

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-206661

(P2014-206661A)

(43) 公開日 平成26年10月30日(2014.10.30)

(51) Int.Cl.

G03F 1/64 (2012.01)

F 1

G03F 1/64

テーマコード(参考)

2H095

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2013-84498 (P2013-84498)  
 (22) 出願日 平成25年4月15日 (2013.4.15)

(71) 出願人 000002060  
 信越化学工業株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
 (74) 代理人 100159433  
 弁理士 沼澤 幸雄  
 (72) 発明者 関原 一敏  
 群馬県安中市磯部2丁目13番1号  
 信越化学工業株式会  
 社精密機能材料研究所内  
 Fターム(参考) 2H095 BC37

(54) 【発明の名称】 ペリクルフレーム及びこれを用いたペリクル

(57) 【要約】

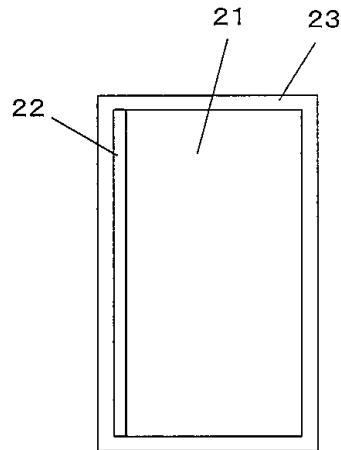
【課題】

本発明は、ペリクルフレーム内側の表面に凹みや白点などの異物と誤認される輝点(欠陥)がなく、外観品質や信頼性に優れたペリクルフレーム及びこれを用いたペリクルを提供することを目的とする。

【解決手段】

本発明のアルミニウム合金製のペリクルフレーム10は、ペリクルフレーム10の形状に加工された後に、少なくともペリクルフレーム内側の表面に純アルミニウム皮膜22が形成されていることを特徴とするものであり、この純アルミニウム皮膜22の上にアルマイト皮膜23を形成することができる。純アルミニウム皮膜22は、その純度が99.7%以上であるのが好ましく、その厚さは、3µm以上50µm以下であるのが好ましい。

【選択図】 図4



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

アルミニウム合金によって製作されたペリクルフレームであって、ペリクルフレームの形状に加工された後に、少なくともペリクルフレーム内側の表面に純アルミニウム皮膜が形成されていることを特徴とするペリクルフレーム。

**【請求項 2】**

前記純アルミニウム皮膜の純度は、99.7%以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のペリクルフレーム。

**【請求項 3】**

前記純アルミニウム皮膜の表面粗さは、Ra 0.5 ~ 5 μm の範囲であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のペリクルフレーム。

10

**【請求項 4】**

前記純アルミニウム皮膜を研磨して平滑化することを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載のペリクルフレーム。

**【請求項 5】**

前記純アルミニウム皮膜の厚さは、3 μm 以上 50 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載のペリクルフレーム。

**【請求項 6】**

前記純アルミニウム皮膜は、溶射又は蒸着により形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れかに記載のペリクルフレーム。

20

**【請求項 7】**

前記純アルミニウム皮膜が形成された後に、陽極酸化処理、染色又は電解着色、さらに封孔処理が施こされることを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れかに記載のペリクルフレーム。

**【請求項 8】**

前記封孔処理後に、その外側にさらに樹脂皮膜が形成されることを特徴とする請求項 7 に記載のペリクルフレーム。

**【請求項 9】**

前記樹脂皮膜の材質は、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂からなる群から選択されることを特徴とする請求項 8 に記載のペリクルフレーム。

30

**【請求項 10】**

前記請求項 1 乃至 9 の何れかに記載のペリクルフレームにより構成されることを特徴とするペリクル。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、半導体デバイス、プリント基板、液晶あるいは有機 EL ディスプレイ等を製造する際のゴミよけとして使用されるペリクルフレーム及びこれを用いたペリクルに関する。

40

**【背景技術】****【0002】**

LSI、超LSIなどの半導体或は液晶ディスプレイ等の製造においては、半導体ウェハー又は液晶用原板に光を照射してパターンを作製するが、この時に用いるフォトマスクあるいはレチクル（以下、短にフォトマスクと記述）にゴミが付着していると、このゴミが光を吸収したり光を曲げてしまうために、転写したパターンが変形したり、エッジががさついたりしたものとなるほか、下地が黒く汚れたりするなど、寸法、品質、外観などが損なわれるという問題があった。

**【0003】**

50

このため、これらの作業は通常クリーンルームで行われているが、それでもフォトマスクを常に清浄に保つことが難しい。そこで、フォトマスク表面にゴミよけとしてペリクルを貼り付けした後に露光を行っている。この場合、異物はフォトマスクの表面には直接付着せず、ペリクル上に付着するため、リソグラフィ時に焦点をフォトマスクのパターン上に合わせておけば、ペリクル上の異物は転写に無関係となる。

**【0004】**

一般に、ペリクルは、光を良く透過させるニトロセルロース、酢酸セルロース又はフッ素樹脂などからなる透明なペリクル膜を、アルミニウム、ステンレス鋼などからなるペリクルフレームの上端面に貼り付け又は接着して構成されている。また、ペリクルフレームの下端には、フォトマスクに装着するためのポリブデン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂等からなる粘着層、及び粘着層の保護を目的とした離型層（セパレータ）が設けられている。

10

**【0005】**

このようなペリクルは、暗室内などで集光ランプを用いた異物検査が行われ、使用に際して異物の付着が無いか確認される。そして、この検査は、ペリクル膜面のみならず、ペリクルフレームの内面についても行われる。ペリクルフレーム内面に付着した異物は、マスク表面へ落下する恐れがあるために、一般的に、この異物検査は暗室内で集光ランプなどの照度の大きい光を照射して目視で行われ、異物がある場合には、ペリクルフレーム上の輝点として認識される。このペリクルフレームの表面には微細な凹凸が存在しているために、微小な凹凸も含めれば、輝点といえるものは無数にあると言ってもよい。そのため

20

**【0006】**

ところで、ペリクルフレーム内面に粘着層が設けられている場合には、仮に異物が付着していても落下の恐れが小さいために、許容できる異物は、例えば数十 $\mu\text{m}$ 程度と大きくなるが、近年は、露光時の迷光による劣化や発ガスを懸念して、粘着層を設けないことも多いので、その場合には、ごく小さな、例えば数 $\mu\text{m}$ 程度の異物までも問題視するような極めて厳しい検査が行われるために、不良と判定されるケースが数多く発生している。

**【0007】**

しかし、この厳しい検査において異物として検出されるものの中には、付着異物ではなく、ペリクルフレームのアルマイト皮膜の欠陥が異物として誤認されるケースも多い。一般的に用いられるアルミニウム合金製ペリクルフレームの表面には、黒色アルマイト処理が施されているが、表面に粗大な晶出物（金属間化合物）などがあった場合に、その表面に正常な陽極酸化皮膜が形成されずに、凹みとなるか又はうまく染色されずに白点となる場合もある。

30

**【0008】**

特許文献1及び2には、これを防止するために、アルミニウム合金の合金元素の不純物量を低減して晶出物の大きさを小さくするなどの試みが記載されている。しかし、アルミニウム合金中には強化元素として様々なものが含有されており、合金成分由来の欠陥（輝点）を完全に防ぐことは極めて難しいという問題がある。

40

**【0009】**

一方、特許文献3には、アルマイト皮膜の表面が多孔質であるために、この表面からの発塵を懸念して、ペリクルフレーム表面に樹脂コーティングを行う方法が記載されているが、この場合には、ペリクルフレーム表面に樹脂コーティングによりやや光沢が付与されるために、表面の欠陥（輝点）がより強調されるという現象が問題となる。

**【0010】**

以上のように、これまでは、異物と誤認される欠陥（輝点）のない表面品質に優れたペリクルフレームやペリクルは得られていないのが実情である。そのために、ペリクルフレーム内面の異物検査に極めて長い時間を必要としていたが、このような長時間の異物検査は、コストの点で問題があるほかに、検査において誤認や見落としの可能性も多いことが

50

ら、信頼性という点でも問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特許3777987号

【特許文献2】特許4605305号

【特許文献3】特開2007-333910号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

10

本発明は、上記のような問題に鑑みなされたものであり、ペリクルフレーム内側の表面に凹みや白点などの異物と誤認される輝点（欠陥）がなく、外観品質や信頼性に優れたペリクルフレーム及びこれを用いたペリクルを提供することを目的とする。

【0013】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行ったところ、ペリクルフレームを構成するアルミニウム合金の表面又は表面近傍に少なからず晶出物が存在していると、陽極酸化被膜がその付近では正常に形成されずに凹みなどの形状欠陥が発生し易くなり、この形状欠陥が異物と誤認される表面欠陥（輝点）の原因となっていることから、この形状欠陥を有する表面又は表面近傍を晶出物が殆どない純度の高い純アルミニウムで覆えば、アルミニウム合金由来の晶出物やこの晶出物に拠って生じる形状欠陥の影響を全く受け

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

すなわち、本発明は、アルミニウム合金によって製作されたペリクルフレームであって、ペリクルフレームの形状に加工された後に、少なくともペリクルフレーム内側の表面に純アルミニウム皮膜が形成されていることを特徴とするものである。この場合の純アルミニウム皮膜の純度は、99.7%以上であること、その表面粗さは、 $Ra 0.5 \sim 5 \mu m$ であることが好ましく、純アルミニウム皮膜を研磨して平滑化することも好ましい。

【0015】

また、純アルミニウム皮膜の厚さは、 $3 \mu m$ 以上 $50 \mu m$ 以下であることが好ましく、このような純アルミニウム皮膜は、溶射又は蒸着により形成することができる。

30

さらに、純アルミニウム皮膜が形成された後に、陽極酸化処理、染色又は電解着色、さらに封孔処理が施こされることが好ましく、封孔処理後にその外側にさらに樹脂皮膜が形成されてもよく、この樹脂皮膜の材質は、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂からなる群から選択されることが好ましい。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、ペリクルフレーム内面に純アルミニウム皮膜層を設けることで、ペリクルフレーム内面の異物と誤認される欠陥（輝点）を大幅に減少させることができるから、異物検査が短時間で済む上に、外観品質に優れ、かつ信頼性の高いペリクルを得ることが

40

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の一実施形態を示すペリクルフレームの平面図である。

【図2】本発明の一実施形態を示すペリクルフレームの正面図である。

【図3】本発明の一実施形態を示すペリクルフレームの右側面図である。

【図4】本発明の一実施形態を示すペリクルフレームの断面詳細図である。

【図5】従来のペリクルフレームのアルマイト皮膜近傍の断面図である。

【図6】本発明のペリクルフレームのアルマイト皮膜近傍の断面図である。

【図7】本発明の他の実施形態を示すペリクルフレームの断面詳細図である。

50

【図 8】本発明のペリクルフレームにより構成されたペリクルの斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明を実施するための形態について説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0019】

図 1 は、発明の一実施態様であるペリクルフレーム 10 の平面図であり、図 2 は、その正面図であり、図 3 は、その右側面図であり、図 4 は、図 1 の A - A 断面の拡大図である。

【0020】

本発明のペリクルフレーム 10 は、アルミニウム合金を用いて機械加工又はダイキャストなどで製作され、通気孔 11 やハンドリングのための治具孔 12 などが設けられている。また、このペリクルフレーム 10 は、アルミニウム合金の構造体 21 の内側表面に純アルミニウム皮膜 22 が設けられている。

10

【0021】

また、この純アルミニウム皮膜 22 は、構造体 21 がペリクルフレーム形状に加工された後に、その表面上に形成されるが、内面だけでなく、それ以外の表面にも形成されていてもかまわない。また、最外層には陽極酸化処理や染色又は電解着色処理、さらに封孔処理を行った、いわゆるアルマイト皮膜 23 が設けられている。純アルミニウム皮膜 22 は、これを形成した後、陽極酸化処理を行う前に機械研磨又は化学研磨を行って表面を平滑化することが好ましく、皮膜形成時の外観ムラが低減される。

20

【0022】

構造体 21 に用いるアルミニウム合金としては、JIS 7000 系、6000 系、5000 系、2000 系又は鋳造用合金など様々なものが使用されるが、本発明は、晶出物（金属間化合物）が多く生成するアルミニウム合金系が用いられた場合に、特にその効果が大きい。

【0023】

図 5 には、異物と誤認される表面欠陥（輝点）が示されているが、この表面欠陥（輝点）の原因は、ペリクルフレームを構成するアルミニウム合金 51 の表面又は表面近傍に晶出物 52 が存在している場合に、陽極酸化皮膜 53 がその付近では正常に形成されずに凹みなどの形状欠陥 54 が生じるためである。これに対して、図 6 に示す本発明のペリクルフレームでは、アルミニウム合金 61 の表面に晶出物 62 が存在している場合でも、その外側に純アルミニウム皮膜 22 が設けられているから、アルマイト皮膜 23 を形成する際に晶出物 62 の影響を全く受けることがない。その結果、極めて欠陥（輝点）の極めて少ないアルマイト皮膜 23 を形成することができる。

30

【0024】

本発明では、少なくともペリクルフレームの内面側に純アルミニウム皮膜 22 を形成するのが好ましいが、その理由としては、マスクを保護する領域でないペリクルフレームの外面側やペリクル膜接着層やマスク粘着層に覆われる上下の端面については、表面欠陥（輝点）はさほど考慮する必要がないためである。そして、この純アルミニウム皮膜 22 は、溶射または蒸着によって形成することが好ましく、その純度は、99.7% 以上、より好ましくは 99.9% 以上である。純度が高いほど表面欠陥は発生しにくくなるが、純度が 99.7% 未満では、晶出物が少なからず存在するために好ましくない。

40

【0025】

また、良好な陽極酸化皮膜 23 を形成するためには、純アルミニウム層 22 の厚さが 3 μm 以上 50 μm 以下であるのが好ましく、3 μm 未満では、陽極酸化皮膜を形成する時に下地の構造体 21 表面の影響を受けて欠陥が発生する恐れがあり、50 μm を超えると皮膜の形成に時間がかかりコストが上昇するうえに、寸法精度の悪化も懸念されるからである。

【0026】

50

純アルミニウム皮膜 2 2 の表面粗さは、表面自体の凹凸が欠陥（輝点）の原因となることを防ぐために、 $R a 0.5 \sim 5 \mu m$  の範囲であることが好ましい。 $R a 0.5 \mu m$  未満では平滑すぎて光沢が出てくるため、僅かなキズ等の欠陥も目立ってしまうほか、反射が強く検査時に障害となる。 $R a 5 \mu m$  を超えると、表面のキラキラ感が強くなり、問題にしている表面欠陥（輝点）が検出しにくくなるため、これもまた不適である。また、陽極酸化皮膜の形成前に、化学研磨やサンドブラスト処理などにより表面粗さを調整することが好ましく、この場合、概ね  $R a 1 \mu m$  以下の表面粗さとするのが良い。

#### 【0027】

陽極酸化皮膜を形成した後は、染色及び封孔処理を施してアルマイト皮膜 2 3 を完成させることになるが、このときに耐光性の観点から、黒色有機染料を用いた染色に代えて、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Cu$ 、 $Sn$ 、 $Fe$  などを析出させる電解着色を用いても良い。また、陽極酸化皮膜の形成に使用する電解液としては、一般的な硫酸の他に、蔞酸、酒石酸、リン酸やクエン酸などの有機酸を使用することができる。

10

#### 【0028】

図 7 は、別の実施態様を示すもので、図 4 と同じく、図 1 のペリクルフレームの A - A 断面の拡大図である。ペリクルフレームの基本的な構造は、前述の実施形態と同じであるが、アルマイト皮膜 2 3 の微細な凹凸から発塵するのを防止する目的で、アルマイト皮膜 2 3 のさらに外側に樹脂皮膜 2 4 が設けられている。この樹脂皮膜 2 4 の材質は、エポキシ樹脂、アミノアクリル樹脂、ナイロン樹脂など様々なものが適用可能であるが、特に、耐光性、発ガス量、外観、取扱い等の観点から、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂及びフッ素樹脂からなる群から選択されることが好ましい。

20

#### 【0029】

下地のアルマイト皮膜 2 3 が黒色であれば、樹脂皮膜 2 4 を黒色とする必要はなく、透明でも構わない。また、ペリクルフレーム内側と外側は、それぞれ別の材質で構成されていても良い。この場合、全体を樹脂皮膜 2 4 で構成してから、さらに内側だけに別の樹脂皮膜（図示しない）を形成しても良いし、内側及び外側をそれぞれ単独に別々の材質で塗り分けても良い。この場合、特に、内側については粘着性が付与された材質とすることが好ましい。

#### 【0030】

樹脂皮膜 2 4 の形成方法としては、電着塗装、スプレー塗装、ディッピング等の方法を採用することができるが、皮膜形成時には、異物が被膜中に混入しないように作業環境のクリーン化や塗工液のフィルタリングを行うことが好ましい。

30

#### 【0031】

図 8 は、本発明のペリクルフレームを用いて構成されたペリクルの斜視図である。ペリクルフレーム 1 0 の一方の端面には、ペリクル膜接着層 8 1 が設けられ、ペリクル膜 8 2 が適切な張力で接着されている。また、もう一方の端面には、マスク粘着層 8 3 及び保護用のセパレータ 8 4 が取り付けられている。ペリクルフレーム 1 0 には、少なくとも 1 個の通気孔 1 1 が設けられ、この通気孔 1 1 は、フィルタ 8 5 で覆われている。

#### 【0032】

本発明のペリクルフレーム 1 0 は、以上のようにして製作されるから、検査において異物と誤認される表面の欠陥（輝点）が極めて少なく、しかも外観品質に優れると共に、このペリクルフレーム 1 0 を用いてペリクル 8 0 を構成した場合でも、ペリクルフレーム内面の検査が容易であるから作業性が向上するほか、検査感度をより高めて検査することが可能となるために、信頼性が向上する。

40

#### 【実施例】

#### 【0033】

以下に、本発明の実施例について詳述する。以下の実施例は、半導体用に用いられる小型のペリクルに関するものであるが、本発明は、適用されるペリクルの大きさに限定されるものではない。

#### 【0034】

50

## &lt;実施例 1&gt;

図 1 に示すような外観形状のペリクルフレーム 10 を機械切削加工にて製作した。図 2 に示すように、長辺の側面には、ハンドリングのための治具孔 12 が各辺 2 箇所設けられていると共に、通気孔 11 が設けられている。このペリクルフレーム 10 の寸法は、外寸 115 × 149 mm、内寸 111 × 145 mm、高さ 3.5 mm の矩形形状であり、その角部は、外側 R5 mm、内側 R3 mm となっている。

## 【0035】

実施例 1 では、図 7 に示す実施態様のペリクルフレームを製作した。構造体 21 の材質は、アルミニウム合金 A7075 で、これに T651 の熱処理を施したものとし、内側表面にはガス溶射により厚さ 20 μm の純度が 99.9% の純アルミニウム皮膜 22 を形成した。この皮膜表面は、表面粗さ Ra6 ~ 7 μm とややザラついていたために、この皮膜表面を砥石で研磨して平滑面とし、さらにサンドブラスト処理により表面粗さ Ra0.7 ~ 0.8 μm の梨地表面とした。また、陽極酸化処理ならびに黒色の染色、封孔処理を行い、アルマイト皮膜 23 を形成した。また、これを水洗し、完全に乾燥させた後に、電着塗装により表面に厚さ 5 μm の透明なアクリル樹脂皮膜 24 を形成した。

10

## 【0036】

次に、このようにして製作されたペリクルフレーム 10 をクリーンルームに搬入し、界面活性剤と純水で洗浄し、乾燥した後に、暗室において集光ランプによる異物検査を行ったところ、内面側には異物と誤認するような表面欠陥（輝点）が一切発見されず、極めて優れた外観となっていた。

20

## 【0037】

## &lt;実施例 2&gt;

上記実施例 1 と同形状のペリクルフレーム 10 を、内側表面の純アルミニウム皮膜 22 の形成法を蒸着に変更して製作した。このとき、純度 99.9% の純アルミニウム皮膜 22 の厚さは 3 ~ 4 μm としたが、表面が平滑だったため、研磨は行わずにサンドブラストによる梨地処理のみを実施し、アルマイト皮膜 23 を形成した。その後、上記実施例 1 と同様にして、電着塗装により最外層にアクリル樹脂皮膜 24 を形成した。

## 【0038】

次に、このペリクルフレーム 10 を上記実施例 1 と同様にして集光ランプにより異物検査を行ったところ、内面側には異物と誤認するような表面欠陥（輝点）が一切発見されず、極めて優れた外観となっていた。

30

## 【0039】

## &lt;実施例 3&gt;

上記実施例 1 のペリクルフレーム 10 を用いて、図 8 に示すようなペリクル 80 を製作した。ペリクル膜接着層 81 としてフッ素樹脂接着剤を塗布し、これにフッ素樹脂からなるペリクル膜 82 をシワの無いように適切な張力を掛けて接着した。また、アクリル粘着剤によりマスク粘着層 83 を形成し、その表面に保護用として PET フィルムに離型剤を塗布したセパレータ 84 を取り付けた。さらに、通気孔 11 には、PTFE 製メンブレンからなるフィルタ 85 をアクリル粘着層を介して取り付けた。

## 【0040】

次に、このようにして製作したペリクル 80 について、暗室内で集光ランプによる外観、異物検査を行ったところ、ペリクルフレーム内面以外の外観についても特に問題は見られず、全体として極めて優れた外観となっていた。また、ペリクルフレーム内面の表面欠陥（輝点）がペリクル膜に反射することもないために、極めて検査が容易であった。

40

## 【比較例】

## 【0041】

この比較例では、上記実施例 1 と同じ形状のペリクルフレーム 10 を、実施例 1 と同一材質のアルミニウム合金だけを用いて製作した。ペリクルフレームの内面側に純アルミニウム皮膜 23 を設けない他は、実施例 1 の場合と全て同じ工程とし、最外層は、実施例 1 と同じアクリル樹脂の電着塗装を施した。

50

## 【 0 0 4 2 】

次に、このようにして製作したペリクルフレーム 1 0 について、上記実施例 1 と同様に  
して検査を行ったところ、大きさ 4 0 ~ 5 0  $\mu$  m の異物と見られる輝点が 2 個、1 0 ~ 2  
0  $\mu$  m の異物と見られる輝点が 5 個発見された。また、この欠陥部を顕微鏡にて観察した  
ところ、異物と見られるこれらの輝点は、全てアルマイト皮膜の欠陥であり、これが表面  
の電着塗装膜により強調されたものであることが判明した。

## 【 符号の説明 】

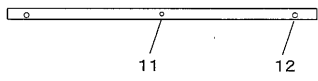
## 【 0 0 4 3 】

1 0	ペリクルフレーム	
1 1	通気孔	10
1 2	治具孔	
2 1	構造体	
2 2	純アルミニウム皮膜	
2 3	アルマイト皮膜	
2 4	樹脂皮膜	
5 1	アルミニウム合金	
5 2	晶出物	
5 3	アルマイト皮膜	
5 4	表面欠陥	
6 1	アルミニウム合金	20
6 2	晶出物	
8 0	ペリクル	
8 1	ペリクル膜接着層	
8 2	ペリクル膜	
8 3	マスク粘着層	
8 4	セパレータ	
8 5	フィルタ	

【 図 1 】



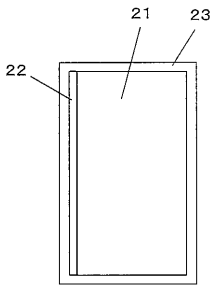
【 図 2 】



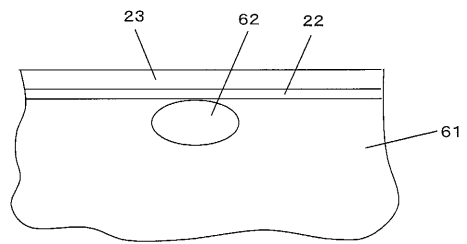
【 図 3 】



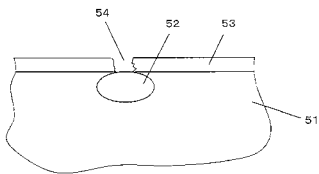
【 図 4 】



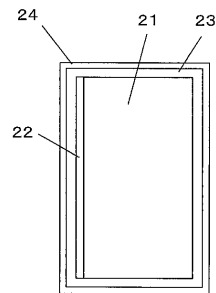
【 図 6 】



【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 8 】

