



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115735160 A

(43) 申请公布日 2023.03.03

(21) 申请号 202180046004.1

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限

(22) 申请日 2021.08.03

公司 11243

(30) 优先权数据

专利代理人 李宏轩 郭玫

2020-133262 2020.08.05 JP

(51) Int.CI.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

G03F 1/64 (2006.01)

2022.12.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/028798 2021.08.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/030498 JA 2022.02.10

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小野阳介

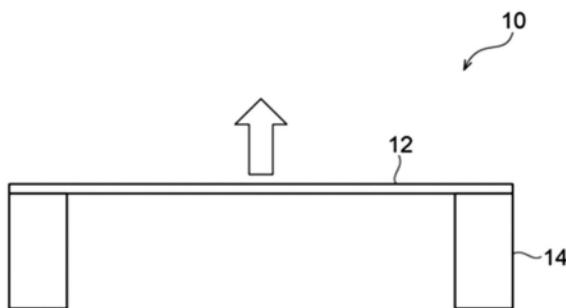
权利要求书2页 说明书21页 附图6页

(54) 发明名称

防护膜组件、曝光原版、曝光装置、防护膜组件的制造方法和半导体装置的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种防护膜组件(10)，其包含防护膜(12)和支撑防护膜的支撑框(14)，防护膜(12)包含碳含有率为40质量%以上的碳系膜，防护膜与支撑框接触，满足下述条件1和条件2中的至少一者。(条件1)支撑框的与防护膜接触的面的粗糙度Ra为1.0  $\mu\text{m}$ 以下。(条件2)支撑框的位于与防护膜接触的一面侧且位于防护膜组件的内部侧的边缘部中的凹凸的宽度为10  $\mu\text{m}$ 以下。



1. 一种防护膜组件,其包含防护膜和支撑所述防护膜的支撑框,  
所述防护膜包含选自由碳含有率为40质量%以上的碳系膜、多晶硅以及碳化硅所组成的组中的至少1种,  
所述防护膜与所述支撑框接触,  
满足下述条件1和条件2中的至少一者,  
(条件1)  
所述支撑框的与所述防护膜接触的面的粗糙度Ra为1.0μm以下,  
(条件2)  
所述支撑框的位于与所述防护膜接触的一面侧且位于防护膜组件的内部侧的边缘部中的凹凸的宽度为10μm以下。
2. 根据权利要求1所述的防护膜组件,所述防护膜包含所述碳含有率为40质量%以上的碳系膜。
3. 根据权利要求1或2所述的防护膜组件,所述碳系膜为包含碳纳米管的膜。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的防护膜组件,其满足所述条件1和所述条件2这两者。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的防护膜组件,所述支撑框具备支撑所述防护膜的第一支撑框和与所述第一支撑框连接的第二支撑框。
6. 一种曝光原版,其包含:  
具有图案的原版、和  
安装于所述原版的具有图案的一侧的面上的权利要求1~5中任一项所述的防护膜组件。
7. 一种曝光装置,其具有权利要求6所述的曝光原版。
8. 一种曝光装置,其具有:  
发出曝光光的光源、  
权利要求6所述的曝光原版、和  
将由所述光源发出的所述曝光光引导至所述曝光原版的光学系统,  
所述曝光原版以由所述光源发出的所述曝光光透过所述防护膜而照射至所述原版的方式配置。
9. 根据权利要求8所述的曝光装置,所述曝光光为EUV光。
10. 一种防护膜组件的制造方法,其包括:  
准备碳纳米管的工序;  
准备支撑框的工序;  
将所述碳纳米管成膜为片状来制造防护膜的工序;以及  
将所述防护膜以覆盖具有开口部的支撑框的所述开口部的方式与支撑框连接的工序,  
所述支撑框在所制造的防护膜组件中与防护膜接触的面的粗糙度Ra为1.0μm以下,  
所述支撑框在所制造的防护膜组件中位于与防护膜接触的一面侧且位于防护膜组件的内部侧的边缘部中的凹凸的宽度为10μm以下。
11. 一种半导体装置的制造方法,其包括:  
使由光源发出的曝光光透过权利要求6所述的曝光原版的所述防护膜而照射至所述原

版并被所述原版反射的工序；以及

使被所述原版反射的曝光光透过所述防护膜而照射至感应基板，由此将所述感应基板曝光成图案状的工序。

## 防护膜组件、曝光原版、曝光装置、防护膜组件的制造方法和 半导体装置的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及防护膜组件、曝光原版、曝光装置、防护膜组件的制造方法和半导体装置的制造方法。

### 背景技术

[0002] 在电子部件、印刷基板、显示器面板等物体的表面涂布感光性的物质，并曝光成图案状来形成图案的技术(光刻法)中，使用被称为光掩模的在单面形成有图案的透明基板。

[0003] 近年来，随着曝光图案的高精细化的发展，作为曝光的光源，更多利用更短波长的EUV (Extreme UltraViolet: 极紫外) 光来代替DUV (Deep UltraViolet: 远紫外) 光。使用EUV光的曝光方法中，有时使用具备对曝光光进行反射的反射层的光掩模。

[0004] 例如，专利文献1公开了一种光刻法用，其特征在于，防护膜组件框内侧面的表面粗糙度处于Ra0.3~0.9μm、Rt4.0~8.5μm、RMS0.3~1.1μm的范围，框内侧面涂布有粘着性树脂。

[0005] 例如，专利文献2公开了一种液晶用大型防护膜组件，其是防护膜组件面积为1000cm<sup>2</sup>以上的液晶用大型防护膜组件，特征在于，框体的防护膜粘接面的表面粗糙度为Ra0.4μm~4μm，防护膜经由粘接剂而被粘贴。

[0006] 例如，专利文献3公开了为了在防护膜组件的框体附着了灰尘等时容易检测而实施喷砂处理。

[0007] 专利文献1:日本特开平11-167198号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2006-184704号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2012-159671号公报

### 发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 光刻法中，基于EUV (Extreme Ultra Violet: 极紫外) 光的曝光在真空环境下进行。

[0012] 在曝光开始时，曝光装置整体被抽真空，防护膜组件和光掩模被配置在与曝光装置内部连接的加载互锁室内，加载互锁室内部从大气压环境变化为真空环境。

[0013] 该加载互锁室的抽真空时，存在防护膜组件外部的气压下降速度比防护膜组件内部的气压下降速度快的倾向。因此，如图1所示，由于曝光装置的抽真空，被支撑框14支撑的防护膜12会在从防护膜组件10的内部朝向防护膜组件10的外部的方向上鼓起。

[0014] 另一方面，在曝光结束时，防护膜组件从曝光装置内搬运至加载互锁室，加载互锁室内部从真空环境变化为大气压环境。因此，如图2所示，在曝光结束时，被支撑框14支撑的防护膜12会在从防护膜组件10的外部朝向防护膜组件10的内部的方向上受到挤压。

[0015] 这里，如图3的(a)和(b)所示，存在在支撑框与防护膜的接触面中，在支撑框的防

护膜组件内部侧的边缘部容易产生应力集中,防护膜容易破损这样的课题。

[0016] 进一步,如专利文献3所记载的那样,在为了容易检测异物而对防护膜组件实施喷砂处理的情况下,认为上述课题会更为明显。

[0017] 另外,不限于曝光装置内部的抽真空以及大气压开放,在操作安装了防护膜组件的光掩模时,当防护膜因气流而受到压力的情况下,也会如图1和图2那样发生膜的鼓起。

[0018] 本公开的一个实施方式所要解决的课题在于,提供能够抑制防护膜的破损的防护膜组件、曝光原版和曝光装置。

[0019] 本公开的另一个实施方式所要解决的课题在于,提供能够抑制防护膜的破损的防护膜组件的制造方法和半导体装置的制造方法。

[0020] 用于解决课题的方案

[0021] 用于解决上述课题的具体方案包括以下方式。

[0022] <1>一种防护膜组件,其包含防护膜和支撑上述防护膜的支撑框,上述防护膜包含选自由碳含有率为40质量%以上的碳系膜、多晶硅和碳化硅所组成的组中的至少1种,上述防护膜与上述支撑框接触,满足下述条件1和条件2中的至少一者。

[0023] (条件1)

[0024] 上述支撑框的与上述防护膜接触的面的粗糙度Ra为1.0μm以下。

[0025] (条件2)

[0026] 上述支撑框的位于与上述防护膜接触的一面侧且位于防护膜组件的内部侧的边缘部中的凹凸的宽度为10μm以下。

[0027] <2>如<1>所述的防护膜组件,上述防护膜包含上述碳含有率为40质量%以上的碳系膜。

[0028] <3>如<1>或<2>所述的防护膜组件,上述碳系膜为包含碳纳米管的膜。

[0029] <4>如<1>~<3>中任一项所述的防护膜组件,其满足上述条件1和上述条件2这两者。

[0030] 上述<4>也可以如以下<4-1>那样改写。

[0031] <4-1>如<1>~<3>中任一项所述的防护膜组件,其包含含有碳纳米管的防护膜和支撑上述防护膜的支撑框,上述防护膜与上述支撑框接触,上述支撑框的与上述防护膜接触的面的粗糙度Ra为1.0μm以下,上述支撑框的位于与上述防护膜接触的一面侧且位于防护膜组件的内部侧的边缘部中的凹凸的宽度为10μm以下。

[0032] <5>如<1>~<4>中任一项所述的防护膜组件,上述支撑框具备支撑上述防护膜的第一支撑框和与上述第一支撑框连接的第二支撑框。

[0033] <6>一种曝光原版,其包含具有图案的原版、和安装于上述原版的具有图案的一侧的面上的<1>~<5>中任一项所述的防护膜组件。

[0034] <7>一种曝光装置,其具有<6>所述的曝光原版。

[0035] <8>一种曝光装置,其具备发出曝光光的光源、<6>所述的曝光原版、和将由上述光源发出的上述曝光光引导至上述曝光原版的光学系统,上述曝光原版以由上述光源发出的上述曝光光透过上述防护膜而照射至上述原版的方式配置。

[0036] <9>如<8>所述的曝光装置,上述曝光光为EUV光。

[0037] <10>一种防护膜组件的制造方法,其包括:准备碳纳米管的工序;准备支撑框的

工序；将上述碳纳米管成膜为片状来制造防护膜的工序；以及将上述防护膜以覆盖具有开口部的支撑框的上述开口部的方式与支撑框连接的工序，上述支撑框在所制造的防护膜组件中与防护膜接触的面的粗糙度Ra为 $1.0\mu\text{m}$ 以下，上述支撑框在所制造的防护膜组件中位于与防护膜接触的一面侧且位于防护膜组件的内部侧的边缘部中的凹凸的宽度为 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0038] <11>一种半导体装置的制造方法，其包括：使由光源发出的曝光光透过<6>所述的曝光原版的上述防护膜而照射至上述原版并被上述原版反射的工序；以及使被上述原版反射的曝光光透过上述防护膜而照射至感应基板，由此将上述感应基板曝光成图案状的工序。

[0039] 发明效果

[0040] 根据本公开的一个实施方式，能够提供能抑制防护膜的破损的防护膜组件、曝光原版和曝光装置。

[0041] 根据本公开的另一个实施方式，能够提供能抑制防护膜的破损的防护膜组件的制造方法和半导体装置的制造方法。

## 附图说明

[0042] [图1]是用于说明使曝光装置内从大气压状态变化为真空状态时的防护膜组件的变化的概略图

[0043] [图2]是用于说明使曝光装置内从真空状态变化为大气压状态时的防护膜组件的变化的概略图

[0044] [图3] (a)是示出进行抽真空之前的大气压状态下的支撑框的防护膜组件内部侧的边缘部的概略图、(b)是示出曝光结束而置有防护膜组件的环境从真空环境变化为大气压环境时的支撑框的防护膜组件内部侧的边缘部的概略图

[0045] [图4]是示出本公开的防护膜组件的概略截面图

[0046] [图5]是示出粗糙度Ra的测定中的观察部位的立体图

[0047] [图6]是用于说明粗糙度Ra的测定中的测定画面的概略图

[0048] [图7]是表示粗糙度Ra的测定中的测定范围的图

[0049] [图8]是用于说明本公开的支撑框的防护膜接触面和边缘部的截面图

[0050] [图9]是用于说明“支撑框上的4个长边的中心部”的概略图

[0051] [图10]是示出测定边缘部中的凹凸时所使用的、包含边缘部轮廓线1和边缘部轮廓线2的显微镜像的图

[0052] [图11]是作为本公开的曝光装置的一例的EUV曝光装置的概略截面图

[0053] [图12]是示出鼓胀试验中的测定装置的概略图

## 具体实施方式

[0054] 本公开中使用“～”表示的数值范围的含义是包含“～”前后记载的数值分别作为最小值和最大值的范围。

[0055] 本公开中阶段性记载的数值范围中，在某一数值范围中记载的上限值或下限值可以置换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。另外，本公开记载的数值范围中，

在某一数值范围中记载的上限值或下限值可以置换为实施例所示的值。

[0056] 本公开中,2个以上优选方式的组合为更优选的方式。

[0057] 本公开中,关于各成分的量,在相当于各成分的物质存在多种的情况下,除非特别指明,则其含义就是多种物质的合计量。

[0058] 本说明书中,关于“工序”这一词,不仅包括独立的工序,即使在与其他工序无法明确区分的情况下,只要能够达到该工序所期望的目的,则也包含在本词中。

[0059] 《防护膜组件》

[0060] 本公开的防护膜组件包含防护膜和支撑上述防护膜的支撑框,

[0061] 防护膜包含选自由碳含有率为40质量%以上的碳系膜、多晶硅、以及碳化硅所组成的组中的至少1种,

[0062] 上述防护膜与上述支撑框接触,

[0063] 并且满足下述条件1和条件2中的至少一者。

[0064] (条件1)

[0065] 上述支撑框的与上述防护膜接触的面的粗糙度Ra为1.0μm以下。

[0066] (条件2)

[0067] 上述支撑框的位于与上述防护膜接触的一面侧且位于防护膜组件的内部侧的边缘部中的凹凸的宽度为10μm以下。

[0068] 本公开的防护膜组件的防护膜优选包含上述碳含有率为40质量%以上的碳系膜。

[0069] 即,本公开的防护膜组件优选包含含有碳含有率为40质量%以上的碳系膜的防护膜、和支撑上述防护膜的支撑框,上述防护膜与上述支撑框接触,并且满足下述条件1和条件2中的至少一者。

[0070] (条件1)

[0071] 上述支撑框的与上述防护膜接触的面的粗糙度Ra为1.0μm以下。

[0072] (条件2)

[0073] 上述支撑框的位于与上述防护膜接触的一面侧且位于防护膜组件的内部侧的边缘部中的凹凸的宽度为10μm以下。

[0074] 本公开的防护膜组件由于是上述构成,因而能够抑制防护膜的破损。

[0075] 尤其在基于EUV光的曝光中,研究了使用碳纳米管(也称为CNT)膜的防护膜组件。

[0076] 传统的防护膜组件在支撑框与防护膜之间具有粘接剂层的情况多,因此粘接剂层防止防护膜与支撑框的直接接触,不易发生防护膜的破损。

[0077] 但是,使用CNT膜的防护膜组件成为支撑框与防护膜直接接触的结构的情况多。另外,CNT膜与以往由多晶硅构成的膜相比更为柔软,容易发生由变形导致的应力集中。

[0078] 由于以上的原因,在使用CNT膜的防护膜组件中,防护膜破损这样的上述课题更为明显。

[0079] “防护膜与支撑框接触”是指防护膜与支撑框的至少一部分不经由树脂粘接剂层而粘贴的构成,优选为防护膜与支撑框的全部不经由树脂粘接剂层而粘贴的构成。

[0080] 只要符合上述构成,则也可以使用粘贴防护膜与支撑框的材料。例如,防护膜和/或支撑框上可以设有涂层等层。

[0081] 作为涂层的材料,没有特别限制,例如,可以为无机材材料、金属系材料、半导体系

材料等,也可以包含Be、Ru、Ge、Pd、Si、Nb、Zr、Mo等。

[0082] 从制造成本和成品率的观点出发,优选防护膜和/或支撑框上不设有涂层。另外,从使透过率更高的观点出发,优选防护膜上不设有涂层。

[0083] 本公开的防护膜组件优选满足上述条件1和上述条件2这两者。

[0084] 本公开的防护膜组件具体也优选为以下方式。

[0085] 本公开的防护膜组件的一个实施方式包含含有碳纳米管的防护膜、和支撑防护膜的支撑框,防护膜与支撑框接触,支撑框的与防护膜接触的面(也称为防护膜接触面)的粗糙度Ra为1.0μm以下,支撑框的位于与防护膜接触的一面侧且位于防护膜组件的内部侧的边缘部中的凹凸的宽度为10μm以下。

[0086] 以下,一边参照图4一边说明本公开的防护膜组件。图4是示出本公开的防护膜组件10的概略截面图。防护膜组件10是防护膜12与支撑框14粘接而构成的,支撑框14上形成有通气孔16,并且形成有原版用粘接剂层15。

[0087] <支撑框>

[0088] 本公开的防护膜组件包含支撑防护膜的支撑框。

[0089] 另外,本公开的防护膜组件满足下述条件1和条件2中的至少一者。

[0090] (条件1)

[0091] 上述支撑框的与上述防护膜接触的面的粗糙度Ra为1.0μm以下。

[0092] (条件2)

[0093] 上述支撑框的位于与上述防护膜接触的一面侧且位于防护膜组件的内部侧的边缘部中的凹凸的宽度为10μm以下。

[0094] 如图4所示,支撑框(即防护膜框架)14用于支撑防护膜12。

[0095] 如图4所示,支撑框14可以具有将防护膜组件10和原版(未图示)所包围的区域、以及用于将与EUV曝光装置内的气压设为恒定的通气孔16。需说明的是,如上所述,即使在不设置通气孔16的情况下,只要本公开的防护膜为无纺布形状,就能够通过膜本身具有通气性而营造出真空环境和减压环境。

[0096] 基于EUV光的曝光在真空环境(减压环境)下进行,因此在减压到真空时,防护膜12或由于压力差而伸缩。此时,防护膜可能会破损。通气孔16优选配设有过滤器以避免异物进入到防护膜组件10和原版所包围的区域。

[0097] 作为过滤器,可举出ULPA(Ultra Low Penetration Air:超低穿透空气)过滤器、金属网等。另外,支撑框14也可以在不妨碍曝光的范围内被着色,以便容易检测。

[0098] 另外,本公开的防护膜组件满足条件1和条件2中的至少一者。

[0099] 本公开的防护膜组件优选满足条件1和条件2这两者。

[0100] (条件1)

[0101] (支撑框的粗糙度Ra)

[0102] 本公开的防护膜组件的防护膜与支撑框接触,在条件1中,支撑框的与防护膜接触的面的粗糙度Ra为1.0μm以下。

[0103] 由此,在支撑框与防护膜接触的面中,能够抑制由应力集中造成的CNT膜的破损。

[0104] 在支撑框中,在与防护膜接触面垂直的方向上存在凹凸的情况下,在将防护膜粘贴于支撑框时,防护膜会因凹凸而被拉伸。在凹凸的曲率不同时,拉伸的比例(或应力)不

同,因此在凹凸的边缘部分产生褶皱和应力的集中点。

[0105] 被凹凸部分拉伸的部位会因为进行EUV曝光中的抽真空的工序等而累加更高的张力,因此防护膜容易发生破损。

[0106] 防护膜接触面的凹凸越大(即Ra越大),被拉伸的防护膜的量越大,越容易在凹凸部位产生应力,因此防护膜容易破损。

[0107] 从上述观点出发,本公开的支撑框的防护膜接触面的粗糙度Ra由于为1.0μm以下,因而能够抑制由应力集中造成的CNT膜的破损。

[0108] 从抑制由应力集中造成的CNT膜的破损的观点出发,支撑框的防护膜接触面的粗糙度Ra优选为0.8μm以下,更优选为0.5μm以下。

[0109] 支撑框的防护膜接触面的粗糙度Ra的下限没有特别限制,可以为0.01μm以上,也可以为0.1μm以上。

[0110] 粗糙度Ra依据JISB0601(2001年),使用激光显微镜来测定。

[0111] 具体而言,粗糙度Ra通过以下方法来测定。

[0112] <粗糙度Ra的测定>

[0113] 与防护膜相接的支撑框的防护膜接触面的粗糙度Ra使用激光显微镜来测定。

[0114] 具体而言,使用基恩士株式会社制造的形状分析激光显微镜(例如,VK系列的VK-100),将物镜的倍率设为20倍,以防护膜接触面与入射光呈垂直的方式将支撑框配置在载物台上。

[0115] 图5是示出测定粗糙度Ra时的观察部位的立体图。

[0116] 如图5所示,观察部位是支撑框的长边的中心部分。另外,作为观察部位,设置成将位于支撑框的内侧(即防护膜组件的内部侧)的边缘部也包括在内。

[0117] 图6是用于说明测定粗糙度Ra时的测定画面的概略图。

[0118] 在测定画面中,如图6所示,以包含200μm的空间的方式并以使支撑框的边缘部进入到画面内的方式配置载物台位置和样品位置。

[0119] 高度的测定范围的设定按照以下顺序来进行。

[0120] 切换成利用激光的观察模式,上限设定设为以支撑框的表面为基准高出5μm的位置,下限位置设定为以设定为上限的位置为基准降低约30μm的位置。

[0121] 扫描宽度(即激光观察的间距以及分辨率)设为0.1μm,获得包括高度轮廓信息的显微镜像。

[0122] 图7是示出测定粗糙度Ra时的测定范围的图。

[0123] 如图7所示,在与支撑框的边缘部距离约100μm的位置,指定与(在与边缘部垂直的方向上50μm)×(在与边缘部平行的方向上500μm)的边缘部平行的范围作为测定范围,求出粗糙度Ra。

[0124] 作为使支撑框的防护膜接触面的粗糙度Ra成为1.0μm以下的方法,没有特别限制。例如,可举出对支撑框的防护膜接触面进行研磨的研磨法、将支撑框的防护膜接触面被覆的被覆法等。

[0125] (研磨法)

[0126] 作为研磨法,可以使用抛光(buff)研磨、带式研磨、刷子(brush)法、钢丝绒法、滚筒法、磨粒(lap)研磨法、研磨机研磨、CMP研磨法等机械研磨法。

- [0127] 为了使粗糙度Ra更加良好地降低,以下方法是合适的。
- [0128] ~化学研磨法~
- [0129] 作为使粗糙度Ra降低的方法,可举出化学研磨法。
- [0130] 作为化学研磨法,可举出:
- [0131] 使用氢氧化钠水溶液等的碱蚀刻法、
- [0132] 使用磷酸与硝酸与硫酸的混合液、磷酸与硝酸的混合液、磷酸与硫酸的混合液等的酸性蚀刻法、
- [0133] 使用氟化氢、氢氟酸等氟化合物的蚀刻法等。
- [0134] 例如,作为使用铝的化学研磨的方法,可以使用上述碱蚀刻法、酸性蚀刻法。
- [0135] 另外,作为对玻璃进行化学研磨的方法,可以使用利用氟化氢、氢氟酸等氟化合物的蚀刻法。
- [0136] ~电解研磨法~
- [0137] 作为使粗糙度Ra降低的方法,可举出电解研磨法。
- [0138] 电解研磨法是将研磨对象物与阳极侧连接、在阴极侧使用碳等来以电化学方式对表面进行研磨的方法。
- [0139] 作为电解液,在支撑框为铝的情况下,可举出磷酸-硫酸系、碱系(例如无水碳酸钠-磷酸钠),在支撑框为不锈钢的情况下,可举出磷酸-硫酸系等。
- [0140] (被覆法)
- [0141] 作为被覆法,可举出通过镀敷、涂布、物理或化学沉积方法等在支撑框表面沉积厚度0.1μm~10μm左右的沉积物的方法。
- [0142] 通过上述沉积方法,使所被覆的材料沉积在支撑框表面而成膜。然后,也可以将上述膜加热来使沉积层熔化,使支撑框表面的粗糙度Ra降低。
- [0143] (条件2)
- [0144] (边缘部中的凹凸)
- [0145] 在条件2中,本公开的支撑框的位于与防护膜接触的一面侧且位于防护膜组件的内部侧的边缘部(本公开中,也简称为边缘部)中的凹凸的宽度为10μm以下。
- [0146] 由此,在支撑框的边缘部中,能够抑制由应力集中造成的CNT膜的破损。
- [0147] 从上述观点出发,本公开的支撑框在边缘部中,凹凸的宽度优选为8μm以下,更优选为6μm以下,进一步优选为4μm以下。
- [0148] 本公开的支撑框的边缘部中的凹凸的下限没有特别限制,可以大于0.1μm,可以为1μm以上。
- [0149] 本公开的支撑框中,“位于与防护膜接触的一面侧且位于防护膜组件的内部侧的边缘部”是指防护膜的支撑体的轮廓线。
- [0150] 具体参照图8来进行说明。
- [0151] 图8是用于说明本公开的支撑框14的防护膜接触面101和边缘部103的截面图。
- [0152] 本公开的支撑框具有与防护膜接触的防护膜接触面101。另外,本公开的支撑框具有位于与防护膜接触的一面侧且位于制造防护膜组件时的防护膜组件的内部(即,由支撑框的周围所形成的空间)侧的边缘部103。上述防护膜接触面101与上述边缘部103连续,在上述边缘部103中,凹凸的宽度为10μm以下。

[0153] 如上所述,由于曝光装置的抽真空,防护膜在从防护膜组件内部朝向防护膜组件外部的方向上鼓起。另一方面,在曝光结束时,防护膜在从防护膜组件外部朝向防护膜组件内部的方向上受到挤压。

[0154] 此时,在防护膜上容易集中应力,防护膜变得容易破损。特别是,防护膜中,应力最为集中的部位是支撑框的长边的中心部分。

[0155] 本公开中,关于边缘部中的凹凸的宽度,如图9所示,在支撑框上的4个长边的中心部分测定边缘部中的凹凸的宽度,如果4个中心部分的边缘部中的凹凸的宽度全部为10μm以下,则判定“边缘部中的凹凸的宽度为10μm以下”。

[0156] <边缘部中的凹凸的宽度的测定>

[0157] 与防护膜相接的支撑框的边缘部中的凹凸的宽度使用激光显微镜来测定。

[0158] 具体而言,使用基恩士株式会社制造的形状分析激光显微镜(VK系列,以及VK-100),物镜的倍率设为20倍,以防护膜接触面与入射光呈垂直的方式将支撑框配置在载物台上。

[0159] 观察部位是支撑框上的4个长边的中心部分。另外,作为观察部位,设置成将位于支撑框的内侧(即防护膜组件的内部侧)的边缘部也包括在内。

[0160] 接着,利用与上述粗糙度Ra的测定中记载的方法同样的方法获得包括高度轮廓信息在内的显微镜像。

[0161] 图10是示出边缘部中的包含边缘部轮廓线1和边缘部轮廓线2的显微镜像的图。

[0162] 如图10所示,对于所得的显微镜像进行边缘部的轮廓线的提取。

[0163] 在显微镜像中,以与边缘部中最为突出的部分(即凸部)相接的方式,描绘与边缘部平行的线(也称为边缘部轮廓线1)。

[0164] 另外,在显微镜像中,以与边缘部中最为向内侧凹陷的部分(即凹部)相接的方式,描绘与边缘部轮廓线1水平的线(也称为边缘部轮廓线2)。

[0165] 求出所得的边缘部轮廓线1与边缘部轮廓线2之差,设为边缘部中的凹凸的宽度。

[0166] 需说明的是,例如,显微镜像中轮廓线不明确的支撑框的情况下,显示高度轮廓的图像,将位于防护膜接触面侧(最上部)下方约10μm的部分的等高线作为轮廓线,求出上述的边缘部轮廓线1和边缘部轮廓线2,测定边缘部中的凹凸的宽度。

[0167] 作为使边缘部中的凹凸的宽度成为10μm以下的方法,没有特别限制。例如,可以使用上述研磨法、被覆法等。

[0168] 作为对支撑框的边缘部进行研磨的方法,优选为多用作对硅基板的边缘部进行研磨的方法的斜面(bevel)研磨法。

[0169] 例如,作为斜面研磨法,可以使用日本特开2007-005661号公报中记载的方法。

[0170] (蚀刻)

[0171] 作为使支撑框的边缘部中的凹凸的宽度成为10μm以下的方法,也优选使用蚀刻。

[0172] 作为蚀刻的方法,没有特别限制。

[0173] 作为由硅构成的支撑框的蚀刻方法,例如,可以使用各向异性蚀刻,也可以使用各向同性蚀刻,优选使用各向异性蚀刻。

[0174] 作为各向异性蚀刻的方法,例如,可以使用利用碱的各向异性湿式蚀刻以及利用深层RIE(Reactive Ion Etching:反应离子蚀刻)的各向异性气体蚀刻。

[0175] 作为利用碱的各向异性湿式蚀刻的试剂,可以使用四甲基氢氧化铵水溶液、氢氧化钾水溶液等。

[0176] 作为深层RIE所使用的气体的种类,可以使用C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>、SF<sub>6</sub>等气体。

[0177] 在进行蚀刻时,也可以使用蚀刻掩模。

[0178] 通过使用蚀刻掩模,能够使进行蚀刻的部分图案化。由此,能够容易地进行直线性高且粗糙度小的图案化。

[0179] 作为蚀刻掩模的材质,例如,在使用利用碱的湿式蚀刻的情况下,可以使用SiN、SiO<sub>2</sub>、SiON等,在使用深层RIE的情况下,可以使用SiN、光致抗蚀剂等。

[0180] 在进行各向异性蚀刻后,出于将凹凸去除的目的,也可以进行利用XeF<sub>2</sub>气体等的各向同性蚀刻。

[0181] 关于支撑框的材质、形状等,只要是能够支撑本公开的防护膜的框就没有特别限制。

[0182] 支撑框可以含有铝、钛、不锈钢、陶瓷系材料(例如硅、玻璃等)聚乙烯等树脂等作为材质。

[0183] 上述之中,从水的含量不多且能够抑制释气的量的观点出发,支撑框优选含有铝、钛、不锈钢、硅或玻璃作为材质,更优选含有铝、钛或硅。

[0184] 从水的含量不多且能够抑制释气的量的观点出发,支撑框优选实施使表面成为疏水性那样的处理,也优选使用水的含量不多的材料(例如无机材料、陶瓷系材料等)来涂布表面。

[0185] 支撑框可以具备支撑防护膜的第一支撑框和与第一支撑框连接的第二支撑框。

[0186] 另外,在支撑框具备第一支撑框和第二支撑框的情况下,第一支撑框与第二支撑框可以经由粘接剂层来粘接。

[0187] 例如,本公开中,具备具有将第二支撑框与第一支撑框连接的构成的支撑框的防护膜组件可以通过制造支撑防护膜的第一支撑框的人与将第二支撑框与第一支撑框连接的人的多人协作来制造。

[0188] 本公开的防护膜组件也包含与第二支撑框连接之前的阶段的、具备防护膜和第一支撑框的构成。

[0189] 将防护膜固定于支撑框的顺序、方法没有特别限制。另外,可以将蚀刻后的基板用作支撑框的一部分。例如,可以在金属、硅基板、玻璃、树脂、盐等能够通过特定的处理方法去除的基板上层叠防护膜,然后,可以在与防护膜的配置面相反一面的基板表面上,根据框的尺寸施加掩模,以留下掩模形状的方式进行蚀刻或溶解。由此,能够获得将基板的一部分用作支撑框的防护膜组件。

[0190] 用于使基板的形状与框形状匹配的修整方法没有特别限制。在使用硅基板的情况下,可以使用机械地分割晶片的方法、激光修整的方法。

[0191] <防护膜>

[0192] (碳系膜)

[0193] 本公开的防护膜包含碳含有率为40质量%以上的碳系膜。

[0194] 防护膜通过包含碳系膜,从而能够提高EUV光的透过率。

[0195] 另外,碳含有率为40质量%以上的碳系膜在与支撑防护膜的支撑框连接时不一定

需要使用粘接剂。这是因为,碳含有率为40质量%以上的碳系膜能够在不经由粘接剂层的情况下通过范德华力而与支撑框连接。

[0196] 从提高EUV光的透过率的观点出发,碳系膜优选碳含有率为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为80质量%以上。

[0197] 碳系膜中的碳含有率通过X射线光电子分光法(也称为XPS)来测定。

[0198] 由于XPS测定中所得到的信息限定于距离薄膜表面为数nm的浅区域的组成信息,因此在测定表面具有涂层的碳系防护膜的情况下,有时会主要检测出涂层的组成。

[0199] 因此,在利用XPS来测定碳系膜中的碳含有率时,一边通过离子溅射对防护膜进行蚀刻一边进行组成分析,由其深度方向分布的总量来计算碳的含有率。

[0200] 作为碳含有率为40质量%以上的碳系膜,例如,可举出包含碳纳米管(本公开中也简称为“CNT”)的膜(本公开中,也简称为“CNT膜”)、包含石墨烯的膜、包含石墨的膜、包含类金刚石碳的膜、包含无定形碳的膜、包含碳化硅的膜等。

[0201] 本公开的防护膜组件优选上述碳系膜为包含碳纳米管(本公开中也简称为CNT)的膜(本公开中,也简称为CNT膜)。

[0202] (CNT膜)

[0203] CNT膜是包含CNT的膜。

[0204] 防护膜通过包含CNT,从而能够获得良好的强度。

[0205] 从提高光透过率的观点出发,CNT膜中的CNT管径优选为0.8nm以上400nm以下,更优选为2nm以上100nm以下,进一步优选为4nm以上100nm以下。

[0206] 关于碳纳米管的管径,在防护膜中,以单纤维存在时指单纤维的直径,以CNT线束(即bundle)存在时指线束的直径。

[0207] 作为CNT,没有特别限制,可以为单壁CNT或多壁CNT。

[0208] 在CNT为单壁CNT的情况下,从提高光透过率的观点出发,上述单壁CNT中的线束的粗细优选为4nm~400nm,更优选为4nm~40nm。

[0209] 在CNT为多壁CNT的情况下,从提高光透过率的观点出发,上述多壁CNT的单纤维的粗细优选为4nm~400nm,更优选为4nm~100nm。

[0210] 本公开的防护膜中,优选上述CNT形成无纺布形状。

[0211] 本公开的防护膜所含的CNT的形状通常为纤维形状,因此能够以本公开的防护膜整体的形式形成无纺布形状。

[0212] 防护膜所含的CNT通过形成无纺布形状,从而能够确保防护膜的通气性。

[0213] 例如,在利用具备防护膜组件的曝光装置且使用EUV光来进行曝光的情况下,要求在真空或减压条件下对防护膜组件照射EUV光。

[0214] 通常,在防护膜组件上设置通气孔,从上述通气孔将防护膜组件内部的空气去除,从而营造出真空或减压环境,但存在设置通气孔会耗费功夫这样的课题。

[0215] 本公开的防护膜中,上述CNT形成无纺布形状,从而能够借助无纺布形状来确保通气性,能够容易地营造出真空或减压环境。

[0216] 本公开的防护膜中,可以将碳系膜与其他层层叠。

[0217] 本公开的防护膜中,在将碳系膜与其他层层叠的情况下,优选碳系膜的厚度比其他层的厚度厚。

[0218] 在将碳系膜与其他层层叠的情况下,优选配置在防护膜组件的最外侧的层为其他层。

[0219] 在将碳系膜与其他层层叠的情况下,相对于包含其他层在内的防护膜整体的厚度,碳系膜的厚度优选为50%以上,更优选为70%以上。

[0220] 在将碳系膜与其他层层叠的情况下,相对于包含其他层在内的防护膜整体的厚度,碳系膜的厚度可以为99%以下,可以为90%以下。

[0221] 另外,相对于包含其他层在内的防护膜整体的厚度,碳系膜的厚度也可以为100%。即,碳系膜可以不与其他层层叠,本公开的防护膜可以仅由碳系膜构成。

[0222] 作为其他层,可举出例如下述层。

[0223] <抗氧化层>

[0224] 本公开的防护膜中,可以在至少一面侧进一步包含抗氧化层。

[0225] 防护膜通过进一步包含抗氧化层,从而在光照射或防护膜组件保存时,能够抑制防护膜的氧化。

[0226] 抗氧化层只要是由对光(优选为EUV光)稳定的材料构成的层即可,其种类没有特别限制。例如,可以是由 $SiO_x$  ( $x \leq 2$ )、 $Si_xN_y$  ( $x/y$  为 0.7~1.5)、 $SiON$ 、 $Y_2O_3$ 、 $YN$ 、 $Mo$ 、 $Ru$ 、 $Rb$ 、 $Sr$ 、 $Y$ 、 $Zr$ 、 $Nb$  或  $Rh$  构成的层等。

[0227] 为了不阻碍光的透过,抗氧化层的厚度优选为1nm~10nm左右,更优选为2nm~5nm左右。通过将抗氧化层的厚度设为1nm~10nm左右,从而能够抑制光被抗氧化层吸收,抑制透过率的降低。

[0228] 相对于防护膜的厚度,抗氧化层的厚度的比例优选处于0.03~1.0的范围。如果为上述数值范围,则能够抑制光被抗氧化层吸收,抑制透过率的降低。

[0229] 另外,如果将抗氧化层层叠于防护膜,则有可能会在新生成的层界面、即抗氧化层与空气的界面以及抗氧化层与防护膜的界面产生光的反射,透过率降低。在这些层界面的光的反射率可以根据防护膜和抗氧化层的厚度、以及构成防护膜和抗氧化层的元素的种类来算出。并且,与防反射膜的原理同样地,能够通过优化膜的厚度来使反射率降低。

[0230] 关于抗氧化层的厚度,优选在抑制吸收所导致的光的透过率降低和反射所导致的光的透过率降低的同时具有抗氧化的性能的范围内,设为最佳的厚度。

[0231] 抗氧化层的厚度均匀性、表面粗糙度也没有特别限定。只要在曝光的图案化工序中,不发生源自厚度不均匀性或表面粗糙度的透过率的不均匀性、光的散射所导致的妨碍等,则抗氧化层可以为连续层或海岛状中的任一种,另外,厚度也可以不均匀,也可以具有表面粗糙度。

[0232] 将防护膜与抗氧化层加在一起的防护膜的平均折射率优选为1.9~5.0的范围。折射率可以通过分光椭圆光度法等手段来测定。另外,将防护膜与抗氧化层加在一起的防护膜的平均密度优选为 $1.5g/cm^3$ ~ $5.0g/cm^3$ 的范围。密度可以通过X射线反射法等手段来测定。

[0233] 防护膜的厚度(由两层以上构成时为总厚)例如可以设为10nm以上200nm以下,优选为10nm以上100nm以下,更优选为10nm以上70nm以下,进一步优选为10nm以上50nm以下。

[0234] [防护膜的物性]

[0235] (关于散热性和耐热性)

[0236] 作为曝光时的光,例如在使用EUV的情况下,EUV的能量会经过各种各样的弛豫过程而转变为热。因此,防护膜要求散热性和耐热性。

[0237] 本公开的防护膜包含CNT,从而能够兼具散热性和耐热性,在EUV光刻中,防护膜发生破损的可能性小。

[0238] 因此,以往由单晶硅构成的防护膜存在散热性低、在EUV光照射中容易受到热损伤而变形或破损之类的问题,而通过使用本公开的防护膜,能够可靠地保护原版。

[0239] 关于CNT膜兼具散热性和耐热性的理由等详细内容,如日本再表2015/178250号公报所示。

[0240] <粘接剂层>

[0241] 本公开的防护膜组件可以包含含有粘接剂的粘接剂层。

[0242] 作为粘接剂层的方式,例如,可举出以下(a)和(b)。

[0243] (a)使支撑框与原版粘接的粘接剂层(也称为原版用粘接剂层)

[0244] (b)在具有多个支撑框时,使多个支撑框彼此粘接的粘接剂层(也称为支撑框用粘接剂层)

[0245] (粘接剂)

[0246] 作为粘接剂层所含有的粘接剂,没有特别限制。

[0247] 例如,粘接剂可举出丙烯酸树脂粘接剂、环氧树脂粘接剂、聚酰亚胺树脂粘接剂、有机硅树脂粘接剂、无机系粘接剂、双面粘着带、聚烯烃系粘接剂、氢化苯乙烯系粘接剂等。

[0248] (防护膜组件的用途)

[0249] 本公开的防护膜组件不仅可以作为在EUV曝光装置内用于抑制异物附着于原版的保护构件,还可以作为用于在保存原版时、搬运原版时保护原版的保护构件。例如,如果制成将防护膜组件安装于原版的状态(曝光原版),则从EUV曝光装置取出后,能够直接保存等。将防护膜组件安装于原版的方法有利用粘接剂进行粘贴的方法、静电吸附法、机械地固定的方法等。

[0250] 本公开的防护膜组件适合用于利用波长短的曝光光(例如,EUV光、波长比EUV光更短的光等)的曝光。

[0251] 上述中,本公开的防护膜适合用于利用EUV光的曝光。

[0252] 本公开中,EUV(Extreme Ultra Violet:极紫外)光是指波长5nm以上30nm以下的光。

[0253] EUV光的波长优选为5nm以上13.5nm以下。

[0254] 本公开,有时将EUV光以及波长比EUV光短的光统称为“EUV光等”。

[0255] [变形例]

[0256] 作为本公开的防护膜组件20的变形例,形成防护膜组件的防护膜可以在膜的两面层叠有抗氧化层。

[0257] 如果在防护膜上层叠抗氧化层,则在照射EUV光或保存防护膜组件时,防护膜的氧化被抑制。需说明的是,抗氧化层可以仅层叠于防护膜的一面侧。

[0258] 《防护膜组件的制造方法》

[0259] 本公开的防护膜组件的制造方法(以下,也简称为防护膜组件的制造方法)包括:准备CNT的工序(也称为CNT准备工序);准备支撑框的工序(也称为支撑框准备工序);将CNT

成膜为片状而制造防护膜的工序(也称为防护膜制造工序);将防护膜以覆盖具有开口部的支撑框的开口部的方式与支撑框连接的工序(也称为支撑框连接工序),

[0260] 支撑框在所制造的防护膜组件中与防护膜接触的面的粗糙度Ra为1.0μm以下,支撑框在所制造的防护膜组件中位于与防护膜接触的一面侧且位于防护膜组件的内部侧的边缘部中的凹凸的宽度为10μm以下。

[0261] <CNT准备工序>

[0262] 准备工序是准备CNT的工序。

[0263] 本公开的防护膜组件所含的CNT可以获取市售品,也可以通过制造来获得。

[0264] 作为CNT,优选使用通过在反应体系中存在金属催化剂并且在反应气氛中添加氧化剂的CVD(Chemical Vapor Deposition:化学气相生长法)法,在化学气相生长用基材上形成的CNT。

[0265] 作为CVD法,可以使用例如等离子体CVD法,也可以使用低压CVD或热CVD法。

[0266] 此时,作为上述氧化剂,使用水蒸气。作为水蒸气的浓度,可以为10ppm以上10000ppm以下,可以在600°C以上1000°C以下的温度环境下添加水蒸气。

[0267] 另外,也可以通过将金属催化剂配置或图案化于化学气相生长用基材上来合成CNT。

[0268] 另外,所得的CNT可以为单层也可以为多层,可以是在与化学气相生长用基材面垂直的方向上竖立设置的CNT。

[0269] 详细而言,可以参照例如国际公开2006/011655号等来制造。

[0270] 作为这样的CNT的市售品,例如,可举出日本Zeon株式会社销售的Super growth制法的CNT。

[0271] 作为CNT(也可以为CNT堆积结构体(bulk structure)),优选使用通过改良直喷热分解合成法(Enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis,以下,称为e-DIPS法)法制造的CNT。

[0272] 所谓直喷热分解合成法(Direct Injection Pyrolytic Synthesis,以下,称为DIPS法),是指利用喷射器使包含催化剂(或催化剂前体)和反应促进剂的烃系溶液成为雾状并导入至高温的加热炉,由此在流动的气相中合成单层CNT的气相流动法。

[0273] 所谓将上述DIPS法改良了的e-DIPS法,是指着眼于用作催化剂的二茂铁在反应炉内的上游下游侧粒径不同的粒子形成过程,与仅使用有机溶剂作为碳源的DIPS法不同,在载气中较容易分解。即,通过混合容易成为碳源的第二碳源来控制单层CNT的生长点的方法。

[0274] 详细而言,可以参照Saito等人的《纳米科学与纳米技术杂志》(J.Nanosci.Nanotechnol.),8(2008)6153-6157来制造。

[0275] 作为这样的CNT的市售品,例如,可举出名城纳米碳公司制造的商品名“MEIJ0eDIPS”。

[0276] <防护膜制造工序>

[0277] 防护膜制造工序是将CNT成膜为片状而制造防护膜的工序。

[0278] 作为将CNT成膜为片状的方法,没有特别限制,例如,可以为在基板上将CNT成膜为片状的方法。

[0279] 通过CVD法以及e-DIPS法等获得的CNT(或CNT堆积(bulk)结构体)可以以分散在溶剂中的状态来使用。

[0280] 将分散有CNT(或CNT堆积结构体)的液体(分散液)涂布在基板上,使溶剂蒸发而去除,由此在基板上形成CNT膜。

[0281] 在该情况下,通过将分散液中使用的溶剂去除,从而获得CNT相对于基板110的表面大致平行的膜。

[0282] 上述涂布方法没有特别限定,例如,可以使用旋涂、浸涂、棒涂、喷涂、电喷涂等。

[0283] 需说明的是,在CNT形成中所使用的金属催化剂有时会成为EUV透过率降低的原因,但将CNT从化学气相生长用基材剥离时,CNT中几乎不含金属催化剂,因此没有影响。

[0284] 作为基板,可以使用无机材料。

[0285] 例如,基板可以使用硅(Si)。需说明的是,基板并非限定于硅(Si),可以为锗(Ge)、硅锗(SiGe)、碳化硅(SiC)、砷化镓(GaAs)等半导体材料,也可以为石英玻璃基板(氧化硅(SiO<sub>2</sub>))、钠玻璃基板、硼硅酸玻璃基板、蓝宝石基板等玻璃基板、氮化硅(SiN)、氮化铝(AlN)基板、氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)基板、氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)等。

[0286] 另外,从降低与CNT膜的热应变的观点出发,基板优选包含线热膨胀率与防护膜接近的硅、蓝宝石、碳化硅中的至少任一种。

[0287] 另外,硅(Si)可以为单晶硅、多晶硅、微晶硅和无定形硅中的任一种,从蚀刻效率的观点以及通用性高且廉价的观点出发,优选为单晶硅。

[0288] 基板的形状可以为圆形,也可以为矩形。

[0289] 基板的厚度没有特别限定,为100μm以上3000μm以下,从操作上的观点出发,优选为200μm以上2000μm以下。

[0290] <支撑框准备工序>

[0291] 支撑框准备工序是准备支撑框的工序。另外,准备的支撑框在所制造的防护膜组件中与防护膜接触的面的粗糙度Ra为1.0μm以下,支撑框在所制造的防护膜组件中位于与防护膜接触的一面侧且位于防护膜组件的内部侧的边缘部中的凹凸的宽度为10μm以下。

[0292] 支撑框中,使所制造的防护膜组件中与防护膜接触的面的粗糙度Ra成为1.0μm以下的方法如上所述。

[0293] 支撑框中,使所制造的防护膜组件中位于与防护膜接触的一面侧且位于防护膜组件的内部侧的边缘部中的凹凸的宽度成为10μm以下的方法如上所述。

[0294] <支撑框连接工序>

[0295] 支撑框连接工序是将防护膜以覆盖具有开口部的支撑框的上述开口部的方式与支撑框连接的工序。

[0296] 支撑框连接工序中,可以将上述防护膜与基板分离后,将分离后的防护膜与支撑框(即防护膜组件框)连接。

[0297] 作为将防护膜与基板分离的方法,没有特别限定,例如可举出以下制造例。

[0298] (在基板上层叠牺牲层而后去除的方法)

[0299] 在基板上层叠牺牲层,在其上形成防护膜,然后将牺牲层去除,由此可以获得自支撑膜。

[0300] 牺牲层可以设为金属、氧化膜、树脂、盐等能够通过特定的处理方法去除的层。例

如,牺牲层可以是溶解于酸性溶液的铝等金属。具体而言,通过蒸镀、溅射等在玻璃基板、硅基板的表面层叠金属层,进而在金属层上层叠防护膜,然后浸渍于酸性溶液等能够溶解金属层的溶液,由此能够将膜从基板剥离。

[0301] 作为基板,在使用具有自然氧化膜或氧化硅层的硅基板的情况下,也可以在硅基板上的自然氧化膜或氧化硅层上涂布防护膜后,浸渍于氢氟酸水溶液而将自然氧化膜或氧化硅层去除,将防护膜从基板剥离。

[0302] 也可以将层叠于基板的牺牲层设为部分皂化聚乙烯醇树脂、氯化钠等盐那样的水溶性材料。在牺牲层上层叠防护膜后,将层叠体浸渍于水中,由此能够将膜从基板剥离。

[0303] 在选择将层叠于基板上的牺牲层去除的方法时,可以根据防护膜的工艺耐性、膜强度、牺牲层的去除速度、牺牲层的厚度均匀性、表面粗糙度等特征来选择最适当的任意的手段。

[0304] (使基板蚀刻或溶解的方法)

[0305] 在将基板的材质设为金属、氧化膜、树脂、盐等能够通过特定的处理方法去除的材质的情况下,可以在基板上层叠防护膜后,使基板蚀刻或溶解,从而获得膜。

[0306] 例如,在使用铜箔作为基板的情况下,通过在铜箔表面层叠防护膜后,浸渍于氯化铜蚀刻液,从而能够对铜箔基板进行蚀刻而将基板去除,获得膜。

[0307] 在将基板设为玻璃基板的情况下,可以在玻璃基板上层叠防护膜后,使用氢氟酸对玻璃基板进行蚀刻而将基板去除,获得膜。

[0308] 在将基板设为硅基板的情况下,可以在硅基板上层叠防护膜后,利用湿式蚀刻或干式蚀刻对硅基板进行蚀刻而将硅基板去除,获得膜。

[0309] 湿式蚀刻可以使用KOH、TMAH、肼等蚀刻液。干式蚀刻可以使用氟系( $SF_6$ 、 $CF_4$ 、 $NF_3$ 、 $PF_5$ 、 $BF_3$ 、 $CHF_3$ 、 $XeF_2$ 、 $F_2+NO$ )、氯系( $Cl_2$ 、 $SiCl_4$ )、溴系( $IBr$ )等蚀刻气体。湿式蚀刻速度随温度而发生变化,因此为了以不对硅基板上的包含CNT的膜造成损失的方式进行蚀刻,优选降低液体温度,降低蚀刻速率。

[0310] 在对硅基板进行干式蚀刻的情况下,可以事先在硅基板表面设置蚀刻停止层等层。

[0311] 作为蚀刻停止层,可举出由 $SiO_2$ 、 $SiN$ 构成的层等。蚀刻停止层优选利用产生拉伸应力的膜来构成。

[0312] 在与基板和膜的表面平行的方向上起作用的残留应力中有拉伸应力和压缩应力。在要使膜扩展的力作用于膜内部时成为拉伸应力,而在要使膜收缩的力作用于膜内部时成为压缩应力。这些应力主要在膜的制膜过程中产生。

[0313] 作为造成残留应力的因素之一,有基板与膜的热膨胀率的差异。在恢复至室温时,基板和膜都发生收缩,但其比例根据热膨胀率不同而不同,如果膜的热膨胀率大于基板的热膨胀率,则形成拉伸应力,相反时形成压缩应力。通过产生拉伸应力的膜,能够对设置于该膜上的防护膜施加张力,形成没有褶皱的膜,因此优选。由 $SiN$ 构成的层产生拉伸应力,因此能够将对硅基板进行干式蚀刻而得的防护膜制成没有褶皱的膜。蚀刻停止层在硅基板的干式蚀刻结束之后去除,由此能够获得目标的自支撑膜。

[0314] 在将基板设为由氯化钠等盐构成的基板的情况下,可以在基板表面层叠防护膜后,浸渍于水,对基板进行蚀刻而将基板去除,获得膜。

[0315] 在将基板设为塑料基板的情况下,可以在塑料基板表面层叠防护膜后,浸渍于可溶解塑料基板的溶剂,从而使塑料基板溶解而获得膜。

[0316] (在基板的表面上实施前处理以使得容易剥离的方法)

[0317] 通过对基板实施表面处理,从而能够控制防护膜与基板面的相互作用,通过在溶剂中的浸渍、机械性的剥离工艺,从而能够将膜从基板容易地剥离。

[0318] 作为控制防护膜与基板面的相互作用的方法,例如可举出利用硅烷偶联剂的表面处理方法。除此之外,可举出通过水、有机溶剂、食人鱼溶液、硫酸、UV臭氧处理等对基板表面进行洗涤的方法。

[0319] 在将基板设为硅基板的情况下,可以使用过氧化氢水与氢氧化铵的混合液、盐酸与过氧化氢水的混合液等在RCA洗涤法中使用的溶液等。

[0320] 牺牲层的制膜、基板上的表面处理分别可以组合使用使基板蚀刻或溶解的方法。牺牲层的制膜或表面处理中所使用的物质优选为不易残留在防护膜的表面、内部等或者即使残留也能够通过容易的方法来去除的物质。

[0321] 例如,有利用气体的蚀刻、利用热的蒸发、利用溶剂的洗涤、利用光的分解去除等,也可以将它们组合来实施去除。

[0322] <粘接剂层形成工序>

[0323] 本公开的防护膜组件的制造方法可以进一步包含粘接剂层形成工序。

[0324] 粘接剂层形成工序是对于支撑框的、与连接防护膜的一侧相反侧的开口部的面赋予粘接剂而形成粘接剂层的工序。

[0325] 由此,能够将光掩模等原版与支撑框经由粘接剂层而粘接。

[0326] 也可以以接触于所形成的粘接剂层的与支撑框相反侧的面的方式配置隔膜。由此,直至将原版与支撑框经由粘接剂层粘接时为止,能够在维持粘接剂层的粘接性的同时保存防护膜组件。

[0327] <曝光原版>

[0328] 本公开的曝光原版包含具有图案的原版和安装于上述原版的具有图案的一侧的面上的本公开的防护膜组件。

[0329] 本公开的曝光原版具有本公开的防护膜组件,因而起到与本公开的防护膜组件同样的效果。

[0330] 在本公开的防护膜组件上安装原版的方法没有特别限定。例如,可以将原版直接粘贴于支撑框,也可以经由位于支撑框的一端面的原版用粘接剂层,还可以利用机械地固定的方法、磁铁等引力将原版与支撑框固定。

[0331] 这里,作为原版,可以使用包含支撑基板、层叠于该支撑基板上的反射层以及形成于反射层上的吸收体层的原版。通过吸收体层吸收一部分光(例如,EUV光),从而在感应基板(例如,带光致抗蚀剂膜的半导体基板)上形成所期望的图像。反射层可以是钼(Mo)与硅(Si)的多层膜。吸收体层可以是铬(Cr)、氮化钽等EUV光等吸收性高的材料。

[0332] <曝光装置>

[0333] 本公开的曝光装置具有上述曝光原版。

[0334] 更详细而言,本公开的曝光装置具有发出曝光光的光源、本公开的曝光原版以及将由上述光源发出的曝光光引导至上述曝光原版的光学系统,上述曝光原版以由上述光源

发出的曝光光透过上述防护膜而照射至上述原版的方式配置。

[0335] 因此,本公开的曝光装置起到与本公开的曝光原版同样的效果。

[0336] 本公开的曝光装置具备发出曝光光的光源、本公开的曝光原版以及将由上述光源发出的曝光光引导至上述曝光原版的光学系统,上述曝光原版优选以由上述光源发出的曝光光透过上述防护膜而照射至上述原版的方式配置。

[0337] 根据该方式,能够通过EUV光等而形成微细化了的图案(例如线宽32nm以下),除此以外,即使在使用由异物引起的析像不良易于成为问题的EUV光的情况下,也能够进行减少了由异物引起的析像不良的图案曝光。

[0338] 本公开的曝光光优选为EUV光。

[0339] <半导体装置的制造方法>

[0340] 本公开的半导体装置的制造方法包括:使由光源发出的曝光光透过本公开的曝光原版的上述防护膜而照射至上述原版,由上述原版进行反射的工序;以及使被上述原版反射的曝光光透过上述防护膜而照射至感应基板,由此将上述感应基板曝光成图案状的工序。

[0341] 根据本公开的半导体装置的制造方法,即使在使用由异物引起的析像不良易于成为问题的EUV光的情况下,也能够制造减少了由异物引起的析像不良的半导体装置。

[0342] 以下,使用图11来对本公开的半导体装置的制造方法的一例进行说明。

[0343] 图11是作为本公开的曝光装置的一例的EUV曝光装置800的概略截面图。

[0344] 如图11所示,EUV曝光装置800具备发出EUV光的光源831、作为本公开的曝光原版的一例的曝光原版850、以及将由光源831发出的EUV光引导至曝光原版850的照明光学系统837。

[0345] 曝光原版850具备包含防护膜812和支撑框814的防护膜组件810、以及原版833。该曝光原版850以由光源831发出的EUV光透过防护膜812而照射至原版833的方式配置。

[0346] 原版833将所照射的EUV光以图案状进行反射。

[0347] 支撑框814和防护膜组件810分别是本公开的支撑框和防护膜组件的一例。

[0348] 在EUV曝光装置800中,在光源831与照明光学系统837之间、以及照明光学系统837与原版833之间,分别设置有滤波窗820和825。

[0349] 另外,EUV曝光装置800具备将原版833所反射的EUV光引导至感应基板834的投影光学系统838。

[0350] EUV曝光装置800中,被原版833反射的EUV光通过投影光学系统838而被引导至感应基板834上,将感应基板834曝光成图案状。需说明的是,利用EUV的曝光在减压条件下进行。

[0351] EUV光源831朝向照明光学系统837发出EUV光。

[0352] EUV光源831包含靶材和脉冲激光照射部等。通过对该靶材照射脉冲激光,并使其产生等离子体,从而获得EUV。如果将靶材设为Sn,则可获得波长13nm~14nm的EUV。EUV光源所发出的光的波长不限于13nm~14nm,只要为波长5nm~30nm的范围内的适于目的的波长的光即可。

[0353] 照明光学系统837将由EUV光源831照射的光进行聚光,将照度均匀化后照射至原版833。

[0354] 照明光学系统837包含用于调整EUV的光路的多张多层膜镜832以及光耦合器(光学积分器)等。多层膜镜是钼(Mo)、硅(Si)交替层叠而成的多层膜等。

[0355] 滤波窗820、825的安装方法没有特别限制,可举出经由粘接剂等粘贴的方法、机械地固定于EUV曝光装置内的方法等。

[0356] 配置在光源831与照明光学系统837之间的滤波窗820捕捉由光源产生的飞散粒子(碎屑),以避免飞散粒子(碎屑)附着于照明光学系统837内部的元件(例如多层膜镜832)。

[0357] 另一方面,配置在照明光学系统837与原版833之间的滤波窗825捕捉从光源831侧飞散的粒子(碎屑),以避免飞散粒子(碎屑)附着于原版833。

[0358] 另外,附着于原版的异物会吸收EUV光或使其散射,因此引起对于晶片的析像不良。因此,防护膜组件810以覆盖原版833的EUV光照射区域的方式安装。EUV光穿过防护膜812而照射至原版833。

[0359] 被原版833反射的EUV光穿过防护膜812,通过投影光学系统838而照射至感应基板834。

[0360] 投影光学系统838将被原版833反射的光进行聚光,并照射至感应基板834。投影光学系统838包含用于调整EUV的光路的多张多层膜镜835、836等。

[0361] 感应基板834是在半导体晶片上涂布有抗蚀剂的基板等,通过被原版833反射的EUV,抗蚀剂以图案状进行固化。通过将该抗蚀剂进行显影,进行半导体晶片的蚀刻,从而在半导体晶片上形成所期望的图案。

[0362] 另外,防护膜组件810经由原版用粘接剂层等而安装于原版833。附着于原版的异物会吸收EUV或使其散射,因此引起对晶片的析像不良。因此,防护膜组件810以覆盖原版833的EUV光照射区域的方式安装,EUV穿过防护膜812而照射至原版833。

[0363] 作为防护膜组件810对于原版833的安装方法,只要是能够以避免异物附着于原版表面的方式设置于原版的方法即可,可举出将支撑框814与原版833利用粘接剂进行粘贴的方法、静电吸附法、机械地固定的方法等,但没有特别限定。优选使用利用粘接剂进行粘贴的方法。

[0364] 实施例

[0365] 以下,利用实施例等来进一步详细说明本公开,但本公开的发明不仅限定于这些实施例。

[0366] 本实施例中,防护膜接触面的粗糙度Ra、边缘部中的凹凸的宽度通过上述方法来测定。

[0367] 首先,如下制作各实施例或比较例中使用的支撑框。

[0368] (实施例1)

[0369] ~四甲基氧化铵(TMAH)各向异性蚀刻~

[0370] 在厚度725μm的硅基板的两面沉积SiN层,在一面侧形成以SiN层作为蚀刻掩模的1cm的图案。

[0371] 在加热至80℃的25质量%四乙基氢氧化铵的水溶液中浸渍上述硅基板而进行Si的蚀刻。蚀刻后,将表面的SiN层去除,由此获得硅制支撑框。

[0372] 对于所得的支撑框,测定防护膜接触面的粗糙度Ra以及边缘部中的凹凸的宽度。结果示于表1中。

[0373] (实施例2)

[0374] ~Bosch法各向异性蚀刻~

[0375] 对于厚度525μm的单面研磨硅基板,在镜面侧涂布光致抗蚀剂,在光致抗蚀剂上描绘1cm的图案。

[0376] 利用深层RIE工艺在硅基板上形成1cm的贯通孔后,将光致抗蚀剂去除,由此获得一个面为镜面、另一面为粗糙面的硅制支撑框。

[0377] 对于所得的支撑框,测定防护膜接触面的粗糙度Ra以及边缘部中的凹凸的宽度。结果示于表1中。

[0378] (实施例3)

[0379] ~机械研磨以及利用磷酸、硝酸和硫酸处理的化学研磨~

[0380] 对于通过切削加工而形成了1cm的孔的厚度2mm的铝制支撑框,使用磷酸-硝酸-硫酸混合溶液进行化学研磨处理,由此获得铝制支撑框。

[0381] 对于所得的支撑框,测定防护膜接触面的粗糙度Ra以及边缘部中的凹凸的宽度。结果示于表1中。

[0382] (实施例4)

[0383] ~带式研磨~

[0384] 对于厚度2mm的玻璃板,通过切削加工而形成1cm的孔后,利用带式研磨对边缘部进行加工,由此获得玻璃制支撑框。

[0385] 对于所得的支撑框,测定防护膜接触面的粗糙度Ra以及边缘部中的凹凸的宽度。结果示于表1中。

[0386] (实施例5)

[0387] ~喷砂处理~

[0388] 对于利用喷砂处理而在表面形成了凹凸的厚度2mm的铝制支撑框,通过切削加工而形成1cm的孔,然后利用带式研磨对边缘部进行加工,由此获得铝制支撑框。

[0389] 对于所得的支撑框,测定防护膜接触面的粗糙度Ra以及边缘部中的凹凸的宽度。结果示于表1中。

[0390] (比较例1)

[0391] ~喷砂处理~

[0392] 对于通过切削加工而形成了1cm的孔的厚度2mm的铝制支撑框,利用喷砂处理在防护膜接触面和边缘部形成凹凸,由此获得铝制支撑框。

[0393] 对于所得的支撑框,测定防护膜接触面的粗糙度Ra以及边缘部中的凹凸的宽度。结果示于表1中。

[0394] (比较例2)

[0395] ~研磨机研磨~

[0396] 对于厚度2mm的不锈钢(SUS304)制板,通过切削加工而形成1cm的孔后,在研磨机的旋转轴前端部安装金刚石砂轮对边缘部进行研磨加工,由此获得玻璃制支撑框。

[0397] 对于所得的支撑框,测定防护膜接触面的粗糙度Ra以及边缘部中的凹凸的宽度。结果示于表1中。

[0398] (比较例3)

[0399] ~机械研磨~

[0400] 对于利用纳秒脉冲激光而形成了1cm的孔的厚度525μm的硅制支撑框,通过使用金刚石砂轮对表面和端部进行研磨加工来进行机械研磨,获得硅制支撑框。结果示于表1中。

[0401] <防护膜组件的制造>

[0402] 使用各实施例或比较例中得到的支撑框,如下制造防护膜组件。

[0403] (CNT的准备)

[0404] 作为CNT膜的原料,准备通过改良直喷热分解合成法(eDIPS法)合成的单层CNT(粗CNT,株式会社名城纳米碳制造,商品名:EC1.5-P,管径:1nm~3nm,管长度:100nm以上)。

[0405] (CNT膜的制造)

[0406] 对于通过改良直喷热分解合成法(eDIPS法)合成的单层CNT30mg,添加异丙醇70mL和乙醇30mL,进一步添加作为添加剂的聚丙烯酸30mg,使用磁力搅拌器在40℃搅拌18小时而获得悬浊液。

[0407] 对于所得的悬浊液,使用探针型超声波均化器,以输出40%进行合计2小时超声波分散。此时,每20分钟进行5分钟冰冷却。进行超声波分散后,进行消泡处理,获得包含粗CNT的分散液(粗CNT分散液)。

[0408] 对于所得的粗CNT分散液,使用高速离心分离机(himac,商品名CS100GX),在平均相对离心力150,000xg、120分钟、10℃的条件下进行离心处理。进行离心处理后,将上清液去除,由此获得包含精制CNT的分散液(精制CNT分散液)。在8英寸大小的硅基板上以1500rpm(revolutions per minute:每分钟转数)的转速旋涂精制CNT分散液,获得硅基板上的CNT的膜。

[0409] 关于CNT膜的厚度测定,将所得的膜在水面上浸渍而剥离,使用显微分光膜厚计(大塚电子株式会社制造OPTM,型号:A-1)测定转印在硅基板上的膜。CNT膜的厚度为15nm±0.2nm。

[0410] (防护膜组件的制造)

[0411] 使硅基板浸透在水中来使CNT的膜成为浮在水的液面上的状态,使用各实施例或比较例中得到的支撑框,以覆盖支撑框的开口部的方式舀取CNT的膜,由此制造包含防护膜和支撑框的防护膜组件。

[0412] <评价>

[0413] 对于各实施例和比较例中得到的防护膜组件,进行以下评价。

[0414] (基于鼓胀试验的破坏评价)

[0415] 对于各实施例和比较例中得到的防护膜组件,如下进行基于防护膜的鼓胀试验的破坏评价。

[0416] 如图12所示,相对于体积4.6L(直径240mm、高度100mm)的腔室24,固定包含防护膜12和支撑框14的防护膜组件。此时,以防护膜12成为腔室24的内部侧的方式配置。

[0417] 使用流量计22,使空气以5sccm/sec的加速度流入至腔室24内部,对腔室24内部进行加压。使用Baratron压差计20测量施加于防护膜的压力。随着腔室24的流量的增加,压差以及防护膜的鼓起增加,测定防护膜发生破裂时的流量和压差。防护膜发生破裂的时间点(即时机)利用照相机进行测量。

[0418] 将结果示于表1中。

[0419] 需说明的是,本鼓胀试验中,在加压中防护膜没有破裂而维持形状期间,膜会因膜的弹性行为而鼓起。另一方面,由于加压以及由加压引起成的防护膜变形,因而发生防护膜的破坏。由此,气体从防护膜的破坏点逸出而防护膜的鼓起消失,观察到防护膜的破坏。

[0420] [表1]

	材质	防护膜接触面的粗糙度[ $\mu\text{m}$ ]	边缘部的凹凸[ $\mu\text{m}$ ]	防护膜破坏时的压差[Pa]
实施例 1	硅	0.4	3	185
实施例 2	硅	0.9	3	147
实施例 3	铝	0.4	7	121
实施例 4	玻璃	0.5	14	78
实施例 5	铝	1.2	9	82
比较例 1	铝	1.2	17	49
比较例 2	不锈钢	1.1	14	56
比较例 3	硅	1.2	19	38

[0421] [0422] 表1中,“边缘部中的凹凸的宽度”的含义是,边缘部中的边缘部轮廓线1与边缘部轮廓线2之差。

[0423] 如表1所示,使用包含含有碳含有率为40质量%以上的碳系膜的防护膜和支撑上述防护膜的支撑框、防护膜与上述支撑框接触、且满足条件1和条件2中的至少一者的防护膜组件的实施例由于防护膜发生破坏时的压差高,因此能够良好地抑制防护膜组件的破损。

[0424] 另一方面,使用支撑框中防护膜接触面的粗糙度Ra大于 $1.0\mu\text{m}$ 、且边缘部中的凹凸的宽度大于 $10\mu\text{m}$ 的防护膜组件的比较例1～比较例3由于防护膜发生破坏时的压差明显低,因此未能抑制防护膜组件的破损。

[0425] 实施例中,使用满足条件1和条件2这两者的防护膜组件的实施例1～实施例3由于防护膜发生破坏时的压差明显高,因此能够更良好地抑制防护膜组件的破损。

[0426] 2020年8月5日提出的日本专利申请2020-133262号的公开内容的整体通过参照而并入本说明书中。

[0427] 本说明书中记载的所有文献、专利申请以及技术标准,与具体且分别记载了各个文献、专利申请以及技术标准通过参照而并入的情况同程度地,通过参照而并入本说明书中。

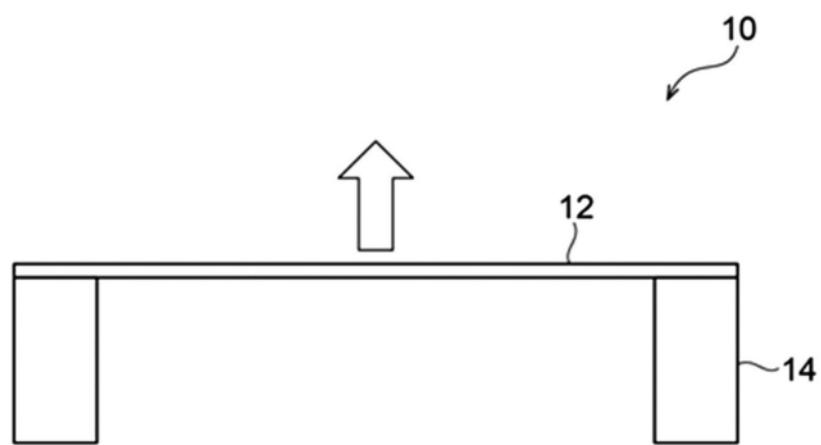


图1

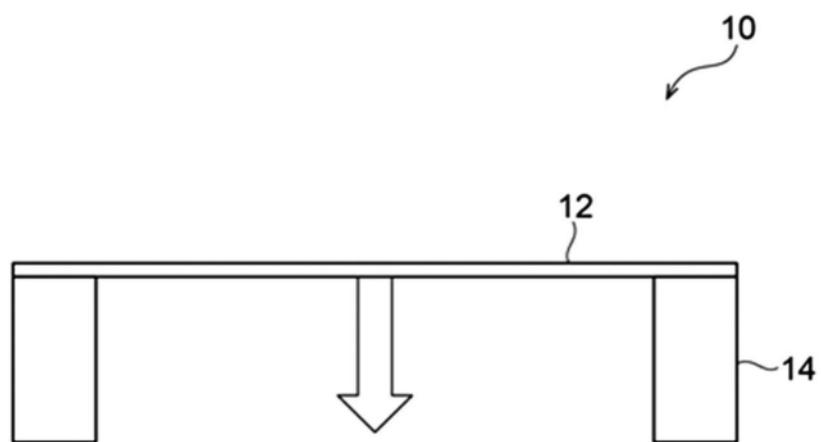


图2

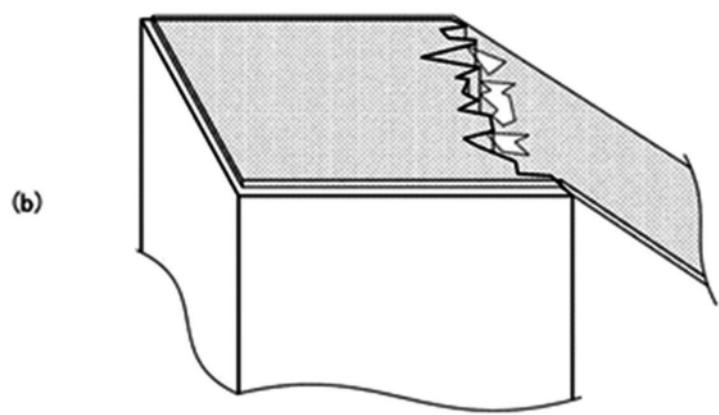
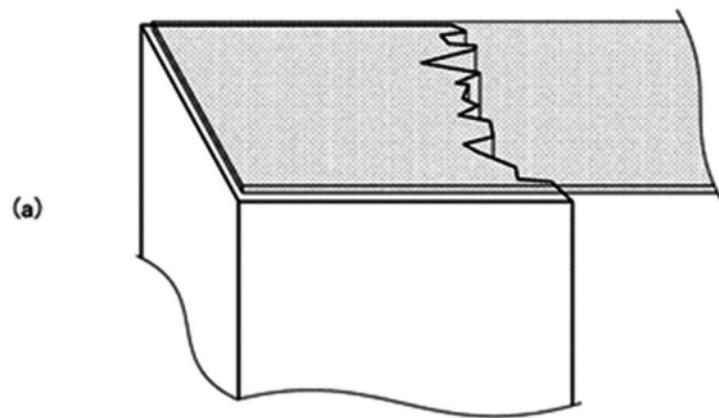


图3

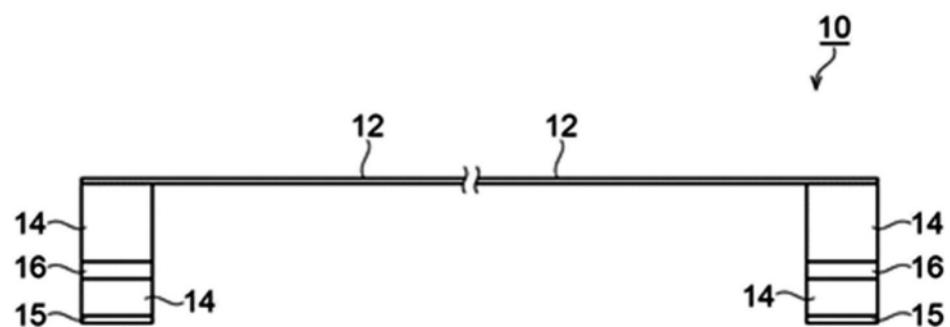


图4

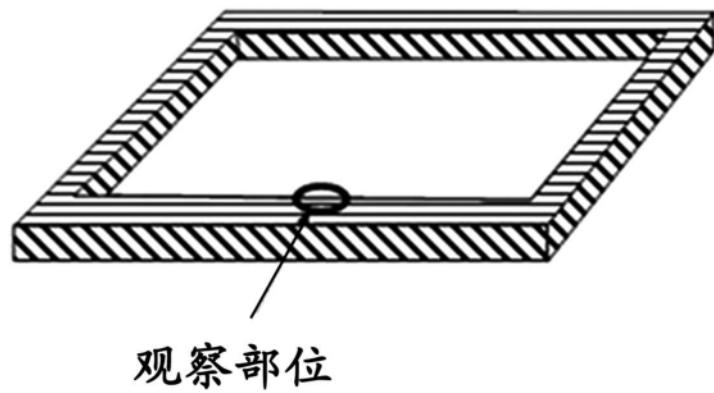


图5

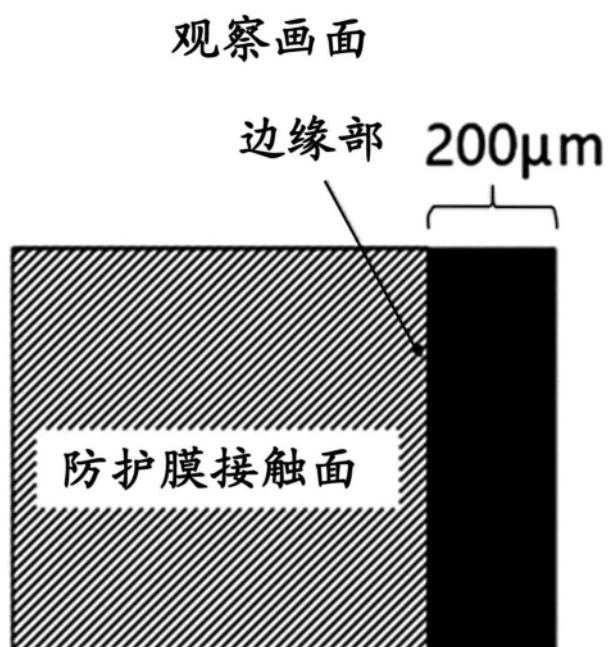


图6

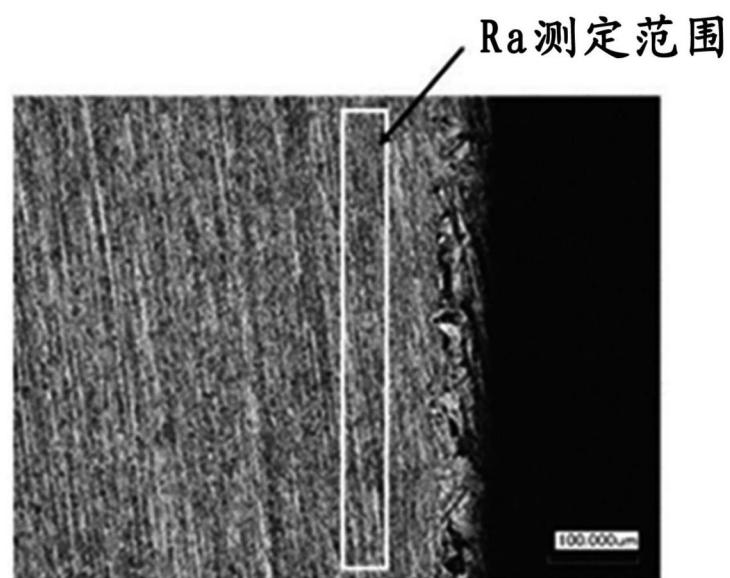


图7

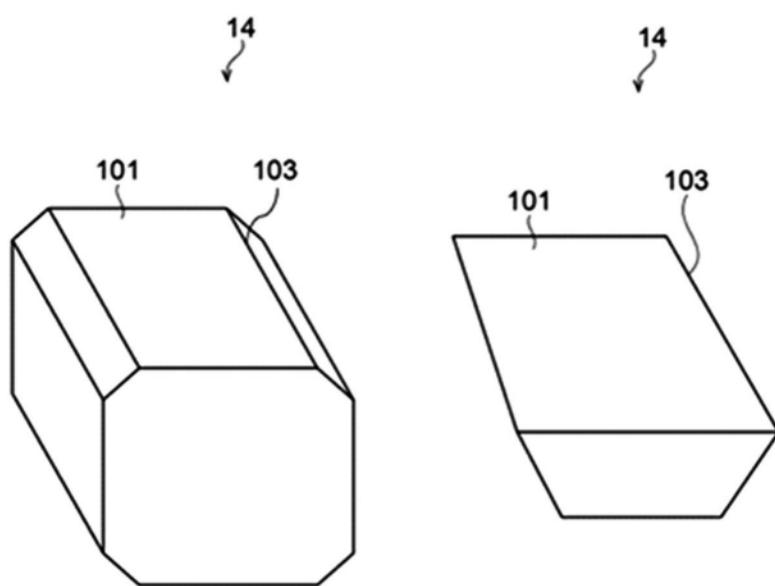


图8

测定(4个)各边的中心部

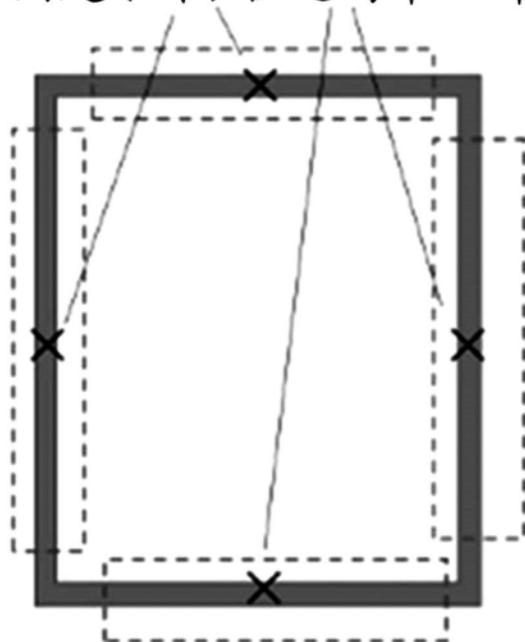


图9

边缘部轮廓线1(凸部)  
边缘部轮廓线2(凹部)

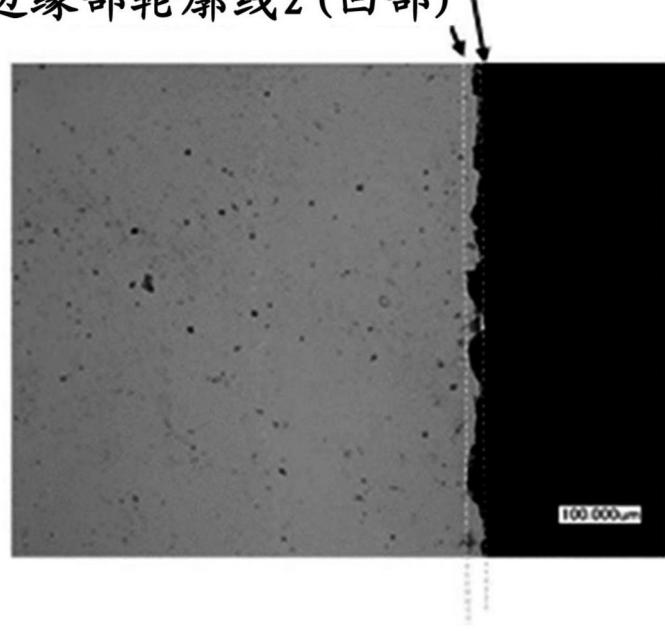


图10

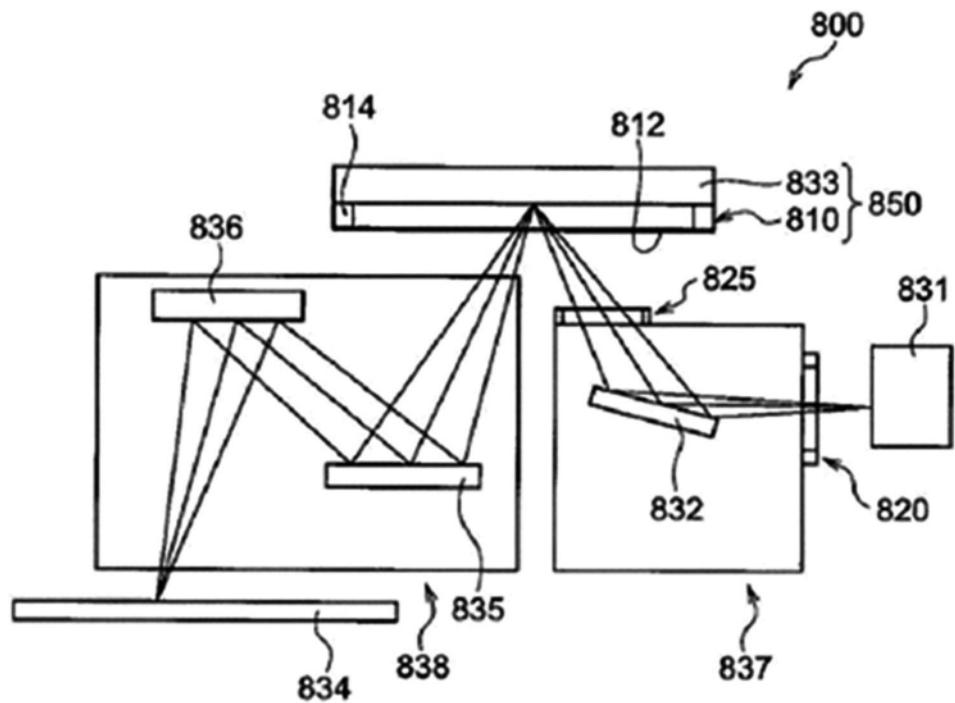


图11

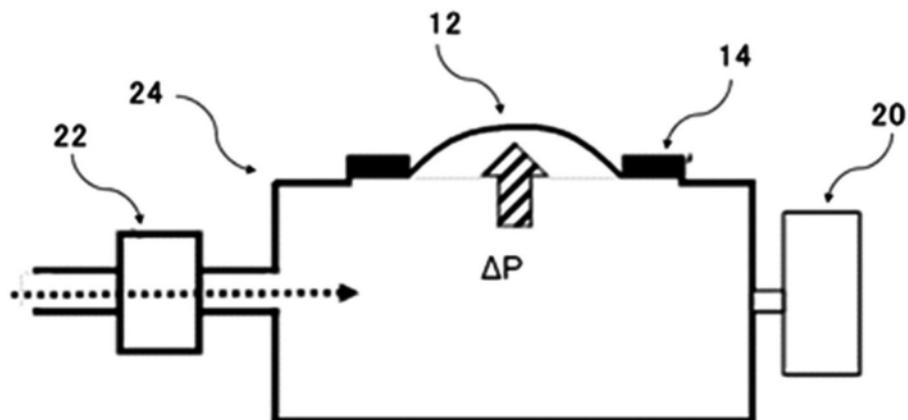


图12