

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 10 月 19 日(19.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/179199 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/62 (2012.01) *G03F 1/24* (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/062141
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 15 日(15.04.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 凸版印刷株式会社(TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 福上 典仁(FUKUGAMI Norihito); 〒1100016 東京都台東区台東一丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 廣瀬 一, 外(HIROSE Hajime et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目 3 番 1 号 城山トラストタワー 3 2 階 特許業務法人日栄国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

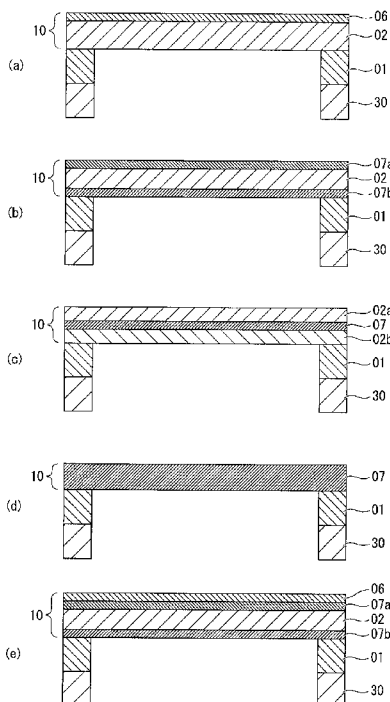
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PELLICLE

(54) 発明の名称: ペリクル



(57) Abstract: The present invention provides a pellicle enabling to achieve high qualities of semiconductor patterns, and long service-lives of pellicles and masks. According to an embodiment of the present invention, an EUV pellicle is provided on an EUV mask, and an outer side surface of a pellicle film (02) is provided with a low-reflection layer (06) having a reflectance that is lower than that of the pellicle film (02) with respect to out-of-band light included in an EUV light source.

(57) 要約: 本発明は、半導体パターンの高品質化、またペリクルやマスクの長寿命化が実現できるペリクルを提供する。本実施形態に係る EUV ペリクルは、EUV マスク上に設ける EUV ペリクルであって、ペリクル膜 (02) の外側面に、EUV 光源に含まれるアウトオブバンド光に対する反射率がペリクル膜 (02) より低い低反射層 (06) を備えている。

明 細 書

発明の名称：ペリクル

技術分野

[0001] 本発明は、ペリクルに関する。

背景技術

[0002] 極端紫外領域の波長の光、即ち極端紫外光（Extreme Ultraviolet光。以下、「EUV光」とも称する。）を光源としてパターン転写を行う際に適用可能な反射型フォトマスクに取り付けられるペリクルに関する技術としては、例えば、特許文献1、特許文献2に記載されたものがある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-256434号公報

特許文献2：特開2011-211250号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来技術に係る、梁構造部と薄膜（以下、「メンブレン部」とも称する。）とを備えたEUVマスク用のペリクル（以下、単に「EUVペリクル」とも称する。）は、特に梁構造部でのEUV光量の損失が大きくなる。このため、従来技術に係るEUVペリクルには、半導体転写パターンに光強度ムラを誘発し、半導体パターンの寸法均一性を低下させるといった課題がある。さらに、梁構造部からの異物の発生も多く、課題となっている。また、EUV露光機の光源に含まれるアウトオブバンド光（EUV光以外の光という意味でOut of band光と呼ばれている）がペリクル表面に当たって反射してしまうために、半導体パターンの品質を劣化させるといった課題がある。また、EUV光の高いエネルギー照射によってペリクルが温度上昇することによる劣化、その輻射熱がEUVマスク表面の温度上昇を誘発し、E

UVマスクを劣化（EUV光の反射率の低下や膜応力変化によるパターン位置精度の低下等）させるといった課題もあった。

[0005] 本発明は、このような課題を解決するものであり、半導体パターンの高品質化、またペリクルやマスクの長寿命化が実現できるペリクルを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一態様は、EUVマスク上に設けるペリクルであって、ペリクル膜の外側面に、EUV光源に含まれるアウトオブバンド光に対する反射率が前記ペリクル膜より低い低反射層を備えたことを特徴とするペリクルである。

発明の効果

[0007] 本発明の一態様によれば、EUV光を使用するリソグラフィに使用するEUVマスクのパターン表面に異物が付着するのを防止することができ、且つ、EUV光源に含まれるアウトオブバンド光の反射を低減でき、半導体パターンの劣化を防ぐことが出来る。また、本発明の一態様によれば、ペリクルの温度上昇を抑制することが可能となるため、ペリクル自体の劣化やその輻射熱に起因するEUVマスクの劣化を防ぐことが出来る。即ち、本発明の一態様によれば、半導体パターンの高品質化、またペリクルやマスクの長寿命化が実現できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]従来技術に係るEUVペリクルの構造断面図である。

[図2]本実施形態に係る、梁構造部を有しないEUVペリクルの構造断面図である。

[図3]本実施形態に係る、梁構造部を有しないEUVペリクルの構造断面図である。

[図4]本実施形態に係る、梁構造部を有するEUVペリクルの構造断面図である。

[図5]本実施形態に係る、梁構造部を有するEUVペリクルの構造断面図であ

る。

発明を実施するための形態

[0009] まず、従来技術に係るEUVペリクルの形態について、以下、図を用いて説明する。図1は、従来技術に係るEUVペリクルの構造断面図である。EUVペリクルの基材としては、市販のSOI (Silicon On Insulator) ウェハを用いることができ、上述した特許文献2と同様に電子線露光用ステンシルマスクブランクを作成すれば、EUVペリクルの基本構造となる。

EUVペリクルは、図1に示すように、外枠部01とペリクル膜02と梁構造部03とを備えている。また、ペリクル膜02の両面（外側面と内側面）には、酸化防止膜04a、04bがそれぞれ形成されている。さらに、外枠部01の下部には、ペリクルフレーム30が接着されている。

[0010] (EUVペリクルの全体構成)

次に、本実施形態に係るEUVペリクルについて、図を用いて説明する。なお、本実施形態は、以下に記載する実施の形態に限定されるものではなく、当業者の知識に基づく設計の変更等の変形を加えることも可能であり、そのような変形が加えられた実施形態も本実施形態の範囲に含まれるものである。

また、以下の詳細な説明では、本発明の実施形態について、完全な理解を提供するように、特定の細部について記載する。しかしながら、かかる特定の細部が無くとも、一つ以上の実施形態が実施可能であることは明確である。また、図面を簡潔なものとするために、周知の構造及び装置を、略図で示す場合がある。また、各図において、同様又は類似した機能を発揮する構成要素には同一の参照符号を付し、重複する説明は省略する。

[0011] 図2(a)～(e)、図3(f)～(g)、図4(a)～(e)、図5(f)～(g)は、本実施形態に係るEUVペリクルの構造断面図である。

図2(a)～(e)及び図3(f)～(g)に示すEUVペリクルは、いずれも外枠部01とメンブレン部10とペリクルフレーム30とを備えてい

る。

図2（a）に示すメンブレン部10は、ペリクル膜02と低反射層06の2層構造となっている。換言すると、図2（a）に示すメンブレン部10は、ペリクル膜02の外側面に、EUV光源に含まれるアウトオブバンド光に対する反射率がペリクル膜02より低い低反射層06を備えた構造となっている。ここで、ペリクル膜02の「外側面」とは、EUVマスク上に本実施形態に係るEUVペリクルを設けた状態で、ペリクル膜02のEUVマスク側とは反対側の面を意味する。また、ペリクル膜02の「内側面」とは、EUVマスク上に本実施形態に係るEUVペリクルを設けた状態で、ペリクル膜02のEUVマスク側の面を意味する。

[0012] 図2（b）に示すメンブレン部10は、ペリクル膜02が熱伝導層07a、07bによって挟まれた構造となっている。換言すると、図2（b）に示すメンブレン部10は、ペリクル膜02の外側面及びその裏面である内側面に、熱伝導率がペリクル膜02より高い熱伝導層07（07a、07b）をそれぞれ備えた構造となっている。なお、図2（b）では例示していないが、この熱伝導層07a、07bは、ペリクル膜02の両面（外側面及び内側面）ではなく、少なくともものどちらか一方の面だけに形成されていても良い。

[0013] 図2（c）に示すメンブレン部10は、熱伝導層07がペリクル膜02a、02bによって挟まれた構造となっている。換言すると、図2（c）に示すメンブレン部10は、熱伝導層07の外側面及び内側面にペリクル膜02a、02bをそれぞれ備えた構造となっている。

[0014] 図2（d）に示すメンブレン部10は、後述する熱伝導層07の材料によってペリクル膜が形成されている。

[0015] 図2（e）に示すメンブレン部10は、図2（b）に示すメンブレン部10の最表面、即ち熱伝導層07a上に、アウトオブバンド光に対する反射率が熱伝導層07aより低い低反射層06が形成された構造となっている。

[0016] 図3（f）に示すメンブレン部10は、図2（c）に示すメンブレン部1

0の最表面、即ちペリクル膜02a上に、アウトオブバンド光に対する反射率がペリクル膜02aより低い低反射層06が形成された構造となっている。

[0017] 図3(g)に示すメンブレン部10は、図2(d)に示すメンブレン部10の最表面、即ち熱伝導層07上に低反射層06が形成された構造となっている。

[0018] なお、EUVリソグラフィにおいて、パターン転写精度に重大な問題を招く上記弊害(EUV光量の損失、光強度ムラ、異物の発生)を解消し、技術的な優位性の高い「梁構造を持たないメンブレン部」を具備するペリクルの採用も、EUVマスクの搬送時の取扱いに注意することで、実用上の影響が少ないことが確認されている。このため、本実施形態は、梁構造を持つ構造／持たない構造の双方への適用が可能であり、以後、梁構造を持つ場合について説明する。なお、上記「梁構造を持たない構造」とは、EUVマスク上に本実施形態に係るEUVペリクルを設けた状態で、EUVマスクに最も近いペリクル膜02または熱伝導層07の内側面における露光領域の全域が露出している構造をいう。

[0019] 図4(a)～(e)及び図5(f)～(g)に示すEUVペリクルは、いずれも外枠部01とメンブレン部10と梁構造部03とペリクルフレーム30とを備えている。

図4(a)に示すメンブレン部10は、ペリクル膜02と低反射層06の2層構造となっている。換言すると、図4(a)に示すメンブレン部10は、ペリクル膜02の外側面に、アウトオブバンド光に対する反射率がペリクル膜02より低い低反射層06を備えた構造となっている。

[0020] 図4(b)に示すメンブレン部10は、ペリクル膜02が熱伝導層07a、07bによって挟まれた構造となっている。換言すると、図4(b)に示すメンブレン部10は、ペリクル膜02の外側面及び内側面に、熱伝導率がペリクル膜02より高い熱伝導層07(07a、07b)をそれぞれ備えた構造となっている。なお、図4(b)では例示していないが、この熱伝導層

07 a、07 bは、ペリクル膜02の両面ではなく、少なくともどちらか一方の面だけに形成されていても良い。

[0021] 図4(c)に示すメンブレン部10は、熱伝導層07がペリクル膜02 a、02 bによって挟まれた構造となっている。換言すると、図4(c)に示すメンブレン部10は、熱伝導層07の外側面及び内側面にペリクル膜02 a、02 bをそれぞれ備えた構造となっている。

[0022] 図4(d)に示すメンブレン部10は、後述する熱伝導層07の材料によってペリクル膜が形成されている。

[0023] 図4(e)に示すメンブレン部10は、図4(b)に示すメンブレン部10の最表面、即ち熱伝導層07 a上に、アウトオブバンド光に対する反射率が熱伝導層07 aより低い低反射層06が形成された構造となっている。

[0024] 図5(f)に示すメンブレン部10は、図4(c)に示すメンブレン部10の最表面、即ちペリクル膜02 a上に、アウトオブバンド光に対する反射率がペリクル膜02 aより低い低反射層06が形成された構造となっている。

[0025] 図5(g)に示すメンブレン部10は、図4(d)に示すメンブレン部10の最表面、即ち熱伝導層07上に低反射層06が形成された構造となっている。

[0026] これまで説明してきたように、本実施形態に係るEUVペリクルは、従来技術に係るEUVペリクルが備えていない、低反射層06及び熱伝導層07(07 a、07 b)の少なくとも一方を有していることに特徴がある。

[0027] なお、本実施形態に係るEUVペリクルは、ペリクル膜02(02 a、02 b)の材料等を特に限定するものではない。

[0028] 本実施形態に係るEUVペリクルの低反射層06は、EUV光源に含まれるアウトオブバンド光(波長150~400nm)に対して、低反射性を持たせる必要がある。このため、低反射層06は、例えば、Si、Cr、Al、Zr及びそれらの酸化物、窒化物、酸窒化物の少なくとも1種類を含む材料で形成されている。また、低反射層06の膜厚は、10nm以上200nm

m以下の範囲内であることが好ましい。ここで、「低反射層06」とは、アウトオブバンド光に対する反射率が低反射層06に隣接して設けられたペリクル膜02（02a、02b）または熱伝導層07（07a、07b）より低い層をいう。

[0029] 本実施形態に係るEUVペリクルの熱伝導層07（07a、07b）は、熱伝導率の高い材料（概ね $100\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 以上）で形成されている必要がある。このため、熱伝導層07（07a、07b）は、例えば、ダイヤモンド、ナノダイヤモンド（微結晶ダイヤモンド）、DLC（ダイヤモンドライクカーボン）、グラファイト、CNT（カーボンナノチューブ）、窒化アルミニウム、金、銀、銅、アルミニウム、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）の少なくとも1種類を含む材料で形成されている。また、熱伝導層07（07a、07b）の膜厚は、厚ければ厚いほど熱を逃がす能力を高く出来るので、EUVペリクルの温度上昇を抑制できるが、EUV光量の損失が多くなってしまふ。このため、熱伝導層07（07a、07b）の膜厚については、必要な露光量に応じて、適宜設定すればよい。ここで、「熱伝導層07（07a、07b）」とは、熱伝導率が熱伝導層07（07a、07b）に隣接して設けられたペリクル膜02（02a、02b）または低反射層06より高い層をいう。

[0030] 本実施形態のEUVペリクルでは、図2（b）と図4（b）に示すように、ペリクル膜02が熱伝導層07（07a、07b）に挟まれた構造と、図2（c）と図4（c）に示すように、熱伝導層07（07a、07b）がペリクル膜02に挟まれた構造の両方を取り得るが、露光機内でEUVマスクのクリーニングに使用されるガス（一般には水素や酸素が使われる）との反応性を考慮して、反応し難い材料を選択するのが好ましい。

[0031] （EUVペリクルの製造方法）

本実施形態において、EUVペリクルの製造方法を限定するものではない。本実施形態に係るEUVペリクルの製造方法の一つとして、例えば、電子線露光用ステンシルマスクブランクの製造工程を応用してもよい。

また、本実施形態に係るEUVペリクルの他の製造方法として、例えば、SOIウェハを元に、ステンスルマスクと同様の製造工程にて、Siで形成されたメンブレン部（Siメンブレン部）10と外枠部01（必要に応じて梁構造部03も）を備えた構造体を予め製造する。次いで、Siメンブレン部10の表面に低反射層06となる材料を形成したり、Siメンブレン部10の両面に熱伝導層07（07a、07b）となる材料を形成したり、あるいはその両方を形成したりする。こうして、本実施形態に係るEUVペリクルを作成することが出来る。

[0032] また、これら低反射層06や熱伝導層07（07a、07b）をSOIウェハに直接形成してから、メンブレン部10と外枠部01（必要に応じて梁構造部03も）を備えた構造体を製造することも可能である。これらの低反射層06や熱伝導層07（07a、07b）の形成には、例えば、CVD法（化学蒸着法）、PVD法（物理蒸着法）、イオン注入法、拡散法、熱酸化など、様々な方法を用いることが可能である。

[0033] （本実施形態の効果）

（1）本実施形態に係るEUVペリクルは、EUVマスク上に設けるペリクルであって、ペリクル膜02の外側面に、EUV光源に含まれるアウトオブバンド光に対する反射率がペリクル膜02より低い低反射層06を備えている。

このような構成であれば、アウトオブバンド光に対して低反射性を有し、また露光中の温度上昇を防ぐことが可能となる。このため、EUVペリクルやEUVマスクの長寿命化、半導体パターンの高品質化が実現できる。

[0034] （2）また、本実施形態に係るEUVペリクルは、EUVマスク上に設けるペリクルであって、ペリクル膜02の外側面及びその裏面である内側面の少なくとも一方に、熱伝導率がペリクル膜02より高い熱伝導層07を備えている。

このような構成であれば、露光中の温度上昇を防ぐことが可能となる。このため、EUVペリクルやEUVマスクの長寿命化、半導体パターンの高品

質化が実現できる。

[0035] (3) また、本実施形態に係るEUVペリクルは、ペリクル膜02の外側面に熱伝導層07を備え、その熱伝導層07上に、EUV光源に含まれるアウトオブバンド光に対する反射率が熱伝導層07より低い低反射層06を備えてもよい。

このような構成であれば、アウトオブバンド光に対して高い低反射性を有し、また露光中の温度上昇を十分に防ぐことが可能となる。このため、EUVペリクルやEUVマスクの長寿命化、半導体パターンの高品質化が確実性を高めて実現できる。

[0036] (4) また、本実施形態に係るEUVペリクルは、EUVマスク上に設けるペリクルであって、熱伝導層07の外側面及びその裏面である内側面にペリクル膜02を備え、熱伝導層07の熱伝導率は、ペリクル膜02よりも高い。

このような構成であれば、露光中の温度上昇を防ぐことが可能となる。このため、EUVペリクルやEUVマスクの長寿命化、半導体パターンの高品質化が実現できる。

[0037] (5) また、本実施形態に係るEUVペリクルは、熱伝導層07の外側面に備わるペリクル膜02上に、EUV光源に含まれるアウトオブバンド光に対する反射率がペリクル膜02より低い低反射層06を備えてもよい。

このような構成であれば、アウトオブバンド光に対して高い低反射性を有し、また露光中の温度上昇を十分に防ぐことが可能となる。このため、EUVペリクルやEUVマスクの長寿命化、半導体パターンの高品質化が確実性を高めて実現できる。

[0038] (6) また、本実施形態に係るEUVペリクルは、EUVマスク上に設けるペリクルであって、ペリクル膜(02)は、ダイヤモンド、ナノダイヤモンド(微結晶ダイヤモンド)、DLC(ダイヤモンドライクカーボン)、グラファイト、CNT(カーボンナノチューブ)、窒化アルミニウム、金、銀、銅、アルミニウム及び窒化ケイ素(Si_3N_4)の少なくとも1種類を含んだ

材料で形成されている。

このような構成であれば、露光中の温度上昇を防ぐことが可能となる。このため、EUVペリクルやEUVマスクの長寿命化、半導体パターンの高品質化が実現できる。

[0039] (7) また、本実施形態に係るEUVペリクルは、ペリクル膜02の外側面に、EUV光源に含まれるアウトオブバンド光に対する反射率がペリクル膜02より低い低反射層06を備えていてもよい。

このような構成であれば、アウトオブバンド光に対して高い低反射性を有し、また露光中の温度上昇を十分に防ぐことが可能となる。このため、EUVペリクルやEUVマスクの長寿命化、半導体パターンの高品質化が確実性を高めて実現できる。

[0040] (8) また、本実施形態に係るEUVペリクルの低反射層06は、Si、Cr、Al、Zr及びそれらの酸化物、窒化物、酸窒化物の少なくとも1種類を含んだ材料で形成されていてもよい。

このような構成であれば、アウトオブバンド光に対して高い低反射性を有し、また露光中の温度上昇を十分に防ぐことが可能となる。このため、EUVペリクルやEUVマスクの長寿命化、半導体パターンの高品質化が確実性を高めて実現できる。

[0041] (9) また、本実施形態に係るEUVペリクルの熱伝導層07は、ダイヤモンド、ナノダイヤモンド（微結晶ダイヤモンド）、DLC（ダイヤモンドライクカーボン）、グラファイト、CNT（カーボンナノチューブ）、窒化アルミニウム、金、銀、銅、アルミニウム及び窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）の少なくとも1種類を含んだ材料で形成されていてもよい。

このような構成であれば、露光中の温度上昇を十分に防ぐことが可能となる。このため、EUVペリクルやEUVマスクの長寿命化、半導体パターンの高品質化が確実性を高めて実現できる。

[0042] (10) また、本実施形態に係るEUVペリクルは、EUVマスク上にペリクルを設けた状態でEUVマスクに最も近いペリクル膜02の内側面におけ

る露光領域の全域は、露出していてもよい。

このような構成であれば、従来技術に係るペリクルが備えていた梁構造部を備えていないので、従来技術に係るペリクルと比較して、梁構造部でのEUV光量損失を低減することができる。このため、従来技術に係るペリクルで発生することがあった半導体パターンの寸法均一性の低下を生じにくくすることができる。

[0043] (11) また、本実施形態に係るEUVペリクルは、EUVマスク上にペリクルを設けた状態でEUVマスクに最も近い熱伝導層07の内側面における露光領域の全域は、露出していてもよい。

このような構成であれば、従来技術に係るペリクルが備えていた梁構造部を備えていないので、従来技術に係るペリクルと比較して、梁構造部でのEUV光量損失を低減することができる。このため、従来技術に係るペリクルで発生することがあった半導体パターンの寸法均一性の低下を生じにくくすることができる。

[0044] [実施例1]

以下、SOI基板を用いたEUVペリクルの製造工程を例にとり、本発明の実施例1の詳細を示す。

まず、直径200mm（8インチ）のSOI基板を用意した。このSOI基板は、シリコン薄膜層、BOX層、支持基板層をこの順に備えており、シリコン薄膜層、BOX層、支持基板層の厚さは、それぞれ2 μ m、1 μ m、725 μ mである。

[0045] 次に、支持基板層上にスパッタリングにより窒化クロム層を形成した。次に、パターン有効領域（即ち、露光領域に相当する領域）に形成された窒化クロム層を、フォトリソグラフィ法と塩素系ガスとを用いたRIE（Reactive Ion Etching）ドライエッチング法により除去した。

[0046] 続いて、フッ素系ガスを用いてICP（Inductively Coupled Plasma）プラズマエッチング装置にて、支持基板層をエッ

チング処理した。なお、エッチングストッパーとなるBOX層が露出するのをエッチング面の光反射率の変化から検出した。また、あらかじめ窒化クロム層を付与した領域（パターン有効領域以外の部分）は、フッ素系ガスによってエッチングされないため、エッチングマスクとして十分に機能し、エッチング処理後も残存した。

[0047] 次に、BOX層をフッ酸水溶液でエッチングし除去した。次に、超純水でリンスして清浄なシリコン薄膜層を露出させた。こうして、パターン有効領域がシリコン薄膜層（メンブレン）の構造体を得た。

[0048] 次に、シリコン薄膜層の表面のほぼ全領域に、 SiO_2 膜をスパッタリングにより膜厚25nmの低反射層を形成した。これにより、図2（a）に相当するEUVペリクルを得た。

[0049] 実施例1に係るEUVペリクルのメンブレン部について、アウトオブバンド光である波長150～400nmの平均反射率を測定したところ、17%となり、低反射層を形成しなかった場合の反射率40%と比べて、十分な低反射機能を有していることが分かった。

[0050] [実施例2]

以下、本発明の実施例2の詳細を示す。SOI基板を元に、パターン有効領域がシリコン薄膜層の構造体を形成するまでの工程は、実施例1と同じである。

[0051] 次に、シリコン薄膜層の両面に、マイクロ波プラズマCVD（Chemical Vapor Deposition）により、約20nmの膜厚を有するダイヤモンド薄膜を熱伝導層として形成した。これにより、図2（b）に相当するEUVペリクルを得た。

[0052] 実施例2に係るEUVペリクルのメンブレン部の熱伝導を、レーザーフラッシュ法熱定数測定装置にて測定したところ、 $332\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ となり、熱伝導層を形成しなかった場合の熱伝導率 $134\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ と比べて、高い熱伝導性を有していることが分かった。

[0053] [実施例3]

以下、本発明の実施例3の詳細を示す。SOI基板を元に、パターン有効領域がシリコン薄膜層の構造体を形成するまでの工程は、実施例1と同じである。

[0054] また、実施例2と同様の方法で熱伝導層を形成したメンブレン部を製造した後、さらに実施例1と同様の方法で熱伝導層の上層に低反射層を形成した。これにより、図2(e)に相当するEUVペリクルを得た。

実施例3に係るEUVペリクルのメンブレン部について、波長150~400nmの平均反射率を測定したところ、12%となり、十分な低反射性を有することが分かった。また、熱伝導率を測定したところ、 $308\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ となり、高い熱伝導性を有していることが分かった。

[0055] (本実施形態に係るEUVペリクルの参考例)

以下、本実施形態に係るEUVペリクルの参考例を説明する。

半導体集積回路は、性能及び生産性を向上させるために微細化、高集積化が進んでおり、回路パターンを形成するためのリソグラフィ技術についても、より微細なパターンを高精度に形成するための技術開発が進められている。これに伴い、パターン形成に使用される露光装置の光源についても短波長化が進められ、波長13.5ナノメートル(nm)のEUV光を用いたパターン転写のプロセスが開発されている。

[0056] EUV光を用いるリソグラフィでは、従来の193nm等の深紫外光とは異なり、あらゆる物質の屈折率が1に近い値であり、且つ吸収係数も大きいことから、屈折を用いた透過光学系を用いた露光が出来ない。そこで、屈折率差の大きい材料を交互に積層した多層膜ミラーを用いた反射光学系の露光装置が用いられている。具体的には、モリブデンとシリコンの多層膜が主に用いられる。

[0057] マスクについても同様に基板上にモリブデンとシリコンの多層膜を形成した上にEUV光を高効率で吸収する材料で露光パターンを形成する。例えば、吸収パターンの材料としてはタンタルを主成分とするものが典型的に用いられ、多層膜の最上層にはルテニウムなどを成分とする保護膜が形成されて

いるものも使用されている。

[0058] 従来の透過型のマスクにおいては、パターンを形成した後にペリクルを取り付けてパターン形成面に直接異物が付着するのを防止する。こうすることで、仮にマスク上に異物が付着したとしても、ペリクル表面は焦点から大きくずれているために付着した異物が解像せず欠陥にならない。

[0059] E U V リソグラフィにおいては、従来のフォトリソグラフィで使用されてきた樹脂性のペリクル膜が使用できないため、ペリクルがなくてもマスクパターン表面に異物を付着することを防止する技術が開発されてきた。

[0060] それとともに、従来と類似した構造の E U V ペリクルも開発されてきた。E U V 光量の損失を最小限に抑えるために膜は非常に薄くする必要があるが、上述したように E U V 光は、あらゆる材料で吸収係数が高いことから、数 μm 以下の膜厚まで薄くしなければならない。このため、ペリクル膜だけでは機械的強度が弱く、搬送中の振動などによって、容易に破壊してしまうこともあった。

[0061] 上記の点を考慮して、例えば、金属ワイヤーで構成した網状の構造の上に薄膜を形成したものや、シリコン単結晶を研磨したものなどが E U V ペリクルとして開発されてきた。それらの中でも、例えば、特許文献 1 に開示されている、S O I 基板を用いて形成された、シリコンの梁構造部と薄膜（メンブレン）を備えた E U V ペリクルは、梁構造部を設けることによって、その機械的強度が保つことが出来るようになっている。これは、電子線露光用のステンスルマスクにおいて電子線を透過するパターンが形成されていないものと類似の構造であり、例えば、特許文献 2 に開示されているようなものである。ここで、両者の差異は、上記メンブレン構造にパターン加工が行われているか否かにあり、ペリクルはステンスルマスクにパターンを付与する前のステンスルマスクブランクと非常に類似した構造である。

産業上の利用可能性

[0062] 本実施形態に係る E U V ペリクルは、E U V 光を使用するリソグラフィに使用する E U V マスクのパターン表面に異物が付着するのを防止するペリク

ルであって、EUV光源に含まれるアウトオブバンド光の反射を低減できる。また、本実施形態に係るEUVペリクルは、半導体パターンの劣化を防ぐことが出来る。また、本実施形態に係るEUVペリクルは、ペリクルの温度上昇を抑制することが可能となるため、ペリクル自体の劣化やその輻射熱に起因するEUVマスクの劣化を防ぐことが出来る。さらに、本実施形態に係るEUVペリクルのうち、梁構造部の無いタイプを用いれば、梁構造部でのEUV光量損失が無いために、従来技術に係るペリクルで発生することがあった半導体パターンの寸法均一性の低下は生じにくくなる。

符号の説明

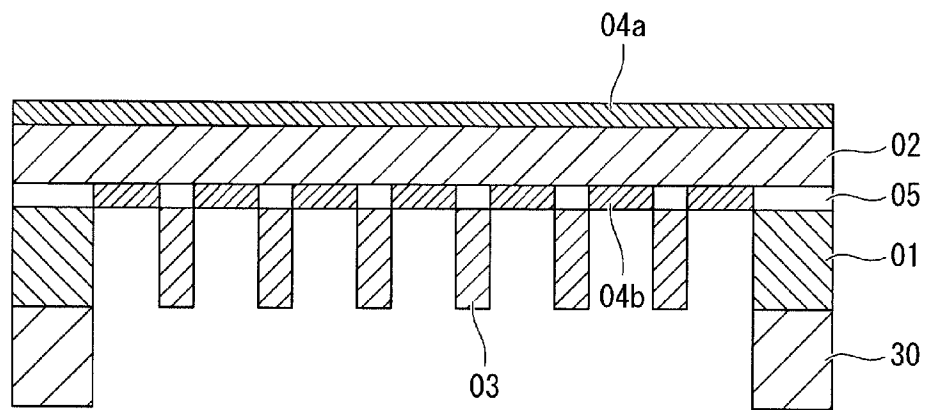
- [0063] 01…外枠部
02、02a、02b…ペリクル膜
03…梁構造部
04a、04b…酸化防止膜
05…絶縁体層
06…低反射層
07、07a、07b…熱伝導層
10…メンブレン部
30…ペリクルフレーム

請求の範囲

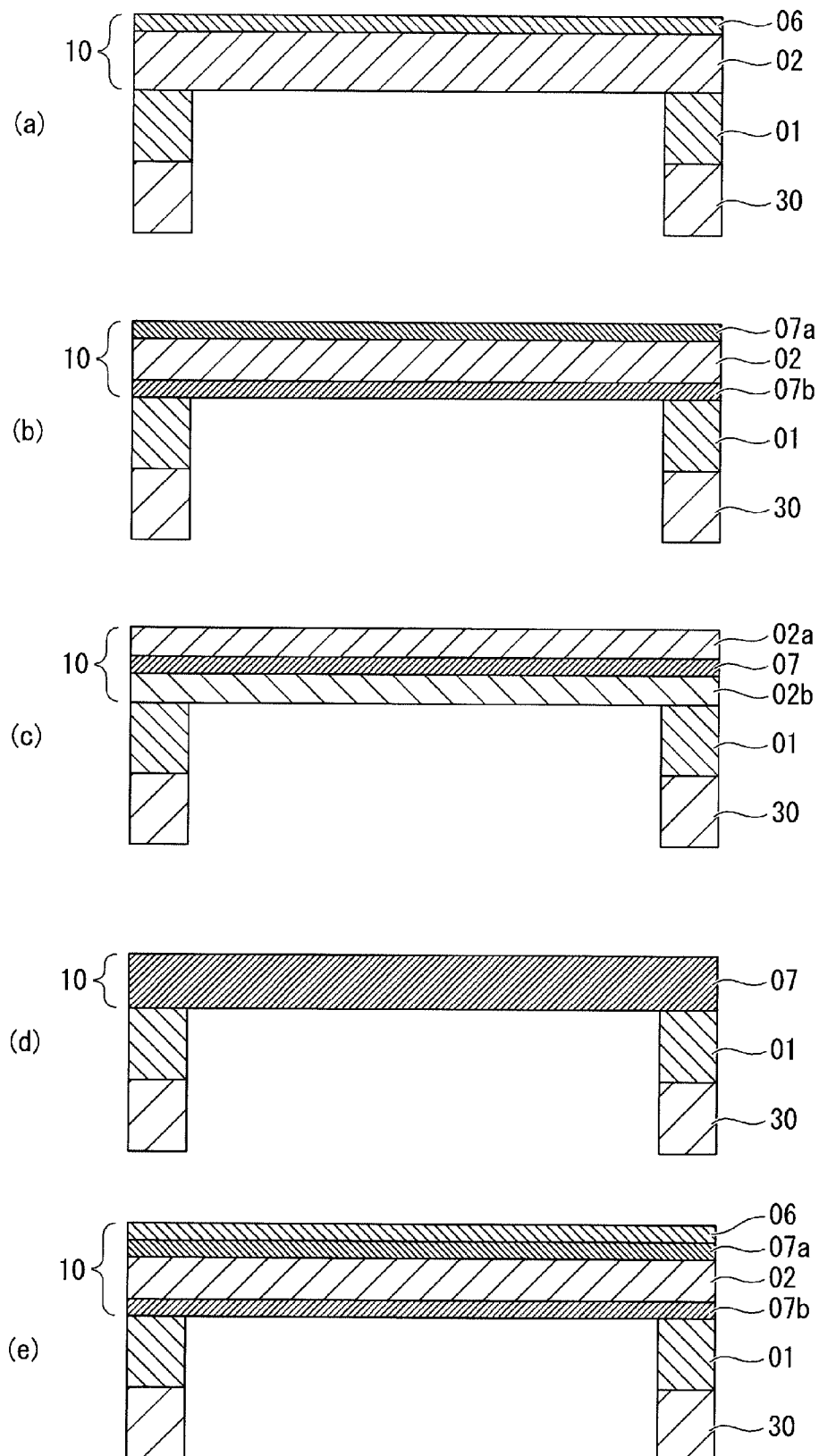
- [請求項1] EUVマスク上に設けるペリクルであって、ペリクル膜の外側面に、EUV光源に含まれるアウトオブバンド光に対する反射率が前記ペリクル膜より低い低反射層を備えたことを特徴とするペリクル。
- [請求項2] EUVマスク上に設けるペリクルであって、ペリクル膜の外側面及びその裏面である内側面の少なくとも一方に、熱伝導率が前記ペリクル膜より高い高熱伝導層を備えたことを特徴とするペリクル。
- [請求項3] 前記ペリクル膜の前記外側面に前記高熱伝導層を備え、その高熱伝導層上に、EUV光源に含まれるアウトオブバンド光に対する反射率が前記高熱伝導層より低い低反射層を備えたことを特徴とする請求項2に記載のペリクル。
- [請求項4] EUVマスク上に設けるペリクルであって、高熱伝導層の外側面及びその裏面である内側面にペリクル膜をそれぞれ備え、前記高熱伝導層の熱伝導率は、前記ペリクル膜よりも高いことを特徴とするペリクル。
- [請求項5] 前記高熱伝導層の前記外側面に備わる前記ペリクル膜上に、EUV光源に含まれるアウトオブバンド光に対する反射率が前記ペリクル膜より低い低反射層を備えたことを特徴とする請求項4に記載のペリクル。
- [請求項6] EUVマスク上に設けるペリクルであって、ペリクル膜は、ダイヤモンド、ナノダイヤモンド（微結晶ダイヤモンド）、DLC（ダイヤモンドライクカーボン）、グラファイト、CNT（カーボンナノチューブ）、窒化アルミニウム、金、銀、銅、アルミニウム及び窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）の少なくとも1種類を含んだ材料で形成されていることを特徴とするペリクル。
- [請求項7] 前記ペリクル膜の外側面に、EUV光源に含まれるアウトオブバンド光に対する反射率が前記ペリクル膜より低い低反射層を備えたことを特徴とする請求項6に記載のペリクル。

- [請求項8] 前記低反射層は、S i、C r、A l、Z r及びそれらの酸化物、窒化物、酸窒化物の少なくとも1種類を含んだ材料で形成されていることを特徴とする請求項1、請求項3、請求項5、請求項7のいずれか1項に記載のペリクル。
- [請求項9] 前記高熱伝導層は、ダイヤモンド、ナノダイヤモンド（微結晶ダイヤモンド）、D L C（ダイヤモンドライクカーボン）、グラファイト、C N T（カーボンナノチューブ）、窒化アルミニウム、金、銀、銅、アルミニウム及び窒化ケイ素（S i₃N₄）の少なくとも1種類を含んだ材料で形成されていることを特徴とする請求項2から請求項5のいずれか1項に記載のペリクル。
- [請求項10] 前記E U Vマスク上に前記ペリクルを設けた状態で前記E U Vマスクに最も近い前記ペリクル膜の内側面における露光領域の全域は、露出していることを特徴とする請求項1、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7のいずれか1項に記載のペリクル。
- [請求項11] 前記E U Vマスク上に前記ペリクルを設けた状態で前記E U Vマスクに最も近い前記高熱伝導層の内側面における露光領域の全域は、露出していることを特徴とする請求項2または請求項3に記載のペリクル。

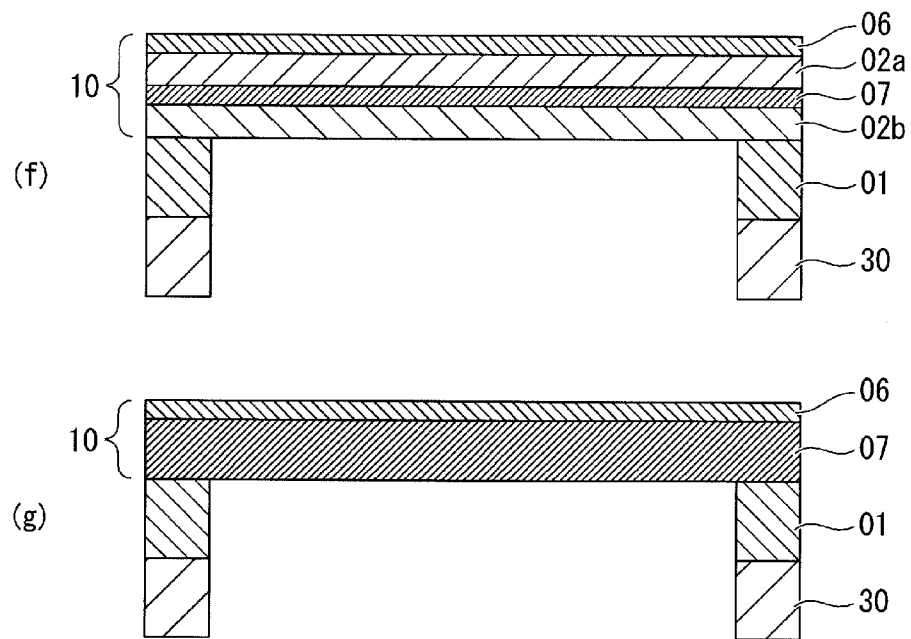
[図1]



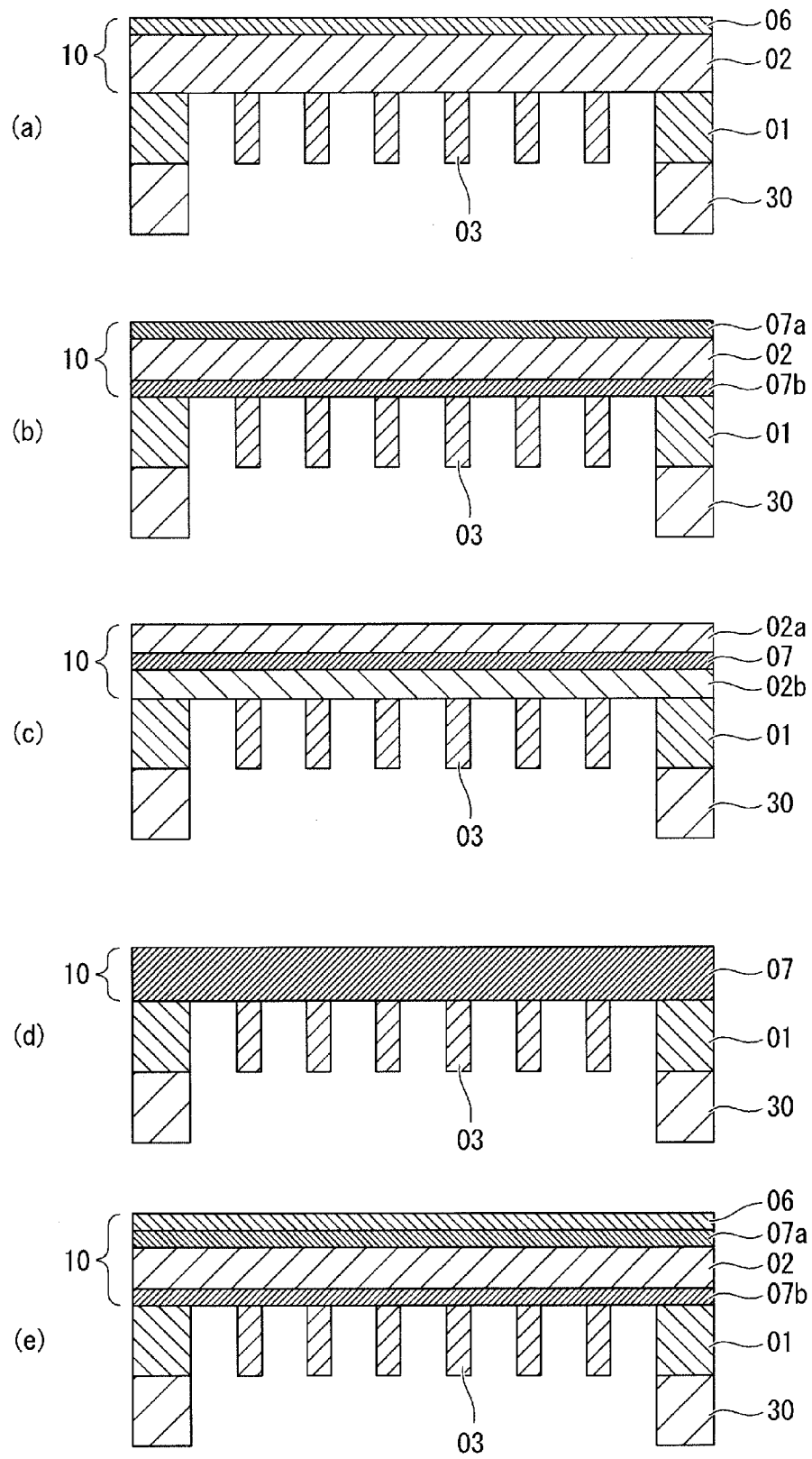
[図2]



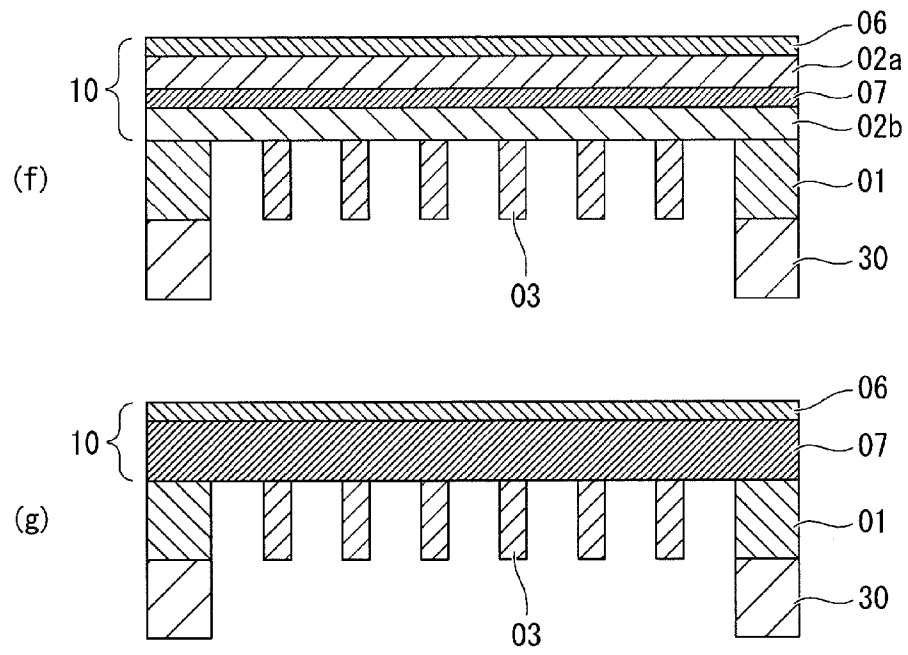
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062141

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F1/62(2012.01)i, G03F1/24(2012.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F1/62, G03F1/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2016/043301 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 24 March 2016 (24.03.2016), paragraphs [0040] to [0042] (Family: none)	2, 6, 9-11 1, 3-5, 7-8
X A	WO 2015/182482 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 03 December 2015 (03.12.2015), paragraph [0065] & TW 201600924 A	6, 10 1-5, 7-9, 11
X A	WO 2015/178250 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 26 November 2015 (26.11.2015), paragraphs [0101] to [0104] (Family: none)	6, 10 1-5, 7-9, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 July 2016 (04.07.16)

Date of mailing of the international search report
19 July 2016 (19.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062141

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-523714 A (ASML Netherlands B.V.), 13 August 2015 (13.08.2015), entire text; all drawings & US 2015/0160569 A1 entire text; all drawings & WO 2013/174656 A & NL 2010777 A & KR 10-2015-0021061 A	1-11
A	JP 2001-194506 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 July 2001 (19.07.2001), entire text; all drawings & US 2003/0025991 A1 entire text; all drawings & US 2003/0214704 A1 & WO 2001/035125 A1 & EP 1227344 A1 & TW 594041 B	1-11
E,X	JP 2016-80967 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 16 May 2016 (16.05.2016), claims; paragraphs [0023] to [0033]; fig. 2 to 5 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F1/62(2012.01)i, G03F1/24(2012.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F1/62, G03F1/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	W0 2016/043301 A1（三井化学株式会社）2016. 03. 24, 段落 0040-0042 （ファミリーなし）	2, 6, 9-11 1, 3-5, 7-8
X A	W0 2015/182482 A1（三井化学株式会社）2015. 12. 03, 段落 0065 & TW 201600924 A	6, 10 1-5, 7-9, 11
X A	W0 2015/178250 A1（三井化学株式会社）2015. 11. 26, 段落 0101-0104 （ファミリーなし）	6, 10 1-5, 7-9, 11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 07. 2016

国際調査報告の発送日

19. 07. 2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

新井 重雄

2 G

8605

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-523714 A (エーエスエムエル ネザーランズ ビー. ブイ.) 2015.08.13, 全文全図 & US 2015/0160569 A1, 全文全図 & WO 2013/174656 A & NL 2010777 A & KR 10-2015-0021061 A	1-11
A	JP 2001-194506 A (旭硝子株式会社) 2001.07.19, 全文全図 & US 2003/0025991 A1, 全文全図 & US 2003/0214704 A1 & WO 2001/035125 A1 & EP 1227344 A1 & TW 594041 B	1-11
E, X	JP 2016-80967 A (凸版印刷株式会社) 2016.05.16, 特許請求の範囲, 段落 0023-0033, 図 2-5 (ファミリーなし)	1-11