻、專利申請案、及技術規格藉由參照而併入的情況相同程度地，藉由參照而併入本說明書中。

【符號說明】

【0149】

10、810:防護膜

12、812:防護薄膜

14、814:支撐框

15:原版用接著劑層

16:通氣孔

20:差壓計

22:流量計

24:腔室

101:防護薄膜接觸面

103:緣部

800:EUV 曝光裝置

820、825:濾波窗口

831:光源

832、835、836:多層膜反射鏡

833:原版

834:感應基板

837:照明光學系統

838:投影光學系統

850:曝光原版

ΔP :差壓

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種防護膜，包括：防護薄膜，包括選自由含碳率為 40 質量%以上的碳系的膜、多晶矽、及碳化矽所組成的群組中的至少一個；以及

支撐框，支撐所述防護薄膜，其中，

所述防護薄膜與所述支撐框接觸，且

所述防護膜滿足下述條件 2，

〔條件 2〕

所述支撐框中，在位於與所述防護薄膜接觸之面側且位於防護膜的內部側的緣部，凹凸的寬度為 10 μm 以下，

所述凹凸的寬度是指所述緣部的緣部輪廓線之間的差。

【請求項2】 如請求項 1 所述的防護膜，其中，所述防護薄膜包括所述含碳率為 40 質量%以上的碳系的膜。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述的防護膜，其中，所述碳系的膜是包含碳奈米管的膜。

【請求項4】 如請求項 1 或 2 所述的防護膜，其更滿足下述條件 1，

〔條件 1〕

所述支撐框的與所述防護薄膜接觸之面的粗糙度 Ra 為 1.0 μm 以下。

【請求項5】 如請求項 1 或 2 所述的防護膜，其中，所述支撐框包括：第一支撐框，支撐所述防護薄膜；以及第二支撐框，連接於所

述第一支撐框。

【請求項6】 一種曝光原版，包括：

原版，具有圖案；以及

如請求項 1 至 5 中任一項所述的防護膜，裝設於所述原版的具有圖案之側的面上。

【請求項7】 一種曝光裝置，具有如請求項 6 所述的曝光原版。

【請求項8】 一種曝光裝置，具有：光源，放出曝光光；

如請求項 6 所述的曝光原版；以及

光學系統，將自所述光源放出的所述曝光光引導至所述曝光原版，其中，

所述曝光原版是以自所述光源放出的所述曝光光透過所述防護薄膜而照射至所述原版的方式配置。

【請求項9】 如請求項 8 所述的曝光裝置，其中，所述曝光光為極紫外光。

【請求項10】 一種防護膜的製造方法，包括：

準備碳奈米管的步驟；

準備支撐框的步驟；

將所述碳奈米管成膜為片狀來製造防護薄膜的步驟；以及

將所述防護薄膜以覆蓋具有開口部的支撐框的所述開口部的方式連接於支撐框的步驟，其中，

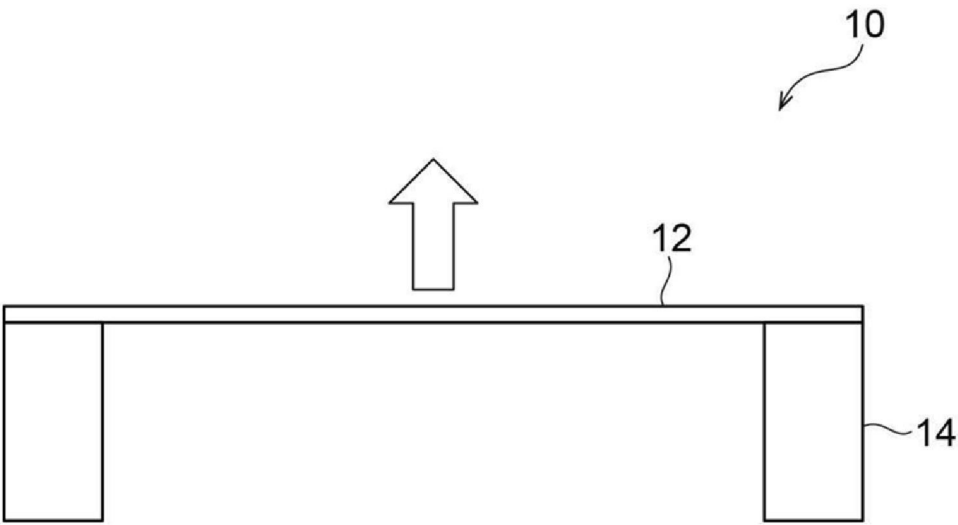
所述支撐框的於要製造的防護膜中與防護薄膜接觸之面的粗糙度 Ra 為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下，

所述支撐框中，於要製造的防護膜中位於與防護薄膜接觸之面側且位於防護膜的內部側的緣部，凹凸的寬度為 10 μm 以下。

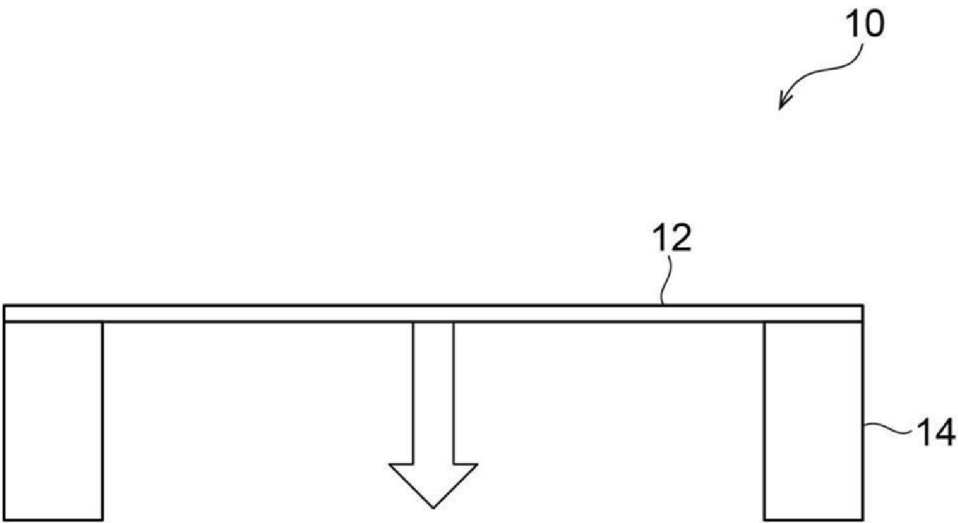
【請求項11】 一種半導體裝置的製造方法，包括：使自光源放出的曝光光透過如請求項 6 所述的曝光原版的所述防護薄膜而照射至所述原版，並藉由所述原版使其反射的步驟；以及

使藉由所述原版而反射的曝光光透過所述防護薄膜而照射至感應基板，藉此將所述感應基板曝光成圖案狀的步驟。

【發明圖式】

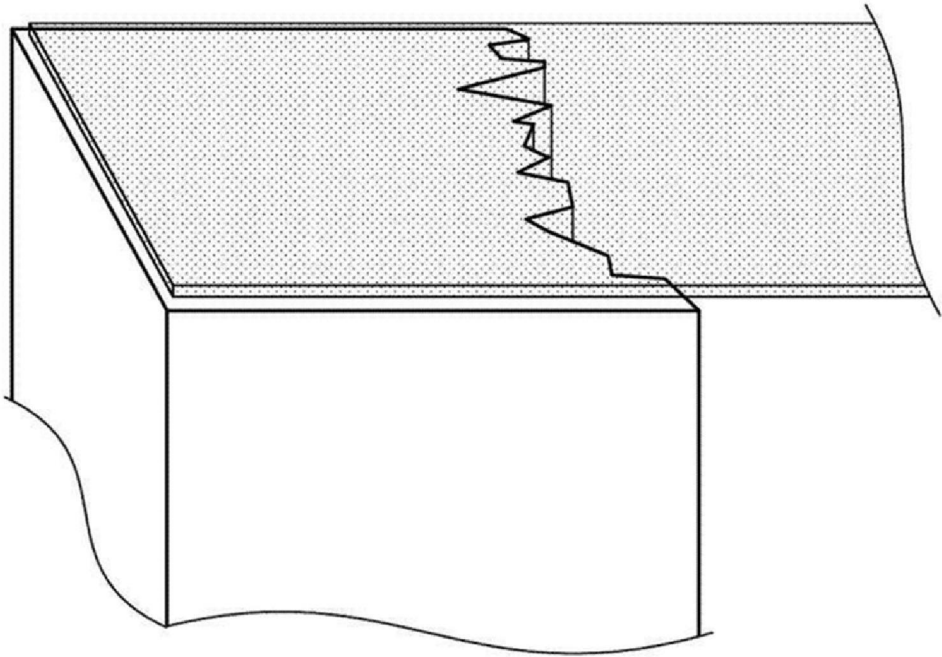


【圖1】

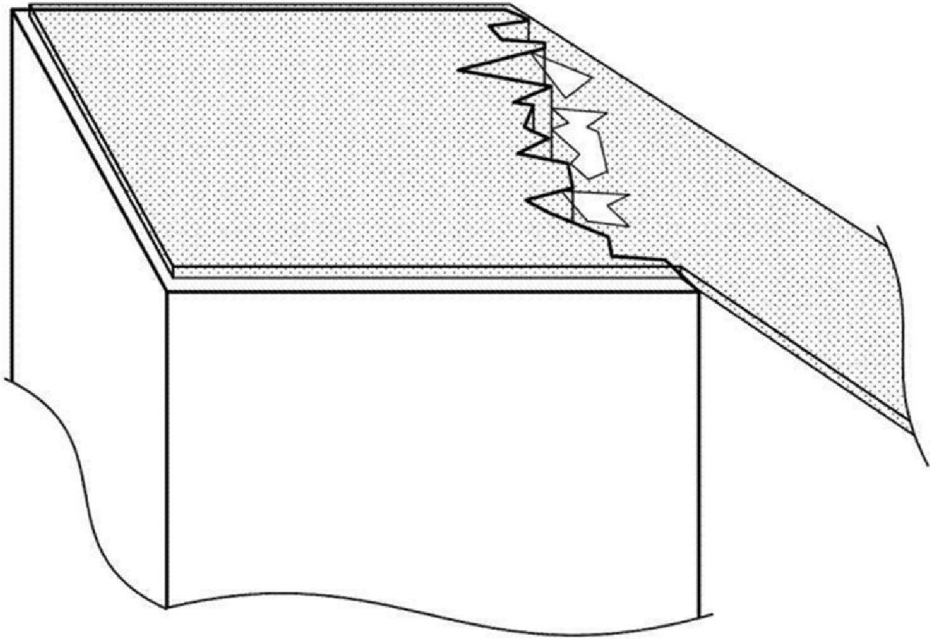


【圖2】

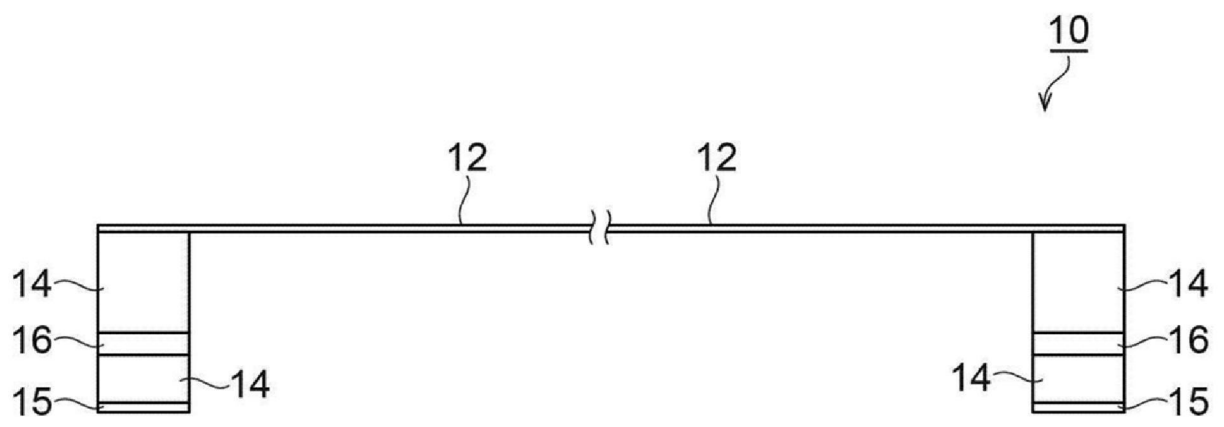
(a)



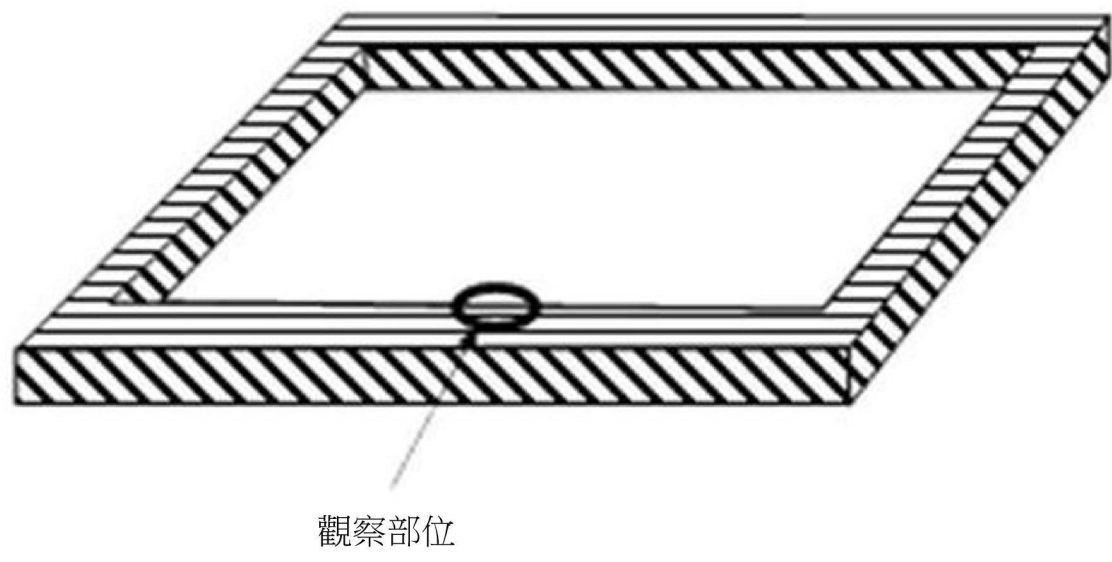
(b)



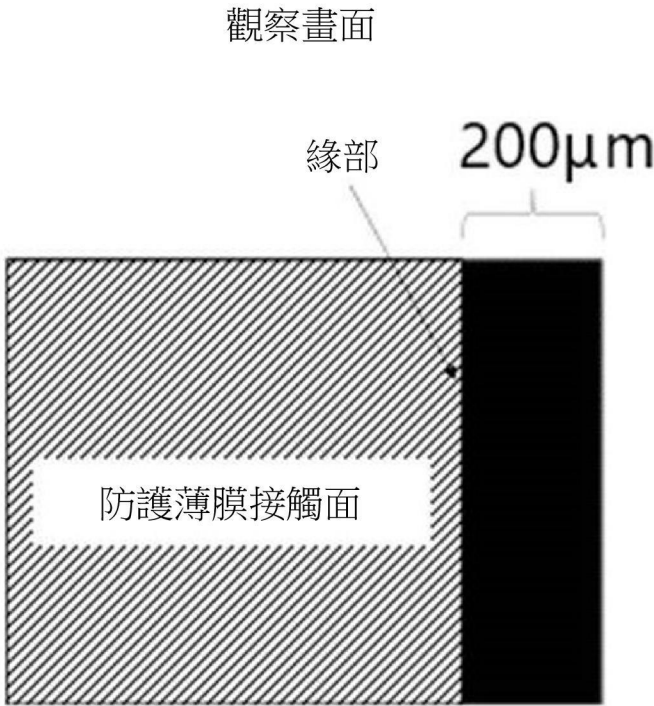
【圖3】



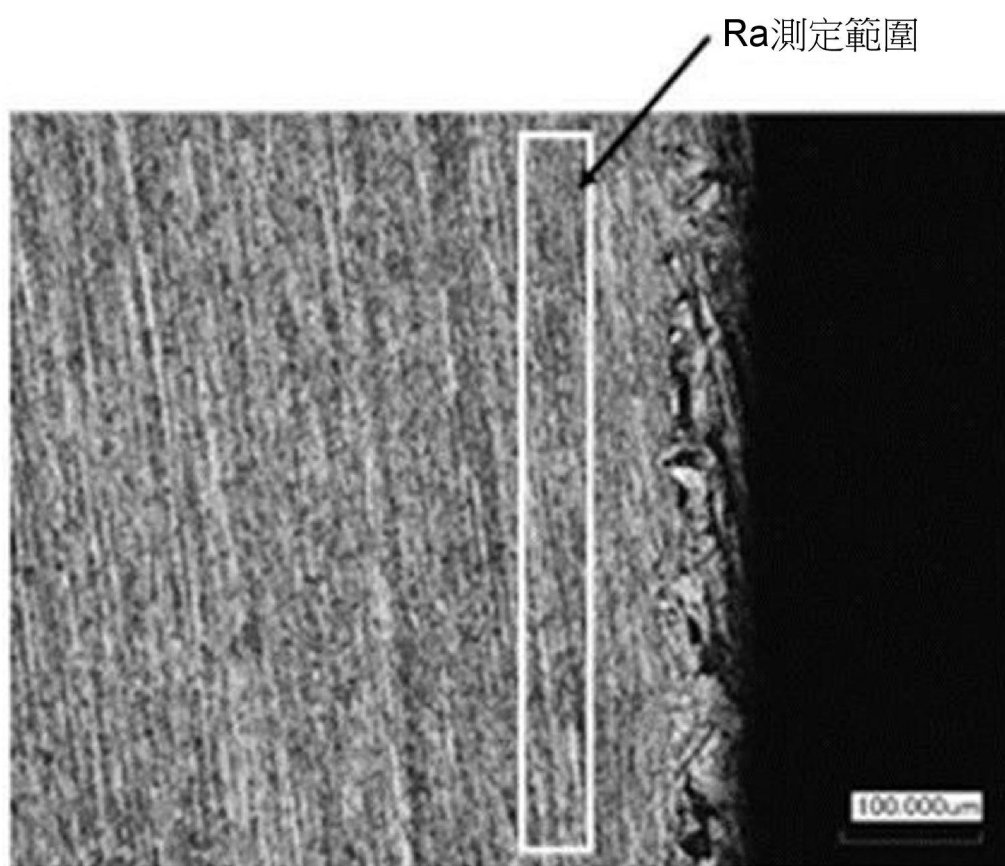
【圖4】



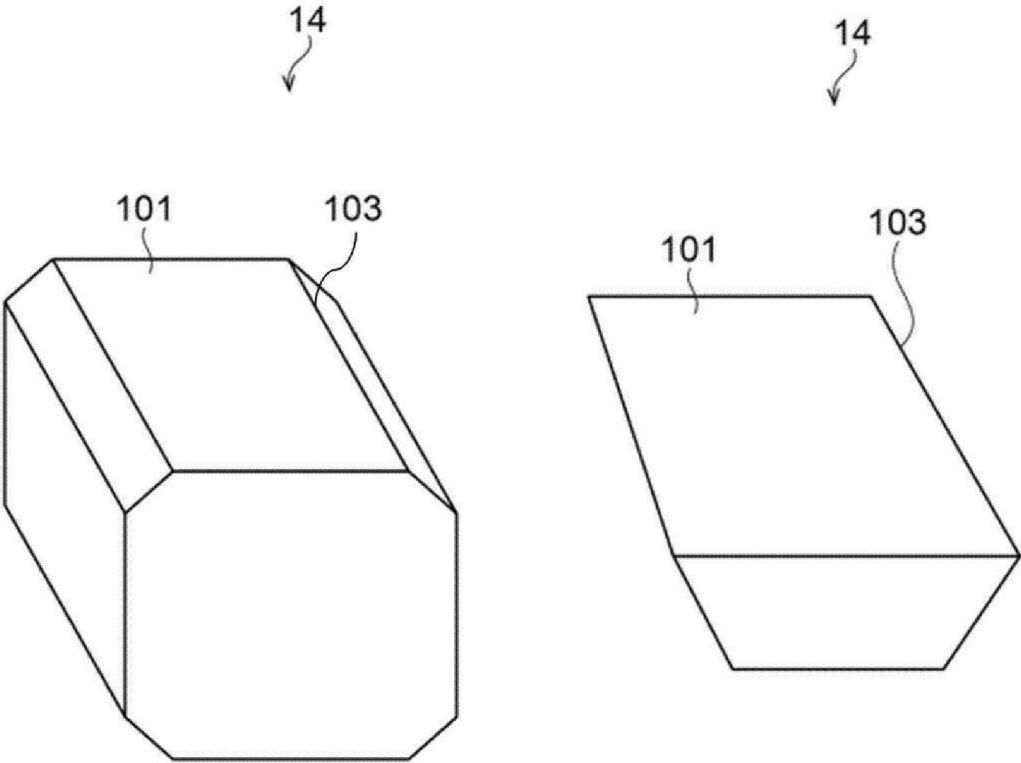
【圖5】



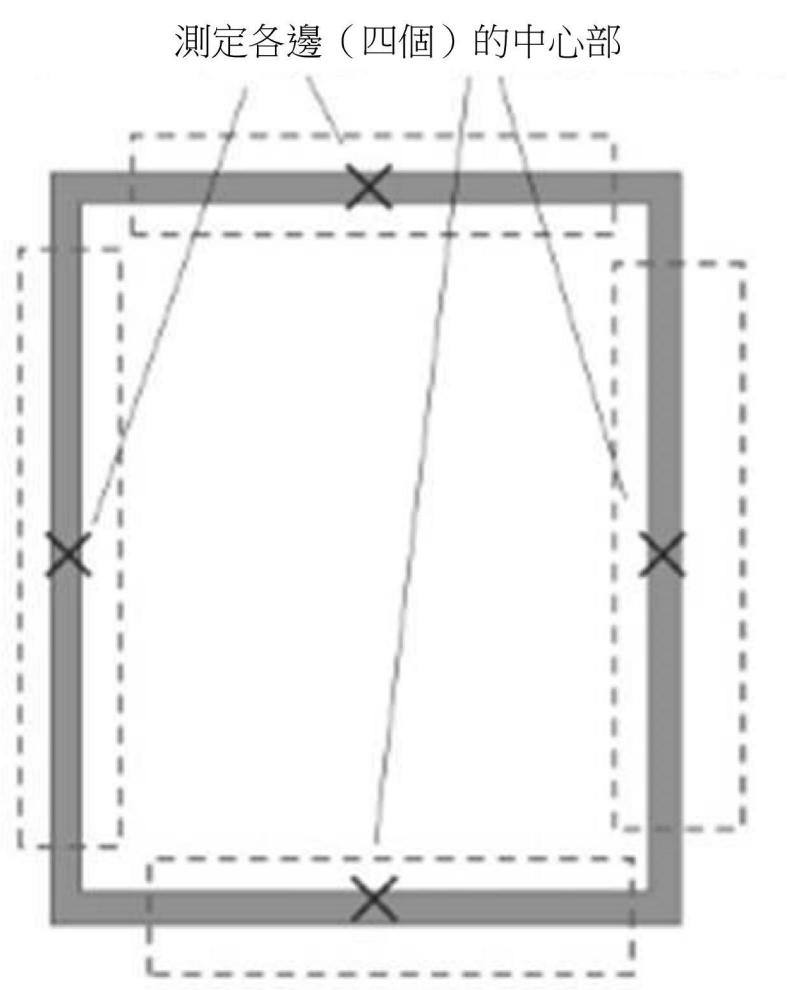
【圖6】



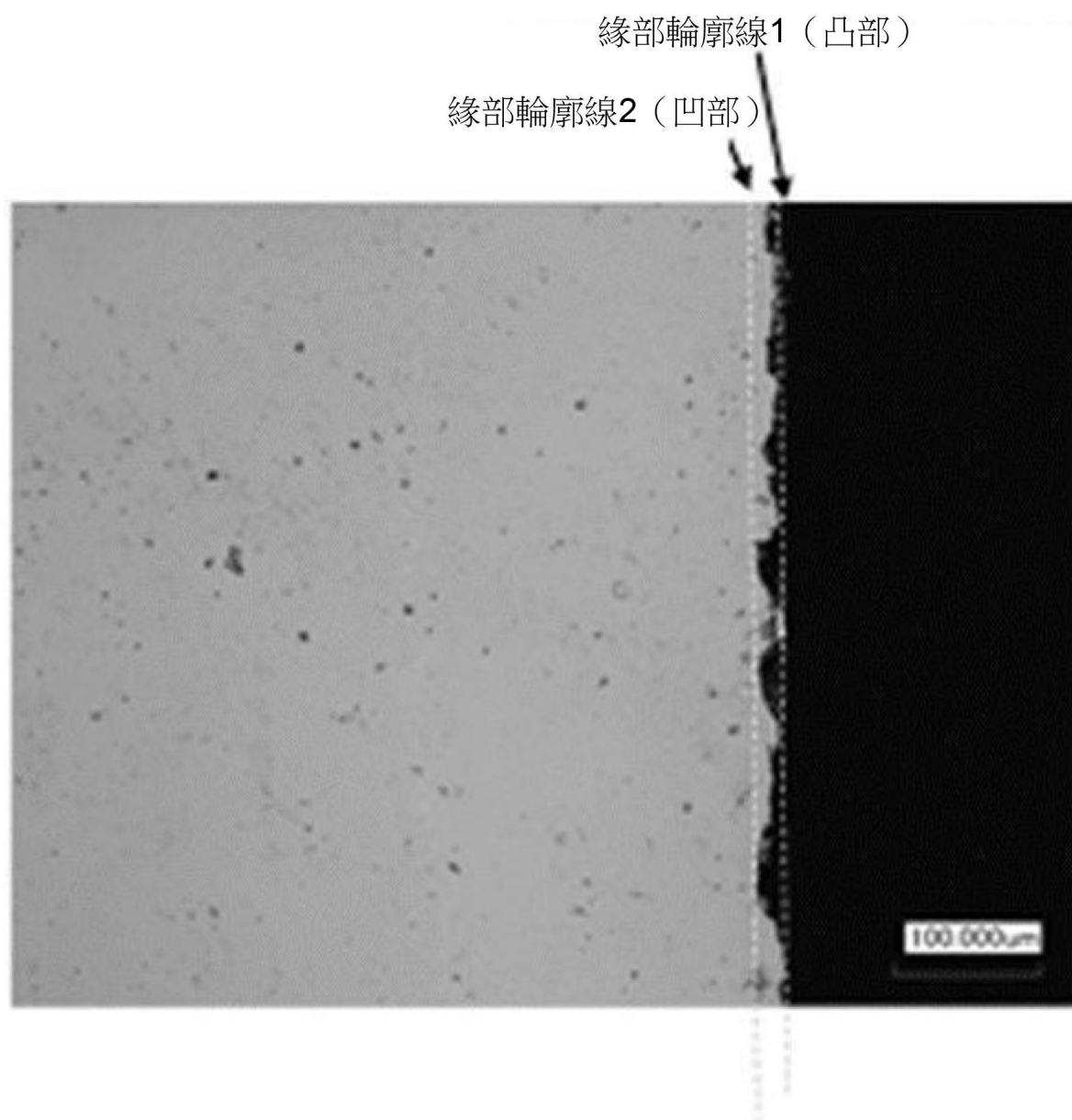
【圖7】



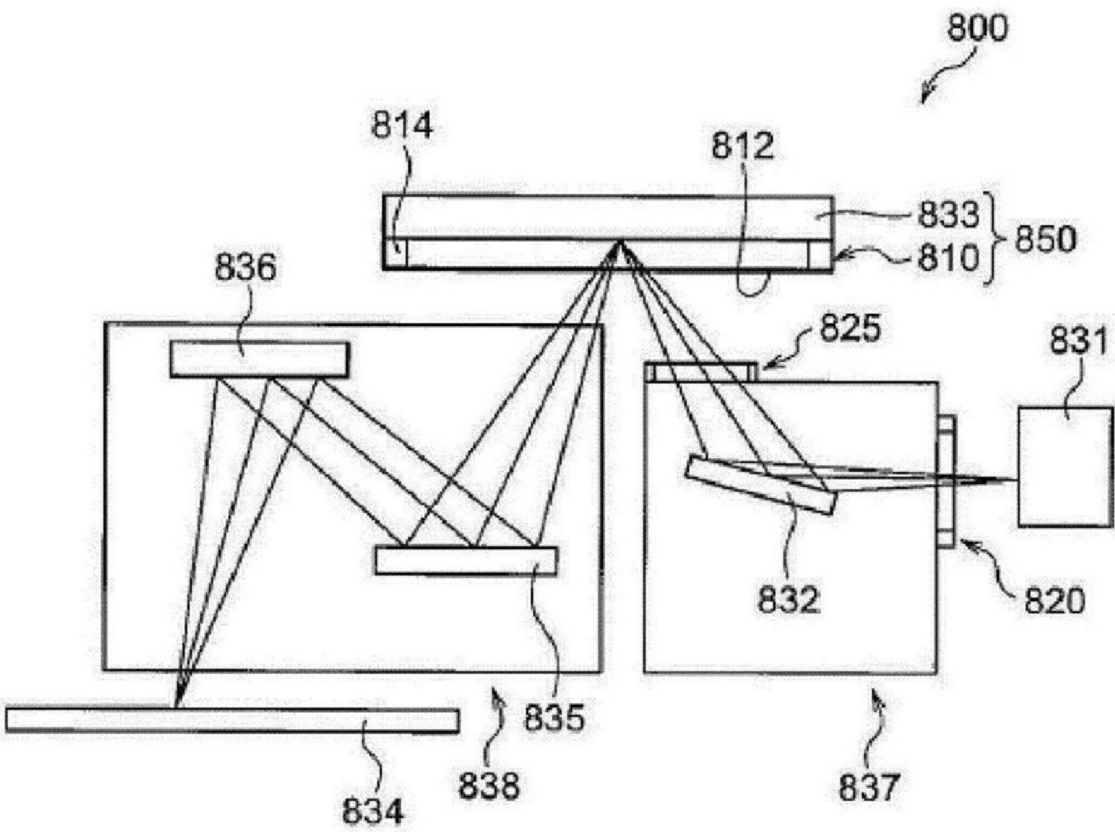
【圖8】



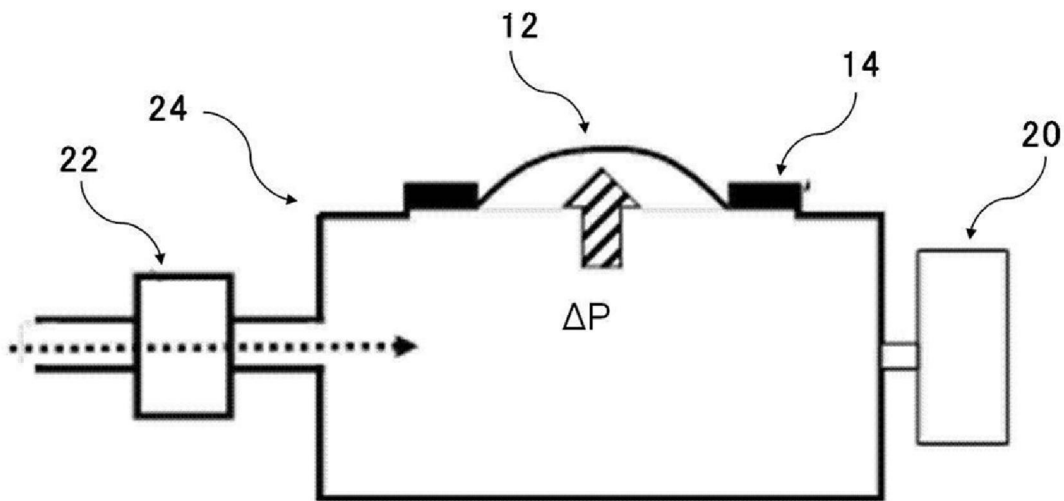
【圖9】



【圖10】



【圖11】



【圖12】