



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117222941 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 12

(21) 申请号 202280025354.4

(22) 申请日 2022.03.29

(30) 优先权数据

2021-061642 2021.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/015525 2022.03.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/210731 JA 2022.10.06

(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

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 钟海胜 郭玫

(51) Int.Cl.

G03F 1/62 (2006.01)

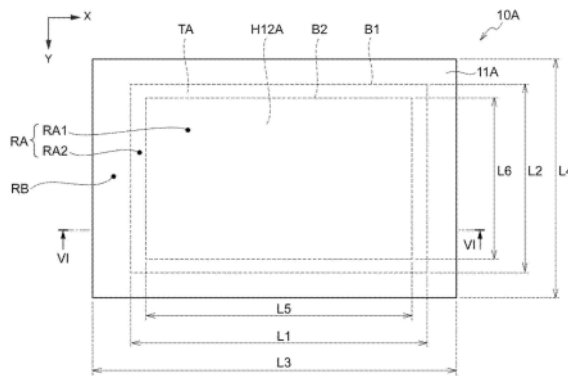
权利要求书2页 说明书41页 附图16页

(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

本发明提供能够抑制由防护膜组件的内外压力差引起的防护膜的破损的防护膜组件。防护膜组件 (10A) 具备具有开口部 (H12A) 的支撑框 (12A) 和防护膜 (11A)。防护膜具有覆盖开口部的自支撑膜区域 (RA)。自支撑膜区域包含曝光用区域 (RA1) 和围绕曝光用区域的周缘区域 (RA2)。周缘区域具有膜厚大于曝光用区域的膜厚的厚膜部 (TA)。防护膜组件满足下述 (i) 或 (ii)。(i) 支撑框为矩形状的框体,厚膜部至少位于上述周缘区域中的一对预定的长边区域。(ii) 支撑框为正方形状的框体,厚膜部至少位于上述周缘区域中的一对预定的第一中央区域以及一对预定的第二中央区域。



1. 一种防护膜组件,其具备:
具有开口部的支撑框、以及
覆盖所述开口部且被所述支撑框支撑的防护膜,
所述防护膜具有覆盖所述开口部的自支撑膜区域,
所述自支撑膜区域包含曝光用区域和围绕所述曝光用区域的周缘区域,
所述周缘区域具有膜厚大于所述曝光用区域的膜厚的厚膜部,
所述防护膜组件满足下述(i)或(ii):
(i) 所述支撑框为由一对长边部和一对短边部形成的矩形状的框体,
所述厚膜部至少位于在所述长边部延伸的延伸方向上、在所述周缘区域中沿所述长边部形成的一对长边区域,
所述一对长边区域表示在所述周缘区域中的2个位置之间的区域,该2个位置为在所述延伸方向上,从所述长边部的中央部起朝向一侧和另一侧分别相离表示所述长边部在所述开口部中的长度的至少5%的距离的位置,
(ii) 所述支撑框为由一对第一边部和一对第二边部形成的正形状的框体,
所述厚膜部至少位于在所述周缘区域中,
在所述第一边部延伸的第一延伸方向上沿所述第一边部形成的一对第一中央区域、以及
在所述第二边部延伸的第二延伸方向上沿所述第二边部形成的一对第二中央区域,
所述一对第一中央区域表示在所述周缘区域中的2个位置之间的区域,该2个位置为在所述第一延伸方向上,从所述第一边部的中央部起朝向一侧和另一侧分别相离表示所述第一边部在所述开口部中的长度的至少5%的距离的位置,
所述一对第二中央区域表示在所述周缘区域中的2个位置之间的区域,该2个位置为在所述第二延伸方向上,从所述第二边部的中央部起朝向一侧和另一侧分别相离表示所述第二边部在所述开口部中的长度的至少5%的距离的位置。
 2. 根据权利要求1所述的防护膜组件,其满足所述(i)。
 3. 根据权利要求1所述的防护膜组件,其满足所述(ii)。
 4. 根据权利要求1~3中任一项所述的防护膜组件,所述厚膜部的膜厚为所述曝光用区域的膜厚的1.5倍以上100倍以下。
 5. 根据权利要求1~4中任一项所述的防护膜组件,所述防护膜包含碳纳米管。
 6. 根据权利要求1~5中任一项所述的防护膜组件,所述支撑框与所述防护膜接触。
 7. 根据权利要求1~6中任一项所述的防护膜组件,所述防护膜具有不具备贯通孔的第一膜部以及在与所述曝光用区域对应的区域不具备膜部的第二膜部,
所述第一膜部具有包含碳纳米管的第一CNT层,
所述第二膜部具有包含碳纳米管的第二CNT层,
所述厚膜部中的所述第一CNT层和所述第二CNT层的总厚度为所述曝光用区域中的所述第一CNT层的厚度的1.5倍以上100倍以下。
 8. 根据权利要求7所述的防护膜组件,所述第二膜部层叠于所述第一膜部的与所述厚膜部对应的区域、且在所述第一膜部的与所述支撑框侧相反一侧的面上。
9. 一种曝光原版,其具备:

原版、以及

安装于所述原版的权利要求1~8中任一项所述的防护膜组件。

10. 一种曝光装置,其具备:

发出曝光光的光源、

权利要求9所述的曝光原版、以及

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。

11. 根据权利要求10所述的曝光装置,所述曝光光为EUV光。

12. 一种防护膜组件的制造方法,其为制造权利要求1~8中任一项所述的防护膜组件的方法,包括:

准备所述支撑框的工序、

准备所述防护膜的工序、以及

将所述防护膜与所述支撑框连接的连接工序。

13. 根据权利要求12所述的防护膜组件的制造方法,所述防护膜具有碳纳米管,

在准备所述防护膜的工序中,所述厚膜部通过喷涂法或喷墨法来形成。

14. 一种防护膜组件的制造方法,其为制造权利要求1~8中任一项所述的防护膜组件的方法,包括:

准备所述支撑框的工序、

准备第一膜的工序、

准备第二膜的工序、

将所述第一膜的一个主面的一部分与所述支撑框连接的连接工序、以及

在所述第一膜的另一主面上层叠所述第二膜而形成所述防护膜的层叠工序。

15. 根据权利要求14所述的防护膜组件的制造方法,所述第一膜和所述第二膜各自包含碳纳米管。

16. 根据权利要求12~15中任一项所述的防护膜组件的制造方法,所述防护膜包含将2片以上由碳纳米管构成的CNT膜层叠而成的层叠膜。

17. 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9所述的曝光原版的所述防护膜而照射至所述原版,使其被所述原版反射的工序;以及

通过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,从而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] 本公开涉及防护膜组件、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、显示面板等物体的表面涂布感光性物质,并曝光成图案状来形成图案的技术(光刻)中,使用在被称为光掩模的一面上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发展,作为曝光的光源,代替DUV(Deep Ultra Violet:远紫外)光,利用更短波长的EUV(Extreme Ultra Violet:极紫外)光正在增多。在使用EUV光的曝光方法中,使用具备将曝光光反射的反射层的光掩模。为了防止在光掩模的表面附着尘埃等异物,在光掩模上安装有防护膜组件。

[0004] 专利文献1公开了一种防护膜组件。专利文献1公开的防护膜组件具备特定的防护膜和支撑防护膜的支撑框。支撑框具有开口部。防护膜覆盖支撑框的开口部。

[0005] 专利文献1:国际公开第2018/008594

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] EUV光容易被氧或氮之类的气体吸收。因此,利用EUV光的曝光(以下,也称为“EUV曝光”)在真空环境下进行。

[0008] 在开始EUV曝光时,曝光装置整体被抽真空。配置于曝光装置内的防护膜组件也从大气压环境暴露于真空环境。该曝光装置的抽真空的速度快。具体而言,即使在支撑框形成有用于抑制防护膜组件的内外压力差的透气孔,防护膜组件外部的的气压下降速度也比防护膜组件内部的气压下降速度快。因此,如图1所示,防护膜510从防护膜组件500的内部朝向防护膜组件500的外部受到按压。图1中,箭头表示从防护膜组件500的内部向防护膜组件500的外部的方向,530表示光掩模,H520表示开口部。

[0009] 另一方面,如果EUV曝光结束,则曝光装置整体从真空环境开放为大气压环境。此时,与防护膜组件内部的压力相比,防护膜组件外部的压力会快速升高。因此,防护膜组件发生与抽真空时相反的现象。详细而言,如图2所示,防护膜510从防护膜组件500的外部朝向防护膜组件500的内部受到按压。图2中,箭头表示从防护膜组件500的外部向防护膜组件500的内部的方向,530表示光掩模,H520表示开口部。如果防护膜510朝向防护膜组件500的内部受到按压,则如图3A~图3C所示,应力容易集中在与支撑框520的开口部H520的周缘P520对置的防护膜510的部位,存在防护膜510容易破损这样的课题。

[0010] 本公开是鉴于上述情况而完成的。

[0011] 本公开的一实施方式所要解决的课题在于,提供能够抑制由防护膜组件的内外压力差引起的防护膜的破损的防护膜组件、曝光原版以及曝光装置。

[0012] 本公开的另一实施方式所要解决的课题在于,提供能够抑制由防护膜组件的内外压力差引起的防护膜的破损的防护膜组件的制造方法以及半导体装置的制造方法。

[0013] 用于解决课题的方法

[0014] 用于解决上述课题的方法包括以下实施方式。

[0015] <1>一种防护膜组件,其具备:

[0016] 具有开口部的支撑框、以及

[0017] 覆盖上述开口部且被上述支撑框支撑的防护膜,

[0018] 上述防护膜具有覆盖上述开口部的自支撑膜区域,

[0019] 上述自支撑膜区域包含曝光用区域和围绕上述曝光用区域的周缘区域,

[0020] 上述周缘区域具有膜厚大于上述曝光用区域的膜厚的厚膜部,

[0021] 上述防护膜组件满足下述 (i) 或 (ii)。

[0022] (i) 上述支撑框为由一对长边部和一对短边部形成的矩形状的框体,

[0023] 上述厚膜部至少位于在上述长边部延伸的延伸方向上,在上述周缘区域中沿上述长边部形成的一对长边区域,

[0024] 上述一对长边区域表示在上述周缘区域中的2个位置之间的区域,该2个位置为在上述延伸方向上,从上述长边部的中央部起朝向一侧和另一侧分别相离表示上述长边部在上述开口部中的长度的至少5%的距离的位置,

[0025] (ii) 上述支撑框为由一对第一边部和一对第二边部形成的正形状的框体,

[0026] 上述厚膜部至少位于在上述周缘区域中,

[0027] 在上述第一边部延伸的第一延伸方向上沿上述第一边部形成的一对第一中央区域、以及

[0028] 在上述第二边部延伸的第二延伸方向上沿上述第二边部形成的一对第二中央区域,

[0029] 上述一对第一中央区域表示在上述周缘区域中的2个位置之间的区域,该2个位置为在上述第一延伸方向上,从上述第一边部的中央部起朝向一侧和另一侧分别相离表示上述第一边部在上述开口部中的长度的至少5%的距离的位置,

[0030] 上述一对第二中央区域表示在上述周缘区域中的2个位置之间的区域,该2个位置为在上述第二延伸方向上,从上述第二边部的中央部起朝向一侧和另一侧分别相离表示上述第二边部在上述开口部中的长度的至少5%的距离的位置。

[0031] <2>如上述<1>所述的防护膜组件,其满足上述 (i)。

[0032] <3>如上述<1>所述的防护膜组件,其满足上述 (ii)。

[0033] <4>如上述<1> ~ <3>中任一项所述的防护膜组件,上述厚膜部的膜厚为上述曝光用区域的膜厚的1.5倍以上100倍以下。

[0034] <5>如上述<1> ~ <4>中任一项所述的防护膜组件,上述防护膜包含碳纳米管。

[0035] <6>如上述<1> ~ <5>中任一项所述的防护膜组件,上述支撑框与上述防护膜接触。

[0036] <7>如上述<1> ~ <6>中任一项所述的防护膜组件,上述防护膜具有不具备贯通孔的第一膜部以及在与上述曝光用区域对应的区域不具备膜部的第二膜部,

- [0037] 上述第一膜部具有包含碳纳米管的第一CNT层，
- [0038] 上述第二膜部具有包含碳纳米管的第二CNT层，
- [0039] 上述厚膜部中的上述第一CNT层和上述第二CNT层的总厚度为上述曝光用区域中的上述第一CNT层的厚度的1.5倍以上100倍以下。
- [0040] <8>如上述<7>所述的防护膜组件，上述第二膜部层叠于上述第一膜部的与上述厚膜部对应的区域、且在上述第一膜部的与上述支撑框侧相反一侧的面上。
- [0041] <9>一种曝光原版，其具备：
- [0042] 原版、以及
- [0043] 安装于上述原版的上述<1> ~ <8>中任一项所述的防护膜组件。
- [0044] <10>一种曝光装置，其具备：
- [0045] 发出曝光光的光源、
- [0046] 上述<9>所述的曝光原版、以及
- [0047] 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，
- [0048] 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。
- [0049] <11>如上述<10>所述的曝光装置，上述曝光光为EUV光。
- [0050] <12>一种防护膜组件的制造方法，其为制造上述<1> ~ <8>中任一项所述的防护膜组件的方法，包括：
- [0051] 准备上述支撑框的工序、
- [0052] 准备上述防护膜的工序、以及
- [0053] 将上述防护膜与上述支撑框连接的连接工序。
- [0054] <13>如上述<12>所述的防护膜组件的制造方法，上述防护膜具有碳纳米管，
- [0055] 在准备上述防护膜的工序中，上述厚膜部通过喷涂法或喷墨法来形成。
- [0056] <14>一种防护膜组件的制造方法，其为制造上述<1> ~ <8>中任一项所述的防护膜组件的方法，包括：
- [0057] 准备上述支撑框的工序、
- [0058] 准备第一膜的工序、
- [0059] 准备第二膜的工序、
- [0060] 将上述第一膜的一个主面的一部分与上述支撑框连接的连接工序、以及
- [0061] 在上述第一膜的另一主面上层叠上述第二膜而形成上述防护膜的层叠工序。
- [0062] <15>如上述<14>所述的防护膜组件的制造方法，上述第一膜和上述第二膜各自包含碳纳米管。
- [0063] <16>如上述<12> ~ <15>中任一项所述的防护膜组件的制造方法，上述防护膜包含将2片以上由碳纳米管构成的CNT膜层叠而成的层叠膜。
- [0064] <17>一种半导体装置的制造方法，其包括：
- [0065] 使由光源发出的曝光光透过上述<9>所述的曝光原版的上述防护膜而照射至上述原版，使其被上述原版反射的工序；以及
- [0066] 通过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，从而将上述感应基板曝光成图案状的工序。

- [0067] <18>一种防护膜组件,其具备:
- [0068] 具有开口部的支撑框、以及
- [0069] 覆盖上述开口部且被上述支撑框支撑的防护膜,
- [0070] 上述防护膜具有覆盖上述开口部的自支撑膜区域,
- [0071] 上述自支撑膜区域包含曝光用区域和围绕上述曝光用区域的周缘区域,
- [0072] 上述周缘区域的膜厚大于上述曝光用区域的膜厚。
- [0073] <19>如<18>所述的防护膜组件,上述周缘区域的膜厚为上述曝光用区域的膜厚的1.5倍以上100倍以下。
- [0074] <20>如<18>或<19>所述的防护膜组件,上述曝光用区域的膜厚为2nm以上40nm以下。
- [0075] <21>如<18>~<20>中任一项所述的防护膜组件,上述防护膜包含碳纳米管。
- [0076] <22>如<18>~<21>中任一项所述的防护膜组件,上述支撑框与上述防护膜接触。
- [0077] <23>一种防护膜组件的制造方法,其为制造上述<18>~<22>中任一项所述的防护膜组件的方法,包括:
- [0078] 准备上述支撑框的工序、
- [0079] 准备上述防护膜的工序、以及
- [0080] 将上述防护膜与上述支撑框连接的连接工序。
- [0081] <24>如上述<23>所述的防护膜组件的制造方法,上述防护膜具有碳纳米管,
- [0082] 在准备上述防护膜的工序中,上述厚膜部通过喷涂法或喷墨法来形成。
- [0083] <25>一种防护膜组件的制造方法,其为制造上述<18>~<22>中任一项所述的防护膜组件的方法,包括:
- [0084] 准备上述支撑框的工序、
- [0085] 准备第一膜的工序、
- [0086] 准备第二膜的工序、
- [0087] 将上述第一膜的一个主面的一部分与上述支撑框连接的连接工序、以及
- [0088] 在上述第一膜的另一个主面上层叠上述第二膜而形成上述防护膜的层叠工序。
- [0089] <26>如上述<25>所述的防护膜组件的制造方法,上述第一膜和上述第二膜各自包含碳纳米管。
- [0090] <27>如上述<23>~<26>中任一项所述的防护膜组件的制造方法,上述防护膜包含将2片以上由碳纳米管构成的CNT膜层叠而成的层叠膜。
- [0091] 发明效果
- [0092] 根据本公开的一实施方式,能够提供可抑制由防护膜组件的内外压力差引起的防护膜的破损的防护膜组件、曝光原版以及曝光装置。
- [0093] 根据本公开的另一实施方式,能够提供可抑制由防护膜组件的内外压力差引起的防护膜的破损的防护膜组件的制造方法以及半导体装置的制造方法。

附图说明

[0094] [图1]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以往的防护膜组件的变化的概略图。

[0095] [图2]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以往的防护膜组件的变化的概略图。

[0096] [图3A]图3A是示出进行抽真空前的大气压状态下的支撑框的以往的防护膜组件内部侧的边缘部的一例的概略图。

[0097] [图3B]图3B是示出曝光结束而防护膜组件所处的环境从真空环境变化为大气压环境时的支撑框的以往的防护膜组件内部侧的边缘部的一例的概略图。

[0098] [图3C]图3C是示出曝光结束而防护膜组件所处的环境从真空环境变化为大气压环境时的支撑框的以往的防护膜组件内部侧的边缘部的另一例的概略图。

[0099] [图4]图4是示出支撑框为矩形状时将防护膜的压差设为3Pa时的应力分布模拟结果的防护膜组件的俯视图。

[0100] [图5]图5是示出本公开的第一实施方式的防护膜组件的外观的俯视图。

[0101] [图6]图6是图5中的V-V线截面图。

[0102] [图7]图7是从本公开的第一实施方式的防护膜组件的防护膜上拍摄开口部的周缘的一部分而得到的显微镜图像的示意俯视图。

[0103] [图8A]图8A是用于说明将本公开的第一实施方式的防护膜的自支撑膜区域转印于硅基板上的方法的说明图。

[0104] [图8B]图8B是用于说明将本公开的第一实施方式的防护膜的自支撑膜区域转印于硅基板上的方法的说明图。

[0105] [图9A]图9A是转印有与本公开的第一实施方式的防护膜的自支撑膜区域对应的部位的硅基板的俯视图。

[0106] [图9B]图9B是图9A的IXB-IXB线截面图。

[0107] [图10]图10是本公开的第一实施方式的变形例的防护膜组件的截面图。

[0108] [图11]图11是作为本公开的第一实施方式的曝光装置的、EUV曝光装置的概略截面图。

[0109] [图12]图12是示出本公开的第二实施方式的防护膜组件的外观的俯视图。

[0110] [图13]图13是示出本公开的第三实施方式的防护膜组件的外观的俯视图。

[0111] [图14A]图14A是用于说明实施例1的防护膜组件的制造方法的说明图。

[0112] [图14B]图14B是用于说明实施例1的防护膜组件的制造方法的说明图。

[0113] [图14C]图14C是用于说明实施例1的防护膜组件的制造方法的说明图。

[0114] [图15]图15是实施例1的防护膜组件的截面图。

[0115] [图16A]图16A是示出鼓膜试验(bulge test)中的测定装置的概略图。

[0116] [图16B]图16B是示出在鼓膜试验中相对于经过时间的防护膜组件的内外压力差的图表。

[0117] [图17A]图17A是用于说明实施例2的防护膜组件的制造方法的说明图。

[0118] [图17B]图17B是用于说明实施例2的防护膜组件的制造方法的说明图。

[0119] [图18]图18是实施例1的防护膜组件的截面图。

具体实施方式

[0120] 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。

[0121] 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。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。

[0122] 本公开中,2个以上的优选方式的组合为更优选的方式。

[0123] 本公开中,关于各成分的量,在存在多种相当于各成分的物质,除非特别指明,则其含义是多种物质的合计量。

[0124] 本说明书中,关于“工序”这一用语,不仅包括独立的工序,即使在与其它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,则也包含在本用语中。

[0125] 本公开的防护膜组件具备具有开口部的支撑框和覆盖上述开口部且支撑于上述支撑框的防护膜。上述防护膜具有覆盖上述开口部的自支撑膜区域。上述自支撑膜区域包含曝光用区域和围绕上述曝光用区域的周缘区域。上述周缘区域具有膜厚大于上述曝光用区域的膜厚的厚膜部。满足下述(i)或(ii)。

[0126] (i) 上述支撑框为由一对长边部和一对短边部形成的矩形状的框体,

[0127] 上述厚膜部至少位于在上述长边部延伸的延伸方向上,在上述周缘区域中沿上述长边部形成的一对长边区域,

[0128] 上述一对长边区域表示在上述周缘区域中的2个位置之间的区域,该2个位置为在上述延伸方向上,从上述长边部的中央部起朝向一侧和另一侧分别相离表示上述长边部在上述开口部中的长度的至少5%的距离的位置,

[0129] (ii) 上述支撑框为由一对第一边部和一对第二边部形成的正形状的框体,

[0130] 上述厚膜部至少位于在上述周缘区域中,

[0131] 在上述第一边部延伸的第一延伸方向上沿上述第一边部形成的一对第一中央区域、以及

[0132] 在上述第二边部延伸的第二延伸方向上沿上述第二边部形成的一对第二中央区域,

[0133] 上述一对第一中央区域表示在上述周缘区域中的2个位置之间的区域,该2个位置为在上述第一延伸方向上,从上述第一边部的中央部起朝向一侧和另一侧分别相离表示上述第一边部在上述开口部中的长度的至少5%的距离的位置,

[0134] 上述一对第二中央区域表示在上述周缘区域中的2个位置之间的区域,该2个位置为在上述第二延伸方向上,从上述第二边部的中央部朝向一侧和另一侧分别相离表示上述第二边部在上述开口部中的长度的至少5%的距离的位置。

[0135] 本公开中,所谓“上述厚膜部至少位于在上述长边部延伸的延伸方向上、在上述周缘区域中沿上述长边部形成的一对长边区域”,表示只要厚膜部位于一对长边区域即可。例如,在支撑框为矩形状的框体的情况下,厚膜部可以位于周缘区域的整个区域,也可以位于一对长边区域以及周缘区域中除了一对长边区域以外的区域的一部分。

[0136] 本公开中,所谓“上述厚膜部至少位于在上述周缘区域中在上述第一边部延伸的第一延伸方向上沿上述第一边部形成的一对第一中央区域、以及在上述第二边部延伸的第

二延伸方向上沿上述第二边部形成的一对第二中央区域”，表示只要厚膜部位于一对第一中央区域和一对第二中央区域即可。例如，在支撑框为正方形形状的框体的情况下，厚膜部可以位于周缘区域的整个区域，也可以位于一对第一中央区域和一对第二中央区域、以及周缘区域中除了一对第一中央区域和一对第二中央区域以外的区域的一部分。

[0137] 本公开中，“上述长边部在上述开口部中的长度”是指与支撑框的开口部在延伸方向上的长度相同。

[0138] 本公开中，“上述第一边部在上述开口部中的长度”是指与支撑框的开口部在第一延伸方向上的长度相同。

[0139] 本公开中，“上述第二边部的上述开口部中的长度”是指与支撑框的开口部在第二延伸方向上的长度相同。

[0140] 本公开的防护膜组件由于为上述构成，因此能够抑制由防护膜组件的内外压力差引起的防护膜的破损。换言之，与防护膜的厚度均匀的防护膜组件相比，更能够抑制由防护膜组件的内外压力差引起的防护膜的破损。

[0141] 以往的防护膜组件多数情况是在支撑框与防护膜之间具有粘接剂层，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。

[0142] 但是，使用包含碳纳米管的膜（以下，也称为“CNT膜”。）的防护膜组件多数情况是呈支撑框与防护膜不经由粘接剂层而直接接触的结构。CNT膜与以往由多晶硅构成的膜相比更加柔软，从而容易产生由变形引起的应力集中。

[0143] 基于以上原因，使用CNT膜的防护膜组件中，防护膜破损这样的上述课题会变得更加显著。

[0144] 特别是，对于如以往那样设计成膜厚大致均匀的防护膜而言，为了提高防护膜的透过率，如果使防护膜的膜厚变薄，则上述课题会变得进一步显著。

[0145] 从上方观察在支撑框为矩形状的框体的情况下将对于防护膜的压差设为3Pa（在向防护膜被按压于支撑框侧的方向上施加压差）时的防护膜组件而得到的应力分布模拟结果示于图4。防护膜组件框的形状为矩形状（一对短边部（纵向）的长度：110mm，一对长边部（横向）的长度：143mm）。

[0146] 如图4所示可知，由防护膜组件的内外压力差产生的对于防护膜的应力在长边部延伸的延伸方向上、在支撑框的一对长边部的中央部附近最大。

[0147] 本公开的防护膜组件中，在支撑框为矩形状的框体的情况下，厚膜部位于一对长边区域。由此，本公开的防护膜组件能够抑制由防护膜组件的内外压力差引起的防护膜的破损。特别是，通过以从周缘区域向支撑框的方向横跨支撑框的边缘部的方式设置厚膜部，能够容易抑制在支撑框的边缘部的由向防护膜的应力集中所导致的防护膜的破损。

[0148] 通过实验可知，在支撑框为正方形形状的框体的情况下，由防护膜组件的内外压力差产生的对于防护膜的应力在支撑框的4边各自的中央部附近最大。

[0149] 本公开的防护膜组件中，在支撑框为正方形形状的框体的情况下，厚膜部位于一对第一中央区域和一对第二中央区域。由此，本公开的防护膜组件能够抑制由防护膜组件的内外压力差引起的防护膜的破损。特别是，通过以从周缘区域向支撑框的方向横跨支撑框的边缘部的方式设置厚膜部，能够容易抑制在支撑框的边缘部的由向防护膜的应力集中所导致的防护膜的破损。

[0150] EUV光的透过率利用光电二极管来测定。具体而言, EUV光的透过率由在设置有防护膜的状态下检测到的电流值相对于在未设置防护膜的状态下检测到的电流值的比例表示。

[0151] 关于作为满足(i)的防护膜组件的一例的第一实施方式和第二实施方式的防护膜组件, 将参照图5~图10以及图12在后文中描述。关于作为满足(ii)的防护膜组件的一例的第三实施方式, 将参照图13在后文中描述。

[0152] 本公开的防护膜组件中, 防护膜组件优选满足上述(i)。由此, 能够使曝光区域的膜厚变薄而提高曝光光的透过率, 同时抑制由防护膜组件的内外压力差引起的防护膜的破损。

[0153] 本公开的防护膜组件中, 防护膜组件优选满足上述(ii)。由此, 能够使曝光区域的膜厚变薄而提高曝光光的透过率, 同时抑制由防护膜组件的内外压力差引起的防护膜的破损。

[0154] 本公开的防护膜组件中, 上述厚膜部的膜厚没有特别限定, 优选为上述曝光用区域的膜厚的1.5倍以上100倍以下。由此, 能够更加抑制由防护膜组件的内外压力差引起的防护膜的破损, 并且制造成本优异。

[0155] 本公开的防护膜组件中, 防护膜优选包含碳纳米管。由此, 能够使防护膜成为机械强度优异的薄膜。因此, 能够提高防护膜的曝光光的透过率。

[0156] 本公开的防护膜组件中, 支撑框优选与防护膜接触。由此, 在防护膜与支撑框之间不存在粘接剂。释气一般包含来自水的气体以及来自粘着剂中所含的成分的气体。因此, 能够抑制释气的产生量。

[0157] 本公开的防护膜组件中, 上述防护膜具有不具备贯通孔的第一膜部以及在与上述曝光用区域对应的区域不具备膜部的第二膜部, 上述第一膜部具有包含碳纳米管的第一CNT层, 上述第二膜部具有包含碳纳米管的第二CNT层, 上述厚膜部中的上述第一CNT层和上述第二CNT层的总厚度优选为上述曝光用区域中的第一CNT层的厚度的1.5倍以上100倍以下。由此, 能够更加抑制由防护膜组件的内外压力差引起的防护膜的破损。

[0158] 本公开的防护膜组件中, 上述第二膜部优选层叠于上述第一膜部的与上述厚膜部对应的区域、且在上述第一膜部的与上述支撑框侧相反一侧的面上。由此, 即使在上述第二膜部的端部, 防护膜的一部分发生分离而产生碳纳米管的碎片, 也能够抑制碎片掉落于防护膜组件内的曝光原板上。

[0159] 本公开的曝光原版具备原版和安装于上述原版的本公开的防护膜组件。

[0160] 作为本公开的曝光原版的一例的第一实施方式~第三实施方式的曝光原版将在后文中描述。

[0161] 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。

[0162] 作为本公开的曝光装置的一例的第一实施方式~第三实施方式的曝光原版将在后文中描述。

[0163] 本公开的曝光装置中, 上述曝光光优选为EUV光。

[0164] 本公开的第一方式的防护膜组件的制造方法是制造本公开的防护膜组件的方法,

包括:准备上述支撑框的工序;准备上述防护膜的工序;以及将上述防护膜与上述支撑框连接的连接工序。由此,获得本公开的防护膜组件。

[0165] 作为本公开的第一方式的防护膜组件的制造方法的一例的第二制造方法、第四制造方法、第六制造方法将在后文中描述。

[0166] 在本公开的防护膜组件的制造方法中,优选上述防护膜具有碳纳米管,在准备上述防护膜的工序中,上述厚膜部通过喷涂法或喷墨法来形成。由此,能够降低制造成本、选择性地只增厚的膜部的区域,能够容易地量产防护膜组件。

[0167] 本公开的第二方式的防护膜组件的制造方法是制造本公开的防护膜组件的方法,包括:准备上述支撑框的工序;准备第一膜的工序;准备第二膜的工序;将上述第一膜的一个主面的一部分与上述支撑框连接的连接工序;以及在上述第一膜的另一个主面上层叠上述第二膜而形成上述防护膜的层叠工序。由此,获得本公开的防护膜组件。

[0168] 作为本公开的第二方式的防护膜组件的制造方法的一例的第一制造方法、第三制造方法、第五制造方法将在后文中描述。

[0169] 在本公开的防护膜组件的制造方法中,上述第一膜和上述第二膜各自优选包含碳纳米管。由此,所获得的防护膜的机械强度良好。

[0170] 在本公开的防护膜组件的制造方法中,上述防护膜优选包含将2片以上由碳纳米管构成的CNT膜层叠而成的层叠膜。由此,所获得的防护膜的机械强度更加良好。

[0171] 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,使其被上述原版反射的工序;以及通过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,从而将上述感应基板曝光成图案状的工序。由此,获得半导体装置。

[0172] 作为本公开的半导体装置的制造方法的一例的第一实施方式~第三实施方式的半导体装置的制造方法将在后文中描述。

[0173] (1) 第一实施方式

[0174] (1.1) 防护膜组件

[0175] 以下,一边参照图5~图9B一边对本公开的第一实施方式的防护膜组件10A进行说明。防护膜组件10A满足上述(i)。详细而言,防护膜组件10A中,支撑框12A为矩形体的框体,厚膜部TA位于周缘区域RA2的整个区域。图5是示出本公开的第一实施方式的防护膜组件10A的外观的俯视图。图6是图5的VI-VI线截面图。

[0176] 图中,对于相同或相应的部分赋予相同的附图标记,并不再重复说明。

[0177] 如图5和图6所示,防护膜组件10A具备防护膜11A和支撑框12A(参照图6)。支撑框12A具有开口部H12A(参照图6)。防护膜11A被支撑框12A支撑。防护膜11A与支撑框12A接触。

[0178] 本公开的第一实施方式中,如图5所示,在俯视时,支撑框12A的开口部H12A的轮廓为长方形。所谓“俯视”,是指在防护膜11A的厚度方向上,从防护膜11A的未配置有支撑框12A的一侧看向防护膜11A的配置有支撑框12A的一侧的情况。

[0179] 需说明的是,在俯视时,支撑框12A的开口部H12A的轮廓没有特别限定,可以为正方形。

[0180] 所谓“防护膜与支撑框接触”,表示防护膜不经由树脂粘接剂层而贴附于支撑框的构成,用于使防护膜与支撑框结合的层(例如,涂层等)可以介于防护膜与支撑框之间。

[0181] 涂层的材料没有限制,例如,可以为无机材料、金属系材料、半导体系材料,也可以包含Be、Ru、Ge、Pd、Si、Nb、Zr、Mo。

[0182] 以下,将在俯视时长方形的开口部H12A的轮廓中的一边延伸的方向规定为左右方向。将在俯视时与左右方向正交的方向规定为前后方向。将支撑框12A的厚度方向规定为上下方向。在上下方向上,将防护膜11A的配置有支撑框12A的一侧规定为下侧,将其相反侧规定为上侧。

[0183] 需说明的是,在图5~图7中,右侧对应于X轴正方向,左侧对应于X轴负方向,前侧对应于Y轴正方向,后侧对应于Y轴负方向,上侧对应于Z轴正方向,下侧对应于Z轴负方向。

[0184] (1.1.1) 防护膜

[0185] (1.1.1.1) 自支撑膜区域和被支撑区域

[0186] 如图5所示,防护膜11A在俯视时具有自支撑膜区域RA和被支撑区域RB。被支撑区域RB在俯视时围绕自支撑膜区域RA。自支撑膜区域RA与被支撑区域RB邻接。

[0187] 自支撑膜区域RA表示覆盖支撑框12A的开口部H12A的区域。详细而言,自支撑膜区域RA表示在俯视时与第一框线B1相比靠内侧的区域。所谓“第一框线B1”,表示在俯视时沿支撑框12A的开口部H12A的轮廓的线。关于第一框线B1的详细内容将在后文中参照图7来描述。如图6所示,支撑框12A具有用于支撑防护膜11A的支撑面S12。自支撑膜区域RA不与支撑框12A的支撑面S12对置。

[0188] 被支撑区域RB表示防护膜11A中未覆盖支撑框12A的开口部H12A的区域。详细而言,被支撑区域RB表示在俯视时第一框线B1的外侧的区域。被支撑区域RB包含第一框线B1(参照图5)。如图6所示,被支撑区域RB与支撑框12A的支撑面S12对置。

[0189] 自支撑膜区域RA的尺寸根据形成于原版的图案的尺寸等适当选择。自支撑膜区域RA的左右方向(X轴方向)的长度L1(参照图5)例如可以为130mm~160mm,优选为135mm~147mm,更优选为137mm~145mm。自支撑膜区域RA的上下方向(Z轴方向)的长度L2(参照图5)例如为100mm~125mm,优选为110mm~116mm,更优选为107mm~113mm。

[0190] 被支撑区域RB的左右方向(X轴方向)的长度L3(参照图5)大于自支撑膜区域RA的左右方向(X轴方向)的长度L1,只要是防护膜11A能够被支撑框12A支撑的长度即可。被支撑区域RB的左右方向(X轴方向)的长度L3例如为131mm~166mm,优选为136mm~153mm,更优选为138mm~152mm。被支撑区域RB的上下方向(Z轴方向)的长度L4(参照图5)大于自支撑膜区域RA的上下方向(Z轴方向)的长度L2,只要是防护膜11A能够被支撑框12A支撑的长度即可。

[0191] 如图5所示,自支撑膜区域RA在俯视时包含曝光用区域RA1和周缘区域RA2。周缘区域RA2围绕曝光用区域RA1。本公开的第一实施方式中,曝光用区域RA1与周缘区域RA2邻接。

[0192] 曝光用区域RA1表示在EUV曝光时使EUV光透过的区域。曝光用区域RA1表示与第二框线B2(参照图5)相比靠内侧的区域。关于第二框线B2,将在后文中参照图7来描述。所谓“使EUV光透过的区域”,表示为了将所期望的图案状曝光于后述的感应基板所需要的EUV光照射区。EUV光照射区表示自支撑膜区域RA中在EUV曝光前预先设计的区域。

[0193] 周缘区域RA2表示第二框线B2的外侧的区域。周缘区域RA2可以为在EUV曝光时不使EUV光透过的区域。周缘区域RA2包含第二框线B2。所谓“不使EUV光透过的区域”,表示自支撑膜区域RA中EUV光照射区之外的区域。不使EUV光透过的区域可以透过被后述的原版等散射的EUV光。

[0194] 参照图7,对第一框线B1和第二框线B2进行说明。图7是从本公开的第一实施方式的保护膜组件10A的保护膜11A上对开口部H12A的周缘的一部分进行拍摄而得到的显微镜图像的示意俯视图。详细而言,图7示出开口部H12A的周缘的左部的显微镜图像的示意俯视图。

[0195] 第一框线B1和第二框线B2通过下述方法来确定。

[0196] 首先,在俯视时,从保护膜组件10A的保护膜11A上拍摄长方形的开口部H12A的周缘的4边中的1边。如图7所示,对于所得的保护膜组件10A的显微镜图像,进行开口部H12A的周缘的轮廓线P的提取。

[0197] 在开口部H12A的轮廓线P清楚的情况下,通常,轮廓线P具有凹凸形状或直线形状。以与开口部H12A的轮廓线P中向开口部H12A侧最突出的部分(即凸部)相接的方式,描绘与前后方向(Y轴方向)平行的直线B11(以下,也称为“边缘部轮廓线B11”)。

[0198] 在保护膜组件10A的显微镜图像中,以与开口部H12A的轮廓线P中向与开口部H12A侧相反一侧最凹陷的部分(即凹部)相接的方式,描绘与边缘部轮廓线B11平行的线B12(以下,也称为“边缘部轮廓线B12”)。第一框线B1在俯视时与开口部H12A的轮廓同样为长方形。边缘部轮廓线B12构成第一框线B1的1边。

[0199] 在所得的边缘部轮廓线B11与边缘部轮廓线B12的左右方向(X轴方向)之间的位置,描绘直线B13(以下,也称为“平均边缘部轮廓线B13”)。平均边缘部轮廓线B13与边缘部轮廓线B11和边缘部轮廓线B12分别平行。

[0200] 在从平均边缘部轮廓线B13起朝向曝光用区域RA1的方向(右方向(X轴正方向))相离 $100\mu\text{m}$ 的位置描绘通过该位置的直线B21(以下,也称为“基准线B21”)。基准线B21与平均边缘部轮廓线B13平行。第二框线B2位于比基准线B21更靠曝光用区域RA1侧。换言之,第二框线B2与平均边缘部轮廓线B13在朝向曝光用区域RA1的方向上的距离大于 $100\mu\text{m}$ 。第二框线B2与基准线B21平行。第二框线B2在俯视时与开口部H12A的轮廓同样为长方形。

[0201] 通过这样的操作,确定第一框线B1和第二框线B2各自的1边。对于第一框线B1和第二框线B2的剩余的3边也同样地确定。

[0202] 通过以上操作,确定第一框线B1和第二框线B2。

[0203] 作为利用显微镜从保护膜11A上拍摄开口部H12A的周缘的一部分的方法,优选使用激光显微镜或光学显微镜。观察的倍率没有特别限定,优选为200倍~1000倍的范围。

[0204] 具体而言,使用基恩士株式会社制的形状解析激光显微镜(例如,VK系列的VK-100),物镜的倍率设为20倍,以与保护膜11A的接触面相对于入射光呈垂直的方式将支撑框12A配置于载物台上。

[0205] 观察部位包括处于支撑框12A的内侧(即,图5所示的保护膜组件10A的中央部侧)的边缘部。

[0206] 需说明的是,在保护膜组件10A的显微镜图像中,在开口部H12A的轮廓线P不清晰的情况下,显示支撑框12A的高度轮廓的图像,以支撑框12A的从保护膜接触面侧(最上部)起位于 $10\mu\text{m}$ 左右下方的部分的等高线作为轮廓线,求出上述边缘部轮廓线B11和边缘部轮廓线B12,将边缘部轮廓线B11与边缘部轮廓线B12的中心线定义为平均边缘部轮廓线B13。所谓支撑框12A的保护膜接触面侧(最上部),表示支撑面S12。

[0207] 需说明的是,自支撑膜区域RA可以包含中间区域。中间区域可以为在EUV曝光时不

使EUV光透过的区域。中间区域在俯视时位于曝光用区域RA1与周缘区域RA2之间。详细而言,中间区域围绕曝光用区域RA1。中间区域被周缘区域RA2围绕。中间区域与曝光用区域RA1和周缘区域RA2分别邻接。中间区域的构成可以与曝光用区域RA1的构成相同,也可以与周缘区域RA2的构成相同。

[0208] 曝光用区域RA1的左右方向(X轴方向)的长度L5(参照图5)优选为133mm~145mm,更优选为135mm~143mm。曝光用区域RA1的前后方向(Y轴方向)的长度L6(参照图5)优选为105mm~115mm,更优选为106mm~113mm。

[0209] (1.1.1.2) 防护膜的膜厚

[0210] 防护膜11A的周缘区域RA2的膜厚大于曝光用区域RA1的膜厚。也即,厚膜部TA位于防护膜11A的周缘区域RA2的整个区域。因此,周缘区域RA2的机械强度高于曝光用区域RA1的机械强度。其结果是,对于防护膜11A而言,与周缘区域RA2的膜厚与曝光用区域RA1的膜厚相同的构成相比,更能够抑制由防护膜组件10A的内外压力差引起的防护膜11A的破损。通过以从周缘区域RA2向被支撑区域RB的方向横跨第一框线B1的方式设置厚膜部TA,从而能够抑制在防护膜组件框12A的边缘部的因向防护膜11A的应力集中所导致的防护膜破损。

[0211] 周缘区域RA2的膜厚(即,厚膜部TA的膜厚)相对于曝光用区域RA1的膜厚之比优选为1.5倍以上100倍以下。由此,能够使防护膜11A的曝光用区域RA1的膜厚变薄而提高曝光光的透过率,同时更加抑制由防护膜组件10A的内外压力差引起的防护膜11A的破损,并且制造成本优异。

[0212] 从进一步抑制由防护膜组件10A的内外压力差引起的防护膜11A的破损的观点出发,周缘区域RA2的膜厚相对于曝光用区域RA1的膜厚之比的下限更优选为1.9倍以上,进一步优选为5倍以上,特别优选为10倍以上。

[0213] 从制造成本的观点出发,周缘区域RA2的膜厚相对于曝光用区域RA1的膜厚之比的上限优选为70倍以下,更优选为50倍以下。

[0214] 曝光用区域RA1的膜厚只要根据防护膜11A的材质等适当选择即可,优选为2nm以上40nm以下。由此,能够抑制由防护膜11A的损伤导致的劣化,并且能够提高EUV光的透过率。

[0215] 从更加抑制由防护膜11A的损伤导致的劣化的观点出发,曝光用区域RA1的膜厚的下限更优选为6nm以上,进一步优选为8nm以上,特别优选为10nm以上。

[0216] 从更加提高EUV光的透过率等观点出发,曝光用区域RA1的膜厚的上限更优选为30nm以下,进一步优选为20nm以下,特别优选为10nm以下。曝光用区域RA1的膜厚越薄,则本公开的第一实施方式的课题越显著。

[0217] 周缘区域RA2的膜厚(即,厚膜部TA的膜厚)只要根据曝光用区域RA1的膜厚等适当选择即可,优选为5nm以上500nm以下。由此,能够降低制造成本,并且能够抑制防护膜11A的破损。

[0218] 从更加降低制造成本的观点出发,周缘区域RA2的膜厚的上限更优选为100nm以下,进一步优选为50nm以下。

[0219] 从更加抑制防护膜11A的破损的观点出发,周缘区域RA2的膜厚的下限更优选为10nm以上,进一步优选为20nm以上。

[0220] 被支撑区域RB的膜厚没有特别限定,可以与周缘区域RA2的膜厚相同,也可以不

同。其中,从容易制造等观点出发,被支撑区域RB的膜厚更优选与周缘区域RA2的膜厚相同。

[0221] (1.1.1.2.1) 膜厚的测定方法

[0222] 参照图8A~图9B,对于曝光用区域RA1的膜厚和周缘区域RA2的膜厚(即,厚膜部TA的膜厚)的各自的测定方法进行说明。图8A和图8B是用于说明将本公开的第一实施方式的防护膜11A的自支撑膜区域RA转印于硅基板20上的方法的说明图。图9A是转印有与本公开的第一实施方式的防护膜11A的自支撑膜区域对应的部位11X的硅基板的俯视图。图9B是图9A的IXB-IXB线截面图。

[0223] 曝光用区域RA1的膜厚和周缘区域RA2的膜厚各自可通过仅将防护膜11A中与自支撑膜区域RA对应的部位11X(以下,也称为“自支撑膜部11X”)转印于硅基板20,使用膜厚度测定装置测定自支撑膜部11X的特定部位的膜厚来获得。

[0224] 具体而言,首先,如图8A所示,将溶剂滴加于硅基板20,在硅基板20上形成溶剂层21。接着,使防护膜组件10A的防护膜11A与硅基板20对置,使防护膜组件10A载置于硅基板20上。在硅基板20与防护膜11A之间介有溶剂层21。

[0225] 硅基板20只要比防护膜11A的自支撑膜区域的尺寸大即可,优选使用4英寸以上的尺寸的硅晶片。

[0226] 作为溶剂,可举出水、有机溶剂等。

[0227] 接着,通过使溶剂层21干燥,从而使防护膜11A与硅基板20无间隙地密合。接着,将硅基板20固定并将防护膜组件10A的支撑框12A提起,则如图8B所示,防护膜11A中与自支撑膜区域RA对应的部位11X与防护膜11A分离,留在硅基板20上。也即,自支撑膜部11X被转印于硅基板20。在俯视时,自支撑膜部11X的轮廓沿着支撑框12A的开口部H12A的轮廓。防护膜11A中与被支撑区域RB对应的部位11Y会继续附着于支撑框12A。

[0228] 接着,作为膜厚度测定装置,使用显微分光膜厚度计(例如,大塚电子株式会社制的OPTM,型式:A-1),测定转印于硅基板20的自支撑膜部11X的特定的测定部位的膜厚。

[0229] 作为透镜,使用例如反射型的10倍透镜,作为用于调节测定点的直径的装置,使用直径200 μm 的光圈(测定点的直径:20 μm)。

[0230] 作为反射强度测定的对照,使用铝基板。

[0231] (1.1.1.2.2) 测定点

[0232] 本公开的第一实施方式中,将自支撑膜部11X的测定点MP1的膜厚的测定值设为曝光用区域RA1的膜厚。如图9A所示,测定点MP1表示从自支撑膜部11X的边缘P11X起朝向曝光用区域RA1相离5mm的位置。

[0233] 本公开的第一实施方式中,将自支撑膜部11X的测定点MP2的膜厚的测定值设为周缘区域RA2的膜厚。如图9A所示,测定点MP2为自支撑膜部11X的边缘P11X和从自支撑膜部11X的边缘P11X起朝向曝光用区域RA1相离100 μm 的位置。

[0234] (1.1.1.2.3) 换算成膜厚度(光学厚度)的方法

[0235] 对于各测定点,以波长间隔1nm~2nm的范围,取得波长200nm~600nm的范围内的反射率光谱。

[0236] 然后,在防护膜11A为包含碳纳米管的膜(以下,也称为“CNT膜”)的情况下,使用空气层/CNT膜的层/硅基板的3层模型,利用最小二乘法对波长范围225~500nm的反射率光谱进行解析,由此能够算出各测定点的膜厚度。

[0237] 防护膜11A的层的光学常数可以使用与防护膜11A的材料相应的光学常数。在防护膜11A由石墨构成的情况下,可以使用石墨的光学常数,在防护膜11A由CNT膜构成的情况下,可以使用表1所示的光学常数(折射率:n、消光系数:k)值。

[0238] [表1]

[nm]	n	k
225	1.20	0.61
248	1.34	0.75
276	1.52	0.76
310	1.64	0.72
354	1.71	0.68
413	1.75	0.68
496	1.81	0.70

[0240] 需说明的是,根据CNT的种类,CNT膜的光学常数有时与表1所示的光学常数不同。在CNT膜的光学常数与表1所示的光学常数不同的情况下,CNT膜的膜厚度的测定方法可以为使用接触式膜厚度计的测定方法(以下,简称为“接触式测定方法”)。作为接触式膜厚度计,可以使用触针厚度测量装置(DEKTAK)等。

[0241] (1.1.1.2.4) 接触式测定方法

[0242] 在防护膜11A的膜厚度的测定方法为接触式测定方法的情况下,可以如下测定防护膜11A的膜厚度。

[0243] 与上述[曝光用区域的膜厚和周缘区域的膜厚的测定方法]同样地将防护膜11A转印于硅基板20上。

[0244] 在从自支撑膜部11X的边缘P11X起朝向曝光用区域RA1相离5mm的位置(曝光用区域RA1内的位置),将自支撑膜部11X的一部分去除。由此,使硅基板20的表面露出。利用接触式膜厚度计测定基板表面高度和第一膜表面高度。“基板表面高度”表示仅硅基板20的厚度。“第一膜表面高度”表示硅基板20与自支撑膜部11X的曝光用区域RA1的总厚度。由基板表面高度与第一膜表面高度的差值获得自支撑膜部11X在曝光用区域RA1的膜厚度,也即防护膜11A在曝光用区域RA1的膜厚度。

[0245] 在自支撑膜部11X的边缘P11X和从自支撑膜部11X的边缘P11X起朝向曝光用区域RA1相离100 μ m的位置(周缘区域RA2内的位置),将自支撑膜部11X的一部分去除。由此,使硅基板20的表面露出。利用接触式膜厚度计测定基板表面高度与第二膜表面高度。“第二膜表面高度”表示硅基板20与自支撑膜部11X的周缘区域RA2的总厚度。由基板表面高度与第二膜表面高度的差值获得自支撑膜部11X在周缘区域RA2的膜厚度,也即防护膜11A在周缘区域RA2的膜厚度。

[0246] 需说明的是,在CNT膜的光学常数为表1所示的光学常数,且自支撑膜区域RA的膜厚为50nm以下的情况下,防护膜11A(CNT膜)的膜厚度的测定方法可以为接触式测定方法。特别是,在防护膜11A(CNT膜)的自支撑膜区域RA的膜厚为100nm以上的情况下,如果使用显微分光膜厚度计作为膜厚度测定装置,则测定误差可能变大。因此,在防护膜11A(CNT膜)的自支撑膜区域RA的膜厚为100nm以上的情况下,优选为接触式测定方法。

[0247] 在防护膜11A不是CNT膜的情况下,防护膜11A的膜厚度的测定方法可以为接触式

测定方法。

[0248] (1.1.1.3) 防护膜的结构

[0249] 防护膜11A的结构没有特别限定,可以为单层结构体,也可以为层叠结构体。其中,从容易制造防护膜11A等观点出发,防护膜11A的结构优选为层叠结构体。层叠结构体为例如第一膜部(以下,也称为“未加工膜”)和第二膜部(以下,也称为“第一经加工膜”)的层叠体。未加工膜为不具备贯通孔的平坦的膜。第一经加工膜为具备贯通孔的平坦的膜。贯通孔贯通与曝光用区域对应的区域。第一经加工膜的贯通孔的周缘与第二框线B2对应。也即,第一经加工膜在与曝光用区域RA1对应的区域不具备膜部。未加工膜和第一经加工膜各自可以为单层膜,也可以为多个单层膜层叠而成的层叠膜。多个单层膜各自的材质可以相同,也可以不同。

[0250] 第一经加工膜可以为防护膜11A的支撑框12A侧,也可以为防护膜11A的与支撑框12A侧相反一侧。其中,从防止异物从第一经加工膜的贯通孔的内周壁侵入至开口部H12A等观点出发,第一经加工膜优选层叠于未加工膜的支撑框12A侧的面上。也即,第一经加工膜优选为防护膜11A的与支撑框12A侧相反一侧。换言之,优选从下方向(Z轴负方向)朝向上方向(Z轴正方向),依次配置有支撑框12A、未加工膜以及第一经加工膜。从第一经加工膜的贯通孔的内周壁侵入的异物包含第一经加工膜的纤维屑。

[0251] (1.1.1.4) 防护膜的材质

[0252] 防护膜11A的材质没有特别限定,可举出碳系材料、SiN、多晶硅等。碳系材料包含碳纳米管。

[0253] 在防护膜11A为层叠结构体的情况下,未加工膜的材质与第一经加工膜的材质可以相同,也可以不同。

[0254] 本公开的第一实施方式中,防护膜11A与支撑框12A直接接触,但防护膜11A可以经由膜用粘接剂层而被支撑框12A支撑。在防护膜11A经由膜用粘接剂层而被支撑框12A支撑的情况下,防护膜11A可以由未加工膜和粘接剂膜构成。粘接剂膜由从未加工膜渗出的构成膜用粘接剂层的粘接剂形成。粘接剂层形成于未加工膜上的与周缘区域RA2对应的区域。构成膜用粘接剂层的粘接剂可举出与作为构成后述的原版用粘接剂层的粘接剂而例示的粘接剂同样的粘接剂。

[0255] 其中,防护膜11A的材质优选包含碳纳米管。通过防护膜11A为CNT膜,从而能够获得良好的机械强度。

[0256] (1.1.1.4.1) CNT膜

[0257] CNT中的管径例如可以为0.8nm以上400nm以下。

[0258] 从抑制防护膜11A的破损的观点出发,管径优选为2nm以上,更优选为4nm以上,进一步优选为8nm以上,非常优选为10nm以上,特别优选为20nm以上。

[0259] 从提高光透过率的观点出发,管径优选为100nm以下,更优选为80nm以下,进一步优选为60nm以下,特别优选为40nm以下。

[0260] 关于CNT中的管径,在防护膜11A中,以单纤维的形式存在时是指单纤维的直径,以CNT束(即管束)的形式存在时是指管束的直径。

[0261] 作为CNT,没有特别限制,可以为单壁CNT或多壁CNT。

[0262] 在CNT为单壁CNT的情况下,上述单壁CNT中的管束的粗细例如可以为4nm以上

400nm以下。

[0263] 从抑制防护膜11A的破损的观点出发,管束的粗细优选为10nm以上,更优选为20nm以上,进一步优选为40nm以上,特别优选为50nm以上。

[0264] 从提高光透过率的观点出发,管束的粗细优选为100nm以下,更优选为80nm以下,进一步优选为60nm以下,特别优选为40nm以下。

[0265] 在CNT为多壁CNT的情况下,上述多壁CNT的单纤维的粗细例如可以为4nm以上400nm以下。

[0266] 从抑制防护膜11A的破损的观点出发,管束的粗细优选为10nm以上,更优选为20nm以上,进一步优选为40nm以上,特别优选为50nm以上。

[0267] 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100nm以下,更优选为80nm以下,进一步优选为60nm以下,特别优选为40nm以下。

[0268] 防护膜11A中,优选CNT形成无纺布形状。

[0269] 防护膜11A所含的CNT的形状通常为纤维形状,因此能够以防护膜11A整体形成无纺布形状。

[0270] 通过防护膜11A所含的CNT形成无纺布形状,从而能够确保防护膜11A的透气性。

[0271] 例如,在利用具备防护膜组件10A的曝光装置且使用EUV光进行曝光的情况下,要求在真空或减压条件下对防护膜组件10A照射EUV光。

[0272] 如图6所示,防护膜组件10A具有透气孔121。透气孔121形成于支撑框12A。从透气孔121去除防护膜组件10A内部的空气,由此创造出真空或减压环境。但是,存在在支撑框12A上形成透气孔121耗费工夫的课题。

[0273] 防护膜11A中,通过CNT形成无纺布形状,从而能够因无纺布形状而确保透气性,能够容易地创造出真空或减压环境。

[0274] (1.1.1.4.2) 抗氧化层

[0275] 防护膜11A上可以层叠有其他层。

[0276] 可以在防护膜11A的至少一面侧层叠有抗氧化层。

[0277] 通过防护膜组件10A进一步包含抗氧化层,从而在光照射或防护膜组件保管时,能够抑制防护膜11A的氧化。

[0278] 抗氧化层的材质只要是对EUV光稳定的材料就没有特别限制。例如,抗氧化层的材质可以为 SiO_x ($x \leq 2$)、 Si_xN_y (x/y 为 $0.7 \sim 1.5$)、 SiON 、 Y_2O_3 、 YN 、 Mo 、 Ru 、 Rb 、 Sr 、 Y 、 Zr 、 Nb 或 Rh 。

[0279] 为了不阻碍EUV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。通过抗氧化层的厚度设为1nm~10nm左右,从而能够抑制EUV光被抗氧化层吸收,抑制防护膜11A的EUV光透过率的降低。

[0280] 抗氧化层的厚度相对于防护膜11A的厚度的比例优选处于0.03~1.0的范围。如果抗氧化层的厚度相对于防护膜11A的厚度的比例为上述数值范围,则能够抑制光被抗氧化层吸收,抑制透过率的降低。

[0281] 如果将抗氧化层层叠于防护膜11A,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11A的界面产生光的反射,透过率降低。在这些层界面处的光的反射率可以根据防护膜11A和抗氧化层的厚度、以及构成防护膜11A和抗氧化层的元素种类来算出。而且,可以通过与防反射膜的原理同样地使膜的厚度最佳化来降低反射

率。

[0282] 抗氧化层的厚度优选在抑制由吸收导致的光透过率降低以及由反射导致的光透过率降低且具有抗氧化性能的范围设置为最佳的厚度。

[0283] 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产生来自膜厚度的不均匀性或表面粗糙度的透过率的不均匀性、光散射所导致的障碍等,则抗氧化层可以为连续层和海岛状的任一种,膜厚度可以不均匀,也可以有表面粗糙度。

[0284] 将防护膜11A和抗氧化层合并后的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偏光法等方法来测定。将防护膜11A和抗氧化层合并后的膜的平均密度优选为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3 \sim 5.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围。密度可以通过X射线反射法等方法来测定。

[0285] 自支撑膜区域RA的尺寸为 $143\text{mm} \times 111\text{mm}$ 时可承受的压差例如为10Pa以上,优选为20Pa以上,进一步优选为30Pa以上,更优选为50Pa以上。

[0286] 自支撑膜区域RA的尺寸为 $143\text{mm} \times 111\text{mm}$ 时可承受的压差的测定方法与实施例中记载的“基于鼓膜试验进行的破坏评价”同样。

[0287] 在防护膜11A包含CNT膜且在CNT膜上层叠有其他层的情况下,CNT膜的膜厚优选大于其他层的膜厚。

[0288] 在防护膜11A包含CNT膜且在CNT膜上层叠有其他层的情况下,优选构成防护膜11A的层中最外侧的层为其他层。

[0289] 在防护膜11A包含CNT膜且在CNT膜上层叠有其他层的情况下,作为其他方式,相对于包含其他层在内的防护膜11A的整体膜厚,CNT膜的膜厚优选为50%以上,进一步优选为70%以上。

[0290] (1.1.1.5) 防护膜的物性

[0291] 在使用例如EUV作为曝光时的光的情况下,EUV的能量经由各种弛豫过程而转变成热。因此,防护膜11A优选具备散热性和耐热性。

[0292] 防护膜11A通过包含CNT,从而能够兼具散热性和耐热性,在EUV光刻中,防护膜11A发生破损的担忧少。

[0293] 因此,以往由单晶硅构成的防护膜11A存在散热性低而在EUV光照射中容易受到热损伤而变形或破损这样的问题,而通过使用防护膜11A,能够可靠地保护原版。

[0294] 关于包含CNT的防护膜11A兼具散热性和耐热性的理由等详细情况,如日本再表2015/178250号公报中所记载。

[0295] (1.1.2) 支撑框

[0296] 如图5所示,支撑框12A支撑防护膜11A。

[0297] 支撑框12A为筒状物。支撑框12A在俯视时为由一对长边部122和一对短边部123形成的矩形状(即,长方形状)的框体。支撑框12A具有开口部H12A。开口部H12A为EUV曝光用贯通孔。EUV曝光时,透过防护膜11A的曝光用区域RA1的EUV光通过开口部H12A内而到达原版。

[0298] 开口部H12A的尺寸在俯视时与第一框线B1的尺寸大致相同。

[0299] 支撑框12A的上下方向(Z轴方向)的长度L7(参照图6)例如为约2mm。

[0300] 如图6所示,支撑框12A具有用于使被防护膜组件10A和原版(未图示)包围的空间与EUV曝光装置内的气压一致的透气孔121。需说明的是,支撑框12A也可以不具有透气孔

121。在支撑框12A不具有透气孔121的情况下,只要防护膜11A为无纺布形状,则由于膜自身具有透气性,从而也能够创造出真空环境以及减压环境。

[0301] 利用EUV光进行的曝光在真空环境(减压环境)下进行。因此,在减压为真空时,防护膜11A有时因防护膜组件的内外压力差而伸缩。此时,防护膜11A可能发生破损。在透气孔121中优选设置过滤器,以防止异物进入到被防护膜组件10A和原版包围的区域。

[0302] 作为过滤器,可举出超低渗透空气(Ultra Low Penetration Air,ULPA)过滤器、金属网等。支撑框12A也可以在不影响曝光的范围内进行着色,以便容易进行检查。

[0303] 支撑框12A的材质、形状等只要是能够支撑防护膜11A的框就没有特别限制。

[0304] 作为支撑框12A的材质,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。

[0305] 其中,从含水量不多而抑制释气产生量的观点出发,支撑框12A的材质优选含有铝、钛、不锈钢、硅或玻璃,更优选含有铝、钛或硅。

[0306] 支撑框12A可以具备支撑防护膜11A的第一支撑框和与第一支撑框连接的第二支撑框。

[0307] 在支撑框12A具备第一支撑框和第二支撑框的情况下,第一支撑框和第二支撑框可以经由支撑框用粘接剂层来粘接。构成支撑框用粘接剂层的粘接剂可举出与作为构成后述的原版用粘接剂层13的粘接剂而例示的粘接剂同样的粘接剂。

[0308] 例如,在本公开中,具备具有将第一支撑框与第二支撑框连接的构成的支撑框的防护膜组件10A可以通过制造支撑防护膜11A的第一支撑框的人以及将第一支撑框与第二支撑框连接的人的多人协作来制造。

[0309] 防护膜组件10A也包括与第二支撑框连接之前的阶段的具备防护膜11A和第一支撑框的构成。

[0310] 将防护膜11A固定于支撑框的顺序、方法没有特别限制。也可以将蚀刻后的基板用作支撑框12A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11A,然后,可以在与防护膜11A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10A。

[0311] 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。

[0312] (1.1.3) 粘接剂层

[0313] 如图6所示,本公开的第一实施方式的防护膜组件10A具备原版用粘接剂层13。原版用粘接剂层13含有粘接剂。

[0314] 需说明的是,防护膜组件10A可以不具备原版用粘接剂层13。

[0315] (1.1.3.1) 粘接剂

[0316] 作为原版用粘接剂层13所含有的粘接剂,没有特别限制。

[0317] 例如,粘接剂可举出丙烯酸系树脂粘接剂、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。

[0318] 上述中,从涂布加工容易性、固化加工处理的容易性的观点出发,粘接剂优选为

选自自由有机硅树脂粘接剂、丙烯酸系树脂粘接剂、氢化苯乙烯系粘接剂和环氧树脂粘接剂组成的组中的至少一种。

[0319] 本公开中,粘接剂是不仅包括粘接剂而且还包括粘着剂的概念。

[0320] 在沿着防护膜组件10A的整周涂布粘接剂的情况下,原版用粘接剂层13的厚度可以为 $1\mu\text{m}$ 以上、 1mm 以下,优选为 $5\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$,进一步优选为 $10\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 。

[0321] (1.1.4) 防护膜组件的用途

[0322] 防护膜组件10A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管原版时、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,能够直接进行保管等。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。

[0323] 防护膜组件10A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。

[0324] 上述中,防护膜11A适合用于利用EUV光的曝光。

[0325] 本公开中,“EUV(Extreme Ultra Violet:极紫外)光”是指波长为 1nm 以上 30nm 以下的光。EUV光的波长优选为 5nm 以上 13.5nm 以下。

[0326] 本公开中,也将EUV光以及波长比EUV光更短的光统称为“EUV光”。

[0327] (1.1.5) 变形例

[0328] 作为防护膜组件10A的变形例,形成防护膜组件10A的防护膜11A可以在膜的两面层叠有抗氧化层。

[0329] 如果在防护膜11A上层叠抗氧化层,则在EUV光照射或防护膜组件保管时,可抑制防护膜11A的氧化。需说明的是,抗氧化层也可以仅层叠于防护膜11A的一面侧。

[0330] 如图10所示,防护膜11A可以具有第一膜部11A1和第二膜部11A2。第一膜部11A1不具备贯通孔。第二膜部11A2在与曝光用区域RA1对应的区域不具备膜部。第二膜部11A2层叠于第一膜部11A1的与厚膜部TA对应的区域(即,周缘区域RA2)、且在第一膜部11A1的与支撑框12A侧相反一侧的面上。

[0331] 第一膜部11A1具有包含碳纳米管的第一CNT层1111和涂覆层1112。涂覆层1112形成于第一CNT层1111的两个主面上。

[0332] 第二膜部11A2具有包含碳纳米管的第二CNT层1113和涂覆层1114。涂覆层1114形成于第二CNT层1113的两个主面上。

[0333] 厚膜部TA(即,周缘区域RA2)中的第一CNT层1111和第二CNT层1113的总厚度为曝光用区域RA1中的第一CNT层1111的厚度的1.5倍以上100倍以下。由此,能够使防护膜11A的曝光用区域RA1的膜厚变薄而提高曝光光的透过率,同时更加抑制由防护膜组件10A的内外压力差引起的防护膜11A的破损。

[0334] 作为涂覆层1112和涂覆层1114各自的材质,可举出B、 B_4C 、ZrN、Mo、Ru、SiC、TiN、a-C等。

[0335] (1.2) 曝光原版

[0336] 本公开的第一实施方式的曝光原版具备原版和安装于原版的防护膜组件10A。

[0337] 本公开的第一实施方式的曝光原版具备防护膜组件10A,因而起到与防护膜组件

10A同样的效果。

[0338] 本公开的第一实施方式中,将原版安装于防护膜组件10A的方法(以下,也称为“安装方法”)是,经由位于支撑框12A的一个端面的原版用粘接剂层13将原版与支撑框12A固定。

[0339] 安装方法不限于经由原版用粘接剂层13来将原版与支撑框12A固定的方法。安装方法例如可以将原版直接粘贴于支撑框12A,也可以利用机械地固定的方法、磁铁等的引力将原版与支撑框12A固定。

[0340] 原版具有支撑基板、反射层和吸收体层。反射层层叠于该支撑基板上。吸收体形成于反射层上。该情况下,在原版的设有反射层和吸收体层的一侧安装防护膜组件10A。

[0341] 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。反射层可以为钼(Mo)与硅(Si)的多层膜。吸收体层可以为铬(Cr)、氮化钽等EUV光等的吸收性高的材料。

[0342] (1.3) 曝光装置

[0343] 本公开的第一实施方式的曝光装置具备光源、本公开的第一实施方式的曝光原版以及光学系统。光源发出曝光光。光学系统将光源发出的曝光光引导至曝光原版。曝光原版以由光源发出的曝光光透过防护膜11A而照射至原版的方式配置。

[0344] 因此,本公开的第一实施方式的曝光装置起到与本公开的第一实施方式的曝光原版同样的效果。

[0345] 本公开的第一实施方式的曝光装置具备发出曝光光的光源、本公开的第一实施方式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。

[0346] 根据该方式,能够利用EUV光等形成微细化了的图案(例如线宽32nm以下),除此之外,在使用异物所致的析像不良容易成为问题的EUV光的情况下,也能够进行异物所致的析像不良得以减少的图案曝光。

[0347] 本公开的第一实施方式的曝光光优选为EUV光。

[0348] (1.4) 防护膜组件的制造方法

[0349] 以下,对本公开的第一实施方式的防护膜组件的制造方法进行说明。

[0350] 作为本公开的第一实施方式的防护膜组件的制造方法,可举出第一制造方法以及第二制造方法。

[0351] 以下,对第一制造方法以及第二制造方法依次进行说明。

[0352] (1.4.1) 第一制造方法

[0353] 本公开的第一制造方法是制造防护膜组件10A的方法,包括:

[0354] 准备支撑框12A的工序(以下,也称为“第一支撑框准备工序”);

[0355] 准备第一膜的工序(以下,也称为“第一膜准备工序”);

[0356] 准备第二膜的工序(以下,也称为“第二膜准备工序”);

[0357] 将第一膜的一个主面的一部分与支撑框12A连接的第一连接工序;以及

[0358] 在第一膜的另一个主面中的至少与周缘区域RA2(即,厚膜部TA)对应的区域层叠第二膜而形成防护膜11A的层叠工序。

[0359] 第一膜和第二膜中的一者具有贯通与曝光用区域RA1对应的区域的贯通孔(以下,

简称为“贯通孔”)。

[0360] 第一制造方法中,由于第一膜和第二膜中的一者具备贯通孔,因而可获得周缘区域RA2(即,厚膜部TA)的膜厚大于曝光用区域RA1的膜厚的防护膜组件10A。也即,根据第一制造方法,可获得能够抑制由防护膜组件10A的内外压力差引起的防护膜11A的破损的防护膜组件10A。

[0361] 层叠工序以及第一连接工序在实施第一支撑框准备工序、第一膜准备工序以及第二膜准备工序之后实施。第一支撑框准备工序、第一膜准备工序以及第二膜准备工序的实施顺序没有特别限定。层叠工序以及第一连接工序各自的实施顺序没有特别限定。

[0362] 第二膜优选具备贯通孔。由此,获得依次配置有支撑框12A、不具备贯通孔的第一膜以及具备贯通孔的第二膜而成的防护膜组件10A。因此,能够防止由贯通孔带来的异物侵入至开口部H12A的情况。由贯通孔带来的异物包含防护膜11A的纤维屑。

[0363] 以下,对于第二膜具备贯通孔、且依次实施第一连接工序以及层叠工序的情况进行说明。

[0364] (1.4.1.1) 第一膜准备工序

[0365] 在第一膜准备工序中,准备第一膜。

[0366] 准备第一膜的方法没有特别限定,例如,可以在基板上成膜第一膜。

[0367] 第一膜可以包含CNT。以下,对第一膜包含CNT的情况进行说明。

[0368] 第一膜准备工序可以具有准备CNT的工序(以下,也称为“CNT准备工序”)、以及将CNT成膜为片状而制造第一膜的工序(以下,也称为“CNT膜制造工序”)。CNT准备工序以及CNT膜制造工序依次实施。

[0369] CNT准备工序中,准备CNT。

[0370] CNT可以获取市售品,也可以通过制造来获取。

[0371] 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:化学气相沉积法)法,在化学气相沉积用基材上形成的CNT。

[0372] CVD法包括等离子体CVD法、低压CVD或热CVD法。

[0373] 此时,作为氧化剂,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。

[0374] 也可以通过将金属催化剂配置或图案化于化学气相沉积用基材上来合成CNT。

[0375] 所得的CNT可以为单层也可以为多层,也可以是在与化学气相沉积用基材面垂直的方向上竖立设置的CNT。

[0376] 例如,可以参照国际公开2006/011655号等来制造CNT。

[0377] 作为这样的CNT的市售品,例如,可举出日本瑞翁株式会社销售的超速成长(Super growth)制法的CNT。

[0378] 作为CNT(也可以为CNT堆积(bulk)结构体),优选使用通过改良直喷热解合成法(Enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis)(以下,也称为“e-DIPS法”)制造的CNT。

[0379] 直喷热解合成法(Direct Injection Pyrolytic Synthesis)(以下,也称为“DIPS法”)为气相流动法。详细而言,在DIPS法中,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形成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。

[0380] e-DIPS法是对DIPS法进行改良得到的气相流动法。详细而言,所谓“e-DIPS法”,是着眼于催化剂中使用的二茂铁在反应炉内的上游下游侧粒径不同这样的粒子形成过程,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,是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。

[0381] 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。

[0382] 作为这样的CNT的市售品,例如,可举出株式会社名城纳米碳制的商品名“MEIJOeDIPS”。

[0383] CNT膜制造工序中,将CNT成膜为片状而制造第一膜。

[0384] 通过CVD法和e-DIPS法等得到的CNT(或CNT堆积结构体)可以以分散在溶剂中的状态来使用。

[0385] 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。

[0386] 本公开的第一实施方式中,通过将分散液中使用的溶剂去除,从而获得CNT与基板的表面大致平行的膜。

[0387] 涂布方法没有特别限定,例如,可以使用旋涂、浸涂、棒涂、喷涂、电喷涂布等。

[0388] 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从化学气相沉积用基材剥离时,CNT中几乎不含金属催化剂,因此没有影响。

[0389] 作为基板,可以使用无机材料。

[0390] 例如,作为基板,可以使用硅(Si)。需说明的是,基板并非限定于硅(Si),也可以为锗(Ge)、硅锗(SiGe)、碳化硅(SiC)、砷化镓(GaAs)等半导体材料,还可以为石英玻璃基板(二氧化硅(SiO₂))、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(ZrO₂)基板、氧化铝(Al₂O₃)等。

[0391] 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第一膜接近的硅、蓝宝石、碳化硅中的至少任一种。

[0392] 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。

[0393] 基板的形状没有特别限定,可以为圆形,也可以为矩形。

[0394] 基板的厚度没有特别限定,为100μm以上1000μm以下,从操作上的观点出发,优选为200μm以上1000μm以下。

[0395] 可以使用将使CNT分散而成的分散液滴加在滤纸上并将溶剂去除,从而在滤纸上形成CNT膜的方法。

[0396] (1.4.1.2) 第二膜准备工序

[0397] 在第二膜准备工序中,准备第二膜。

[0398] 准备第二膜的方法没有特别限定,例如,可以在基板上成膜第二膜。

[0399] 第二膜可以包含CNT。在第二膜包含CNT的情况下,第二膜准备工序可以与第一膜准备工序同样。

[0400] 第二膜准备工序具有在第二膜形成贯通孔的工序。

[0401] 作为在第二膜形成贯通孔的方法,没有特别限定,例如,可举出机械地擦拭第一膜的方法、化学蚀刻方法、利用激光光的烧蚀法、在形成第一膜的基板上施加掩模并在成膜过程中形成贯通孔的方法、以形成贯通孔的方式通过喷涂法或喷墨法来形成膜的方法等。

[0402] 第一膜和第二膜各自优选包含CNT,更优选由CNT构成。通过第一膜和第二膜各自由CNT构成,从而能够使所得的防护膜11A成为机械强度优异的薄膜,能够提高防护膜的曝光光的透过率。

[0403] (1.4.1.3) 第一支撑框准备工序

[0404] 在第一支撑框准备工序中,准备支撑框12A。所准备的支撑框12A具有开口部H12A。

[0405] 准备支撑框12A的方法只要是公知的方法即可。

[0406] (1.4.1.4) 第一连接工序

[0407] 第一连接工序中,将第一膜的一个主面的一部分与支撑框12A连接。详细而言,第一连接工序中,以覆盖具有开口部H12A的支撑框12A的开口部H12A的方式,将第一膜与支撑框12A连接。

[0408] 第一连接工序中,可以在将上述第一膜与基板分离后,将分离后的第一膜与支撑框12A(即防护膜组件框)连接。

[0409] 作为将第一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。

[0410] (1.4.1.4.1) 使用牺牲层的方法

[0411] 在基板上层叠牺牲层,在其上形成第一膜,之后将牺牲层去除,由此可以获得自支撑膜。

[0412] 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、溅射等在玻璃基板或硅基板的表面层叠金属层,进而在金属上层叠第一膜,然后浸渍于酸性溶液等能够溶解金属层的溶液中,由此能够将第一膜从基板剥离。

[0413] 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第一膜后,浸渍于氢氟酸水溶液而将自然氧化膜或氧化硅层去除,将第一膜从基板剥离。

[0414] 层叠于基板的牺牲层的材料可以为部分皂化聚乙烯醇树脂或氯化钠等盐那样的水溶性材料。在牺牲上层叠第一膜而获得层叠体,将所得的层叠体浸渍于水,由此能够将第一膜从基板剥离。

[0415] 在选择将层叠于基板上的牺牲层去除的方法时,可以根据第一膜的工艺耐性、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方法。

[0416] (1.4.1.4.2) 基板的蚀刻或溶解

[0417] 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,可以在基板上层叠第一膜后,使基板蚀刻或溶解,由此获得膜。

[0418] 例如,在使用铜箔作为基板的情况下,通过在铜箔表面层叠第一膜后,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,获得第一膜。

[0419] 在将基板设为玻璃基板的情况下,可以在玻璃基板上层叠第一膜后,使用氢氟酸

对玻璃基板进行蚀刻而将基板去除,获得第一膜。

[0420] 在将基板设为硅基板的情况下,可以在硅基板上层叠第一膜后,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,获得第一膜。

[0421] 湿式蚀刻可以使用KOH、TMAH、胼等蚀刻液。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的第一膜造成损伤的方式进行蚀刻,优选降低液体温度,降低蚀刻速率。

[0422] 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。

[0423] 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。

[0424] 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。

[0425] 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。利用产生拉伸应力的膜,能够对设置于该膜上的第一膜施加张力,形成没有褶皱的第一膜,因此优选。由 SiN 构成的层产生拉伸应力,因此能够将硅基板进行干式蚀刻而得的第一膜制成没有褶皱的膜。在硅基板的干式蚀刻结束之后去除蚀刻停止层,由此能够获得目标的自支撑膜。

[0426] 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第一膜后,浸渍于水,对基板进行蚀刻而将基板去除,获得第一膜。

[0427] 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第一膜后,浸渍于可溶解塑料基板的溶剂中,从而使塑料基板溶解而获得第一膜。

[0428] (1.4.1.4.3) 表面处理

[0429] 通过对基板实施表面处理,从而能够控制第一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,从而能够将第一膜从基板容易地剥离。

[0430] 作为控制第一膜与基板面的相互作用的方法,可举出例如利用硅烷偶联剂进行的表面处理方法。除此之外,还可举出利用水、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。

[0431] 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。

[0432] 对于牺牲层的制膜、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第一膜的表面以及内部等、即使上述物质残留在第一膜的表面以及内部等也能够通过容易的方法来去除的物质。

[0433] 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。

[0434] (1.4.1.5) 层叠工序

[0435] 层叠工序中,在第一膜的另一个主面中至少与周缘区域对应的区域层叠第二膜,

形成防护膜11A。

[0436] 层叠工序中,可以将上述第二膜与基板分离后,将分离后的第二膜层叠于第一膜。

[0437] 作为将第二膜与基板分离的方法,没有特别限定,可举出与作为将第一膜与基板分离的方法例示的方法相同的方法。

[0438] 将分离后的第二膜层叠于第一膜的方法没有特别限定,例如,可举出利用连接有第一膜的支撑框12A捞取浮在水的液面上的第二膜的方法、在第一膜上通过喷涂法或喷墨法来形成第二膜并层叠等。

[0439] 防护膜11A优选包含将2片以上由碳纳米管构成的CNT膜层叠而成的层叠膜。由此,所获得的防护膜的机械强度更加良好。

[0440] 构成层叠膜的碳纳米管膜的片数只要为2层以上即可,优选为2片~30片,更优选为3片~10片。

[0441] 作为碳纳米管膜,可举出作为第一膜例示的CNT的片状物、作为第二膜例示的包含CNT的膜等。

[0442] (1.4.1.6) 粘接剂层形成工序

[0443] 本公开的第一中,防护膜组件10A的制造方法包含粘接剂层形成工序。通过实施粘接剂层形成工序,从而能够将光掩模等原版与支撑框12A经由原版用粘接剂层13来粘接。

[0444] 粘接剂层形成工序中,在支撑框12A的与连接有防护膜11A一侧相反一侧的开口部的面涂布粘接剂。

[0445] 也可以以与所形成的原版用粘接剂层13的与支撑框12A相反一侧的面接触的方式配置隔件。由此,直至将原版与支撑框12A经由原版用粘接剂层13粘接时为止,能够一边维持原版用粘接剂层13的粘接性一边对防护膜组件10A进行保管。

[0446] 需说明的是,防护膜组件10A的制造方法可以不包括粘接剂层形成工序。

[0447] (1.4.2) 第二制造方法

[0448] 本公开的第二制造方法是制造防护膜组件10A的方法,包括:

[0449] 准备支撑框12A的工序(以下,也称为“第二支撑框准备工序”);

[0450] 准备防护膜11A的工序(以下,也称为“防护膜准备工序”);以及

[0451] 将防护膜11A与支撑框12A连接的第二连接工序。

[0452] 根据本公开的第二制造方法,可获得能够抑制由防护膜组件10A的内外压力差引起的防护膜11A的破损的防护膜组件10A。

[0453] 第二连接工序在实施第二支撑框准备工序以及防护膜准备工序后实施。第二支撑框准备工序以及防护膜准备工序各自的实施顺序没有特别限定。

[0454] (1.4.2.1) 防护膜准备工序

[0455] 在防护膜准备工序中,准备防护膜11A。

[0456] 防护膜准备工序可以为仅准备预先制造的防护膜11A的工序,也可以为制造防护膜11A的工序。

[0457] 在防护膜准备工序为制造防护膜11A的情况下,准备防护膜11A的方法根据防护膜11A的种类适当选择。

[0458] 准备防护膜11A的方法可以包括上述第一膜准备工序以及上述第二膜准备工序。

[0459] 优选防护膜11A具有碳纳米管,厚膜部TA(即,周缘区域RA2)通过喷涂法或喷墨法

来形成。

[0460] 喷涂法或喷墨法只要是公知的方法即可。

[0461] (1.4.2.2) 第二支撑框准备工序

[0462] 第二支撑框准备工序与上述第一支撑框准备工序同样地实施。

[0463] (1.4.2.3) 第二连接工序

[0464] 在第二连接工序中,将防护膜11A与支撑框12A。详细而言,在第二连接工序中,以覆盖具有开口部H12A的支撑框12A的开口部H12A的方式,将防护膜11A与支撑框12A连接。

[0465] 第二连接工序中,例如,可以在将防护膜11A与基板分离后,将分离后的防护膜11A与支撑框12A连接。

[0466] 作为将防护膜11A与基板分离的方法,与上述作为将第一膜与基板分离的方法例示的方法同样。

[0467] 将分离后的防护膜11A与支撑框12A连接的方法没有特别限定,例如,可举出利用支撑框12A捞取浮在水的液面上的防护膜11A的方法等。

[0468] (1.5) 半导体装置的制造方法

[0469] 本公开的第一实施方式的半导体装置的制造方法具有反射工序以及曝光工序。反射工序中,使由光源发出的曝光光透过曝光原版的防护膜11A而照射至原版,使其被原版反射。曝光工序中,通过使被原版反射的曝光光透过防护膜11A而照射至感应基板,从而将感应基板曝光成图案状。反射工序以及曝光工序依次实施。

[0470] 根据本公开的第一实施方式的半导体装置的制造方法,即使在使用异物所致的析像不良容易成为问题的EUV光的情况下,也可获得异物所致的析像不良得以减少的半导体装置。

[0471] 以下,参照图11,对本公开的第一实施方式的半导体装置的制造方法的一例进行说明。

[0472] 图11是作为本公开的第一实施方式的曝光装置的EUV曝光装置800的概略截面图。

[0473] 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。

[0474] 曝光原版850具备包含防护膜11A和支撑框12A的防护膜组件10A、以及原版833。该曝光原版850以使由光源831发出的EUV光透过防护膜11A而照射至原版833的方式配置。

[0475] 原版833将所照射的EUV光以图案状进行反射。

[0476] 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,分别设置有过滤窗820和825。

[0477] 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。

[0478] 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。

[0479] EUV光源831朝向照明光学系统837发出EUV光。

[0480] 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的范围内的适合于目的的波长的光即可。

[0481] 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。

[0482] 照明光学系统837包含用于调整EUV的光路的多片多层膜镜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。

[0483] 过滤窗820、825的安装方法没有特别限制,可举出经由粘接剂等来粘贴的方法、机械地固定于EUV曝光装置内的方法等。

[0484] 配置在光源831与照明光学系统837之间的过滤窗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)。

[0485] 另一方面,配置在照明光学系统837与原版833之间的过滤窗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。

[0486] 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10A以覆盖原版833的EUV光照射区的方式安装。EUV光穿过防护膜11A而照射至原版833。

[0487] 被原版833反射的EUV光穿过防护膜11A,通过投影光学系统838而照射至感应基板834。

[0488] 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的光路的多片多层膜镜835、836等。

[0489] 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。

[0490] 防护膜组件10A经由原版用粘接剂层13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10A以覆盖原版833的EUV光照射区的方式进行安装,EUV穿过防护膜11A而照射至原版833。

[0491] 作为防护膜组件10A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12A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。

[0492] 作为本公开的制造方法,公开了将第一膜与第二膜层叠的方法,但除了这些膜之外还可以进一步层叠其他膜。

[0493] (2) 第二实施方式

[0494] (2.1) 防护膜组件

[0495] 以下,一边参照图12一边对本公开的第二实施方式的防护膜组件10B进行说明。防护膜组件10B满足上述(i)。图12是示出本公开的第二实施方式的防护膜组件10B的外观的俯视图。

[0496] 防护膜组件10B中,主要是厚膜部仅沿着支撑框的一对长边各自的中央部设置,除此之外,与第一实施方式的防护膜组件10A同样。

[0497] 如图12所示,防护膜组件10B具备防护膜11B和支撑框12A。支撑框12A具有开口部H12A。防护膜11B被支撑框12A支撑。防护膜11B与支撑框12A接触。

[0498] 本公开的第二实施方式中,如图12所示,在俯视时,支撑框12A的开口部H12A的轮廓为长方形。

[0499] 以下,将在俯视时长方形的开口部H12A的轮廓中的一边延伸的方向规定为左右方向。将在俯视时与左右方向正交的方向规定为前后方向。将支撑框12A的厚度方向规定为上下方向。在上下方向上,将防护膜11B的配置有支撑框12A的一侧规定为下侧,将其相反侧规定为上侧。

[0500] 需说明的是,在图12中,右侧对应于X轴正方向,左侧对应于X轴负方向,前侧对应于Y轴正方向,后侧对应于Y轴负方向,上侧对应于Z轴正方向,下侧对应于Z轴负方向。

[0501] (2.1.1) 防护膜

[0502] 防护膜11B中,厚膜部TB没有遍及周缘区域RA2的整个区域形成,这一点与第一实施方式的防护膜11A不同。

[0503] (2.1.1.1) 自支撑膜区域和被支撑区域

[0504] 如图12所示,防护膜11B在俯视时具备自支撑膜区域RA和被支撑区域RB。

[0505] 如图12所示,自支撑膜区域RA在俯视时包含曝光用区域RA1和周缘区域RA2。防护膜11B中,周缘区域RA2围绕曝光用区域RA1。本公开的第二实施方式中,曝光用区域RA1与周缘区域RA2邻接。

[0506] 周缘区域RA2具有一对长边区域RA21。支撑框12A为由一对长边部122和一对短边部123形成的矩形状的框体。一对长边区域RA21在长边部122延伸的延伸方向(X轴方向)上沿长边部122形成。

[0507] 一对长边区域RA21表示,在周缘区域RA2中的2个位置E1、E2之间的区域,该E1、E2为在延伸方向(X轴方向)上,从长边部122的中央部1220起朝向一侧(X轴正方向)和另一侧(X轴负方向)分别相离表示长边部122在开口部H12A中的长度L1(参照图12)的至少5%的距离L8(参照图12)的位置。

[0508] 相对于长边部122在开口部H12A中的长度L1,距离L8为5%以上,从抑制由防护膜组件10B的内外压力差引起的防护膜11B的破损的观点出发,优选为7%以上49%以下,更优选为10%以上45%以下。

[0509] 距离L8优选为7mm~70mm,更优选为15mm~65mm。

[0510] (2.1.1.2) 防护膜的膜厚

[0511] 防护膜11B的一对长边区域RA21的膜厚(即,厚膜部TB的膜厚)大于曝光用区域RA1的膜厚。由此,一对长边区域RA21的机械强度高于曝光用区域RA1的机械强度。参照图4,如上所述,由防护膜组件的内外压力差产生的对于防护膜的应力在防护膜11B的一对长边区域RA21中容易变大。其结果是,对于防护膜11B而言,相比于一对长边区域RA21的膜厚与曝光用区域RA1的膜厚相同的构成,更能够抑制由防护膜组件10B的内外压力差引起的防护膜11B的破损。特别是,通过以从周缘区域RA2朝向支撑框12A的外缘横跨支撑框12A的边缘部的方式设置厚膜部,从而能够容易抑制在支撑框12A的边缘部的因向防护膜11B的应力集中所导致的防护膜11B的破损。

[0512] 一对长边区域RA21各自的膜厚(即,厚膜部TB的膜厚)相对于曝光用区域RA1的膜

厚之比优选为1.5倍以上100倍以下。由此,能够更加抑制由防护膜组件10B的内外压力差引起的防护膜11B的破损,并且制造成本优异。

[0513] 从进一步抑制由防护膜组件10B的内外压力差引起的防护膜11B的破损的观点出发,一对长边区域RA21的膜厚相对于曝光用区域RA1的膜厚之比的下限更优选为1.9倍以上,进一步优选为5倍以上,特别优选为10倍以上。

[0514] 从制造成本的观点出发,一对长边区域RA21的膜厚相对于曝光用区域RA1的膜厚之比的上限优选为70倍以下,更优选为50倍以下。

[0515] 厚膜部TB只要至少位于一对长边区域RA21中即可,可以仅位于一对长边区域RA21中,也可以除了一对长边区域RA21之外还位于与一对长边区域RA21不同的区域。

[0516] 作为与一对长边区域RA21不同的区域,可举出一对短边区域。

[0517] 一对短边区域在短边部123延伸的延伸方向(Y轴方向)上沿短边部形成。一对短边区域表示在周缘区域RA2中的2个位置之间的区域,该2个位置为在短边部123延伸的延伸方向(Y轴方向)上,从短边部123的中央部起朝向一侧(Y轴正方向)和另一侧(Y轴负方向)分别相离表示短边部123在开口部H12A中的长度L2的至少5%的距离的位置。

[0518] (2.1.1.3) 膜厚的测定方法

[0519] 曝光用区域RA1的膜厚和一对长边区域RA21的膜厚的测定方法与防护膜11A的曝光用区域RA1的膜厚和周缘区域RA2的膜厚各自的测定方法同样。

[0520] (2.1.1.4) 防护膜的结构

[0521] 防护膜11B的结构没有特别限定,可以为单层结构体,也可以为层叠结构体。其中,从容易制造防护膜11B等观点出发,防护膜11B的结构优选为层叠结构体。层叠结构体例如第一膜部(以下,也称为“未加工膜”)和一对第二经加工膜(以下,也称为“一对第二经加工膜”)的层叠体。一对第二经加工膜是包含与一对长边区域RA21(一对厚膜部TB)对应的区域的平坦的膜。也即,第二经加工膜在与曝光用区域RA1对应的区域不具备膜部。未加工膜和一对第二经加工膜各自可以为单层膜,也可以为多个单层膜层叠而成的层叠膜。多个单层膜各自的材质可以相同,也可以不同。

[0522] 一对第二经加工膜可以为防护膜11B的支撑框12A侧,也可以为防护膜11B的与支撑框12A侧相反一侧。其中,从防止异物从第二经加工膜的贯通孔的内周壁侵入至开口部H12A等观点出发,一对第二经加工膜优选层叠于未加工膜的支撑框12A侧的面上。也即,一对第二经加工膜优选为防护膜11B的与支撑框12A侧相反一侧。换言之,优选从下方向(Z轴负方向)朝向上方向(Z轴正方向),依次配置有支撑框12A、未加工膜以及一对第二经加工膜。从一对第二经加工膜侵入的异物包含一对第二经加工膜的纤维屑。

[0523] (2.1.1.5) 防护膜的材质

[0524] 防护膜11B的材质没有特别限定,可举出作为防护膜11A的材质而例示的材质。

[0525] 在防护膜11B为层叠结构体的情况下,未加工膜的材质与一对第二经加工膜的材质可以相同,也可以不同。

[0526] 其中,防护膜11B的材质优选包含碳纳米管。通过防护膜11B为CNT膜,从而能够获得良好的机械强度。

[0527] (2.1.1.5.1) 抗氧化层

[0528] 防护膜11B上可以层叠有其他层。

[0529] 可以在防护膜11B的至少一面侧层叠有抗氧化层。作为抗氧化层,可举出与作为可层叠于防护膜11A上的抗氧化层而例示的抗氧化层同样的抗氧化层。

[0530] 在防护膜11B包含CNT膜且在CNT膜上层叠有其他层的情况下,CNT膜的膜厚优选大于其他层的膜厚。

[0531] 在防护膜11B包含CNT膜且在CNT膜上层叠有其他层的情况下,优选构成防护膜11B的层中最外侧的层为其他层。

[0532] 在防护膜11B包含CNT膜且在CNT膜上层叠有其他层的情况下,作为其他方式,相对于包含其他层在内的防护膜11B的整体膜厚,CNT膜的膜厚优选为50%以上,进一步优选为70%以上。

[0533] (2.1.1.6) 防护膜的物性

[0534] 关于防护膜11B的物性,优选具备与作为防护膜11A的物性而例示的物性同样的物性。

[0535] (2.1.2) 变形例

[0536] 防护膜11B可以具有第一膜部和第二膜部。第一膜部不具备贯通孔。第二膜部在与曝光用区域RA1对应的区域不具备膜部。第二膜部层叠于第一膜部的与厚膜部TB对应的区域(即,一对长边区域RA21)、且在第一膜部的与支撑框12A侧相反一侧的面上。

[0537] 第一膜部与作为第一实施方式的变形例的第一膜部11A1(参照图10)而例示的第一膜部同样。第二膜部除了第二膜部层叠于第一膜部的与厚膜部TB对应的区域(即,一对长边区域RA21)之外与作为第一实施方式的变形例的第二膜部11A2(参照图10)而例示的第二膜部同样。

[0538] (2.2) 曝光原版

[0539] 本公开的第二实施方式的曝光原版具备原版和安装于原版的防护膜组件10B。

[0540] 本公开的第二实施方式的曝光原版具备防护膜组件10B,因而起到与防护膜组件10B同样的效果。

[0541] 本公开的第二实施方式的曝光原版除了使用防护膜组件10B来代替防护膜组件10A以外,与本公开的第一实施方式的曝光原版同样。

[0542] (2.3) 曝光装置

[0543] 本公开的第二实施方式的曝光装置具备光源、本公开的第二实施方式的曝光原版以及光学系统。光源发出曝光光。光学系统将由光源发出的曝光光引导至曝光原版。曝光原版以由光源发出的曝光光透过防护膜11B而照射至原版的方式配置。

[0544] 因此,本公开的第二实施方式的曝光装置起到与本公开的第二实施方式的曝光原版同样的效果。

[0545] 本公开的第二实施方式的曝光装置除了使用本公开的第二实施方式的曝光原来代替本公开的第一实施方式的曝光原版以外,与第一实施方式的曝光装置同样。

[0546] (2.4) 防护膜组件的制造方法

[0547] 作为本公开的第二实施方式的防护膜组件的制造方法,可举出第三制造方法以及第四制造方法。

[0548] 以下,对第三制造方法以及第四制造方法依次进行说明。

[0549] (2.4.1) 第三制造方法

[0550] 本公开的第三制造方法是制造防护膜组件10B的方法,包括:

[0551] 准备支撑框12A的工序;

[0552] 准备第一膜的工序;

[0553] 准备第二膜的工序;

[0554] 将第一膜的一个主面的一部分与支撑框12A连接的第一连接工序;以及

[0555] 在第一膜的另一个主面中至少与一对长边区域RA21(即,厚膜部TB)对应的区域层叠第二膜而形成防护膜11B的层叠工序。

[0556] 根据第三制造方法,可获得能够抑制由防护膜组件10B的内外压力差引起的防护膜11B的破损的防护膜组件10B。

[0557] 本公开的第三制造方法在第一膜的另一个主面中至少与一对长边区域RA21(即,厚膜部TB)对应的区域层叠第二膜,来代替在第一膜的另一个主面中至少与周缘区域RA2(即,厚膜部TA)对应的区域层叠第二膜,除此以外,与本公开的第一制造方法同样。

[0558] (2.4.2) 第四制造方法

[0559] 本公开的第四制造方法是制造防护膜组件10B的方法,包括:

[0560] 准备支撑框12A的工序;

[0561] 准备防护膜11B的工序;以及

[0562] 将防护膜11B与支撑框12A连接的第二连接工序。

[0563] 根据本公开的第四制造方法,可获得能够抑制由防护膜组件10B的内外压力差引起的防护膜11B的破损的防护膜组件10B。

[0564] 本公开的第四制造方法中,除了准备防护膜11B来代替准备防护膜11A以外,与本公开的第二制造方法同样。

[0565] 准备防护膜11B的方法没有特别限定。例如,防护膜11B可以具有碳纳米管,厚膜部TB(即,一对长边区域RA21)可以通过喷涂法或喷墨法来形成。

[0566] 喷涂法或喷墨法只要是公知的方法即可。

[0567] (2.5) 半导体装置的制造方法

[0568] 本公开的第二实施方式的半导体装置的制造方法具有反射工序以及曝光工序。反射工序中,使由光源发出的曝光光透过曝光原版的防护膜11B而照射至原版,使其被原版反射。曝光工序中,通过使被原版反射的曝光光透过防护膜11B而照射至感应基板,从而将感应基板曝光成图案状。反射工序以及曝光工序依次实施。

[0569] 根据本公开的第二实施方式的半导体装置的制造方法,即使在使用异物所致的析像不良容易成为问题的EUV光的情况下,也可获得异物所致的析像不良得以减少的半导体装置。

[0570] 本公开的第二实施方式的半导体装置的制造方法中,除了使用防护膜11B来代替防护膜11A之外,与本公开的第一实施方式的半导体装置的制造方法同样。

[0571] (3) 第三实施方式

[0572] (3.1) 防护膜组件

[0573] 以下,一边参照图13一边对本公开的第三实施方式的防护膜组件10C进行说明。防护膜组件10C满足上述(ii)。图13是示出本公开的第三实施方式的防护膜组件10C的外观的俯视图。

[0574] 防护膜组件10C中,主要是支撑框为正方形,且厚膜部沿支撑框的4边各自的中央部设置,除此之外,与第一实施方式的防护膜组件10A同样。

[0575] 如图13所示,防护膜组件10C具备防护膜11C和支撑框12C。支撑框12C具有开口部H12C。防护膜11C被支撑框12C支撑。防护膜11C与支撑框12C接触。

[0576] 本公开的第三实施方式中,如图13所示,在俯视时,支撑框12C的开口部H12C的轮廓为正方形。

[0577] 以下,将在俯视时正方形的开口部H12C的轮廓中的相互平行的一对第一边部延伸的方向规定为左右方向。将在俯视时正方形的开口部H12C的轮廓中的相互平行的一对第二边部延伸的方向规定为前后方向。将支撑框12C的厚度方向规定为上下方向。在上下方向上,将防护膜11C的配置有支撑框12C的一侧规定为下侧,将其相反侧规定为上侧。

[0578] 需说明的是,在图13中,右侧对应于X轴正方向,左侧对应于X轴负方向,前侧对应于Y轴正方向,后侧对应于Y轴负方向,上侧对应于Z轴正方向,下侧对应于Z轴负方向。

[0579] (3.1.1) 防护膜

[0580] 防护膜11C中,厚膜部TC没有遍及周缘区域RA2的整个区域形成,这一点与第一实施方式的防护膜11A不同。

[0581] (3.1.1.1) 自支撑膜区域和被支撑区域

[0582] 如图13所示,防护膜11C在俯视时具备自支撑膜区域RA和被支撑区域RB。

[0583] 如图13所示,自支撑膜区域RA在俯视时包含曝光用区域RA1和周缘区域RA2。防护膜11C中,周缘区域RA2围绕曝光用区域RA1。本公开的第三实施方式中,曝光用区域RA1与周缘区域RA2邻接。

[0584] 周缘区域RA2具有一对第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23。支撑框12C为由一对第一边部124和一对第二边部125形成的正方形形状的框体。一对第一中央区域RA22在第一边部124延伸的第一延伸方向(X轴方向)上沿第一边部124形成。一对第一中央区域RA23在第二边部125延伸的第二延伸方向(Y轴方向)上沿第二边部125形成。

[0585] 一对第一中央区域RA22表示在周缘区域RA2中的2个位置E3、E4之间的区域,该E3、E4为在第一延伸方向(X轴方向)上,从第一边部124的中央部1240起朝向一侧和另一侧分别相离表示第一边部124中的开口部H12C的长度L1(参照图13)的至少5%的距离L9(参照图13)的位置。

[0586] 一对第一中央区域RA23表示在周缘区域RA2中的2个位置E5、E6之间的区域,该E5、E6为在第二延伸方向(Y轴方向)上,从第二边部125的中央部1250起朝向一侧和另一侧分别相离表示第二边部125中的开口部H12C的长度L1(参照图13)的至少5%的距离L9(参照图13)的位置。

[0587] 相对于第一边部124中的开口部H12C的长度L1或第二边部125中的开口部H12C的长度L1,距离L9为5%以上,从抑制由防护膜组件10C的内外压力差引起的防护膜11C的破损的观点出发,优选为7%以上50%以下,更优选为10%以上45%以下。

[0588] (3.1.1.2) 防护膜的膜厚

[0589] 防护膜11C的周缘区域RA2具有膜厚大于曝光用区域RA1的的4个厚膜部TC。第三实施方式中,4个厚膜部TC各自在周缘区域RA2中位于一对第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23。由此,一对第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23各自的机械强度高于曝

光用区域RA1的机械强度。第三实施方式中,由防护膜组件的内外压力差产生的对于防护膜的应力在第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23中容易变大。其结果是,对于防护膜11C而言,相比于一对第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23的膜厚与曝光用区域RA1的膜厚相同的构成,更能够抑制由防护膜组件10C的内外压力差引起的防护膜11C的破损。特别是,通过以从周缘区域RA2朝向支撑框12C的外缘横跨支撑框12C的边缘部的方式设置厚膜部TC,从而能够容易抑制在支撑框12C的边缘部的因向防护膜11C的应力集中所导致的防护膜11C的破损。

[0590] 一对第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23各自的膜厚(即,厚膜部TC的膜厚)相对于曝光用区域RA1的膜厚之比优选为1.5倍以上100倍以下。由此,能够更加抑制由防护膜组件10C的内外压力差引起的防护膜11C的破损,并且制造成本优异。

[0591] 从进一步抑制由防护膜组件10C的内外压力差引起的防护膜11C的破损的观点出发,一对第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23各自的膜厚相对于曝光用区域RA1的膜厚之比的下限更优选为1.9倍以上,进一步优选为5倍以上,特别优选为10倍以上。

[0592] 从制造成本的观点出发,一对第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23各自的膜厚相对于曝光用区域RA1的膜厚之比的上限优选为70倍以下,更优选为50倍以下。

[0593] 厚膜部TC只要至少位于一对第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23中即可,可以仅位于一对第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23中,也可以除了一对第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23之外还位于与一对第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23不同的区域。

[0594] (3.1.1.3) 膜厚的测定方法

[0595] 曝光用区域RA1的膜厚以及一对第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23的膜厚的测定方法与防护膜11A的曝光用区域RA1的膜厚和周缘区域RA2的膜厚各自的测定方法同样。

[0596] (3.1.1.4) 防护膜的结构

[0597] 防护膜11C的结构没有特别限定,可以为单层结构体,也可以为层叠结构体。其中,从容易制造防护膜11C等观点出发,防护膜11C的结构优选为层叠结构体。层叠结构体为例如第一膜部(以下,也称为“未加工膜”)和4个第三经加工膜部(以下,也称为“4个第三经加工膜”)的层叠体。4个第三经加工膜是包含与一对第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23对应的区域的平坦的膜。未加工膜和4个第三经加工膜各自可以为单层膜,也可以为多个单层膜层叠而成的层叠膜。多个单层膜各自的材质可以相同,也可以不同。

[0598] 4个第三经加工膜可以为防护膜11C的支撑框12C侧,也可以为与防护膜11C的支撑框12C侧相反一侧。其中,从防止异物从第三经加工膜的贯通孔的内周壁侵入至开口部H12C等观点出发,4个第三经加工膜优选层叠于未加工膜的支撑框12C侧的面上。也即,4个第三经加工膜优选为防护膜11C的与支撑框12C侧相反一侧。换言之,优选从下方向(Z轴负方向)朝向上方向(Z轴正方向),依次配置有支撑框12C、未加工膜以及4个第三经加工膜。从4个第三经加工膜侵入的异物包含4个第三经加工膜的纤维屑。

[0599] (3.1.1.5) 防护膜的材质

[0600] 防护膜11C的材质没有特别限定,可举出作为防护膜11A的材质而例示的材质。

[0601] 在防护膜11C为层叠结构体的情况下,未加工膜的材质与一对第二经加工膜的材

质可以相同,也可以不同。

[0602] 其中,防护膜11C的材质优选包含碳纳米管。通过防护膜11C为CNT膜,从而能够获得良好的机械强度。

[0603] (3.1.1.5.1) 抗氧化层

[0604] 防护膜11C上可以层叠有其他层。

[0605] 可以在防护膜11C的至少一面侧层叠有抗氧化层。作为抗氧化层,可举出与作为可层叠于防护膜11A上的抗氧化层而例示的抗氧化层同样的抗氧化层。

[0606] 在防护膜11C包含CNT膜且在CNT膜上层叠有其他层的情况下,CNT膜的膜厚优选大于其他层的膜厚。

[0607] 在防护膜11C包含CNT膜且在CNT膜上层叠有其他层的情况下,优选构成防护膜11C的层中最外侧的层为其他层。

[0608] 在防护膜11C包含CNT膜且在CNT膜上层叠有其他层的情况下,作为其他方式,相对于包含其他层在内的防护膜11C的整体膜厚,CNT膜的膜厚优选为50%以上,进一步优选为70%以上。

[0609] (3.1.1.6) 防护膜的物性

[0610] 关于防护膜11C的物性,优选具备与作为防护膜11A的物性而例示的物性同样的物性。

[0611] (3.1.2) 支撑框

[0612] 支撑框12C除了框的形状不同之外与支撑框12A同样。

[0613] 支撑框12C为筒状物。支撑框12C在俯视时为由一对第一边部124和一对第二边部125形成的正形状的框体。支撑框12C具有开口部H12C。开口部H12C为EUV曝光用贯通孔。在EUV曝光时,透过防护膜11C的曝光用区域RA1的EUV光穿过开口部H12C内而到达原版。

[0614] (3.1.3) 变形例

[0615] 防护膜11C可以具有第一膜部和第二膜部。第一膜部不具备贯通孔。第二膜部在与曝光用区域RA1对应的区域不具备膜部。第二膜部层叠于第一膜部的与厚膜部TC对应的区域(即,一对第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23)、且在第一膜部的与支撑框12A侧相反一侧的面上。

[0616] 第一膜部与作为第一实施方式的变形例的第一膜部11A1(参照图10)而例示的第一膜部同样。第二膜部除了第二膜部层叠于第一膜部的与厚膜部TC对应的区域(即,一对第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23)之外与作为第一实施方式的变形例的第二膜部11A2(参照图10)而例示的第二膜部同样。

[0617] (3.2) 曝光原版

[0618] 本公开的第三实施方式的曝光原版具备原版和安装于原版的防护膜组件10C。

[0619] 本公开的第三实施方式的曝光原版具备防护膜组件10C,因而起到与防护膜组件10C同样的效果。

[0620] 本公开的第三实施方式的曝光原版除了使用防护膜组件10C来代替防护膜组件10A以外,与本公开的第一实施方式的曝光原版同样。

[0621] (3.3) 曝光装置

[0622] 本公开的第三实施方式的曝光装置具备光源、本公开的第三实施方式的曝光原版

以及光学系统。光源发出曝光光。光学系统将由光源发出的曝光光引导至曝光原版。曝光原版以由光源发出的曝光光透过防护膜11C而照射至原版的方式配置。

[0623] 因此,本公开的第三实施方式的曝光装置起到与本公开的第三实施方式的曝光原版同样的效果。

[0624] 本公开的第三实施方式的曝光装置除了使用本公开的第三实施方式的曝光原版来代替本公开的第一实施方式的曝光原版以外,与第一实施方式的曝光装置同样。

[0625] (3.4) 防护膜组件的制造方法

[0626] 作为本公开的第二实施方式的防护膜组件的制造方法,可举出第五制造方法以及第六制造方法。

[0627] 以下,对第五制造方法以及第六制造方法依次进行说明。

[0628] (3.4.1) 第五制造方法

[0629] 本公开的第五制造方法是制造防护膜组件10C的方法,包括:

[0630] 准备支撑框12C的工序;

[0631] 准备第一膜的工序;

[0632] 准备第二膜的工序;

[0633] 将第一膜的一个主面的一部分与支撑框12C连接的第一连接工序;以及

[0634] 在第一膜的另一个主面中至少与一对第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23(即,厚膜部TC)对应的区域层叠第二膜而形成防护膜11C的层叠工序。

[0635] 根据第五制造方法,可获得能够抑制由防护膜组件10C的内外压力差引起的防护膜11C的破损的防护膜组件10C。

[0636] 本公开的第五制造方法在第一膜的另一个主面中至少与一对第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23(即,厚膜部TC)对应的区域层叠第二膜,来代替在第一膜的另一个主面中至少与周缘区域RA2(即,厚膜部TA)对应的区域层叠第二膜,除此以外,与本公开的第一制造方法同样。

[0637] (3.4.2) 第六制造方法

[0638] 本公开的第六制造方法是制造防护膜组件10C的方法,包括:

[0639] 准备支撑框12C的工序;

[0640] 准备防护膜11C的工序;以及

[0641] 将防护膜11C与支撑框12C连接的第二连接工序。

[0642] 根据本公开的第六制造方法,可获得能够抑制由防护膜组件10C的内外压力差引起的防护膜11C的破损的防护膜组件10C。

[0643] 本公开的第六制造方法中,除了准备防护膜11C来代替准备防护膜11A以外,与本公开的第二制造方法同样。

[0644] 准备防护膜11C的方法没有特别限定。例如,防护膜11C可以具有碳纳米管,厚膜部TC(即,一对第一中央区域RA22和一对第二中央区域RA23)可以通过喷涂法或喷墨法来形成。

[0645] 喷涂法或喷墨法只要是公知的方法即可。

[0646] (3.5) 半导体装置的制造方法

[0647] 本公开的第三实施方式的半导体装置的制造方法具有反射工序以及曝光工序。反

射工序中,使由光源发出的曝光光透过曝光原版的防护膜11C而照射至原版,使其被原版反射。曝光工序中,通过使被原版反射的曝光光透过防护膜11C而照射至感应基板,从而将感应基板曝光成图案状。反射工序以及曝光工序依次实施。

[0648] 根据本公开的第三实施方式的半导体装置的制造方法,即使在使用异物所致的析像不良容易成为问题的EUV光的情况下,也可获得异物所致的析像不良得以减少的半导体装置。

[0649] 本公开的第三实施方式的半导体装置的制造方法中,除了使用防护膜11C来代替防护膜11A之外,与本公开的第一实施方式的半导体装置的制造方法同样。

[0650] 实施例

[0651] 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于这些实施例。

[0652] 本实施例中,曝光用区域的膜厚和周缘区域的膜厚分别通过上述方法来进行。

[0653] [1]实施例1

[0654] 在实施例1中,通过下述操作,制作支撑框120为矩形状的框体、且厚膜部位于周缘区域RC2的整个区域的防护膜组件。实施例1的防护膜组件中,CNT膜与支撑框120接触,覆盖支撑框120的开口部H120的整个区域。

[0655] [1.1]准备工序

[0656] 作为CNT,准备通过改良直喷热解合成法(eDIPS法)合成的单层CNT(粗CNT、株式会社名城纳米碳制、商品名:EC1.5-P、管径:1nm~3nm、管的长度:100nm以上)。

[0657] [1.2]CNT分散液制造工序

[0658] 对于通过改良直喷热解合成法(eDIPS法)合成的单层CNT30mg,添加异丙醇70mL和乙醇30mL,进一步作为添加剂添加聚丙烯酸30mg,使用磁力搅拌器以1000rpm(revolutions per minute:每分钟转数)在40℃搅拌18小时而获得CNT分散液。

[0659] [1.3]CNT膜制造工序

[0660] 准备8英寸大小的硅晶片(以下,也称为“硅基板”)。在硅基板上以1500rpm的旋转速度旋涂上述CNT分散液,在硅基板上获得CNT的薄膜110A(以下,也称为“CNT膜110A”)。关于CNT膜110A的尺寸,1边的长度大于10mm的正方形。

[0661] 以下,也将硅基板和形成于硅基板上的CNT膜110A统称为“带膜基板(A)”。

[0662] 将CNT膜110A进行水洗而将CNT膜110A中的聚丙烯酸去除并使其干燥后,使带膜基板(A)浸透在水中。接着,只将CNT膜110A留在水中,仅将硅基板从水中取出,由此将CNT膜110A与硅基板剥离,从而以浮在水的液面上的状态制造具有网眼结构的CNT膜110A。

[0663] [1.4]配置

[0664] 作为支撑框,准备图14A所示的硅制的框体120(以下,也称为“支撑框120”)。支撑框120为筒状物。支撑框120具有开口部H120。开口部H120沿支撑框120的厚度方向D贯穿支撑框120。从支撑框120的厚度方向D的一侧观察到的开口部H120的轮廓是1边的长度为10mm的正方形。

[0665] 利用支撑框120捞取浮在水的液面上的状态的CNT膜110A,从而如图14B所示,在支撑框120上配置CNT膜110A,获得第一试验体201。CNT膜110A与支撑框120接触,覆盖支撑框120的开口部H120的整个区域。

[0666] 实施上述的准备工序、CNT分散液制造工序以及CNT膜制造工序,新获得带膜基板(A)。对所获得的带膜基板(A)的CNT膜110A机械地擦拭,从而如图14C所示,在CNT膜110A形成贯通孔H110,获得CNT膜110B。CNT膜110B的贯通孔H110沿CNT膜110B的厚度方向形成。从硅基板130的厚度方向的一侧观察到的CNT膜110B的贯通孔的轮廓是1边的长度为8mm的正方形。

[0667] 以下,也将硅基板130和形成于硅基板130上的CNT膜110B统称为“带膜基板(B)”。

[0668] 对于带膜基板(B),将CNT膜110B进行水洗而将CNT膜110B中的聚丙烯酸去除并使其干燥后,使带膜基板(B)浸透在水中。接着,将CNT膜110B留在水中,仅将硅基板130从水中取出,由此将CNT膜110B从硅基板130剥离。

[0669] 利用上述第一试验体201(参照图14B)捞取上述CNT膜110B,由此在CNT膜110A上配置CNT膜110B,形成防护膜110,作为防护膜组件,获得图15所示的第二试验体202。

[0670] 第二试验体202具备防护膜110和支撑框120。防护膜110具有覆盖支撑框120的开口部H120的自支撑膜区域RC。自支撑膜区域RC由曝光用区域RC1和周缘区域RC2构成。周缘区域RC2围绕曝光用区域RC1。

[0671] 第二试验体202的曝光用区域RC1的膜厚和周缘区域RC2的膜厚各自通过上述方法来测定。第二试验体202的曝光用区域RC1的膜厚为15nm。第二试验体202的周缘区域RC2的膜厚为30nm。

[0672] [2]比较例1

[0673] 与实施例1同样地操作,作为防护膜组件,获得第一试验体201。比较例1中,CNT膜110A对应于防护膜110。

[0674] 第一试验体201的曝光用区域RC1的膜厚和周缘区域RC2的膜厚各自通过上述方法来测定。第一试验体201的曝光用区域RC1的膜厚为15nm。第二试验体201的周缘区域RC2的膜厚为15nm。

[0675] [3]评价

[0676] [3.1]基于鼓膜试验进行的破坏评价

[0677] 对于实施例1和比较例1中获得的防护膜组件,如下进行防护膜110的基于鼓膜试验进行的破坏评价。

[0678] 如图16A所示,将防护膜组件固定于鼓膜试验用的腔室31。此时,以防护膜110成为腔室31的内部侧的方式配置。

[0679] 向腔室31的内部通入压缩空气,从而使腔室31的内部成为加压状态,对防护膜110的自支撑膜区域RC施加压力 ΔP 。

[0680] 施加于防护膜110的压力 ΔP 由腔室31的外部压力(大气压) P_1 与腔室31的内部压力 P_2 之差来表示,利用压差计32测量。利用流量计(未图示)控制向腔室31内部通入的压缩空气的流量,由此调节 ΔP 。

[0681] 如图16B所示,以每次10sccm、1分钟间隔增加向腔室31内部通入的空气流量,记录此时产生的压差 ΔP 。如果防护膜110破损,则由于防护膜110形成孔而压差 ΔP 会显著下降。根据防护膜110即将破损之前的压差 ΔP 的值,测定“破膜的压力”。

[0682] 破膜的压力的测定结果如表2所示。

[0683] [表2]

[0684]	自支撑膜区域			鼓膜试验	
	周缘区域的膜厚 (厚膜部的膜厚) (nm)	曝光用区域的 膜厚 (nm)	膜厚比	破膜的压力 (Pa)	评价
实施例 1	30	15	2.0	250	A
比较例 1	15	15	1.0	131	B

[0685] 表2中，“膜厚比”表示周缘区域RC2(厚膜部)的膜厚相对于曝光用区域RC1的膜厚之比。

[0686] 表2中，“A”表示能够在维持曝光用区域RC1的膜厚的状态下，抑制由防护膜组件的内外压力差引起的防护膜110的破损。

[0687] 表2中，“B”表示不能在维持曝光用区域RC1的膜厚的状态下，抑制由防护膜组件的内外压力差引起的防护膜110的破损。

[0688] 如表2所示，实施例1的防护膜组件具备具有开口部H120的支撑框120、以及覆盖开口部H120且被支撑框120支撑的防护膜110。防护膜110具有覆盖开口部H120的自支撑膜区域RC。自支撑膜区域RC由曝光用区域RC1和围绕曝光用区域RC1的周缘区域RC2构成。周缘区域RC2具有膜厚比曝光用区域RC1厚的厚膜部。支撑框120为矩形状的框体。厚膜部位于周缘区域RC2的整个区域。

[0689] 因此，实施例1的防护膜组件、即周缘区域RC2的膜厚大于曝光用区域RC1的膜厚时的破膜的压力为250Pa。

[0690] 另一方面，比较例1的防护膜组件、即周缘区域RC2的膜厚不大于曝光用区域RC1的膜厚时的破膜的压力为131Pa。根据这些结果可知，通过使周缘区域RC2的膜厚大于曝光用区域RC1的膜厚，能够在维持曝光用区域RC1的膜厚的状态下(在维持EUV光的透过率的状态下)，抑制由防护膜组件的内外压力差引起的防护膜的破损。

[0691] [4] 实施例2

[0692] 实施例2中，通过下述操作，制作支撑框120为正方形状的框体，且厚膜部TX沿支撑框120的4边各自的中央部设置的防护膜组件。实施例2的防护膜组件中，与实施例1同样，防护膜111与支撑框120接触，覆盖支撑框120的开口部H120的整个区域。

[0693] [4.1] 准备工序、CNT分散液制造工序以及CNT膜制造工序

[0694] 实施实施例1的准备工序、CNT分散液制造工序以及CNT膜制造工序，新获得多个带膜基板(A)。

[0695] 与实施例1同样地操作，将多个带膜基板(A)中的一部分进行水洗，使其浸透在水中，制造CNT膜110A。

[0696] [4.2] 配置

[0697] 与实施例1的配置同样地操作，利用支撑框120捞取CNT膜110A，从而获得第一试验体201(参照图13B)。

[0698] 对所获得的带膜基板(A)的CNT膜110A机械地擦拭，从而如图17A所示，获得4片CNT膜110C。CNT膜110C由长方形状构成，其一方的一对的一边为1.4mm~3.0mm、宽度为2.0mm、

另一方的一对的一边为1.4mm~3.0mm、宽度为2.0mm。

[0699] 以下,将硅基板140和形成于硅基板140上的4片CNT膜110C统称为“带膜基板(C)”。

[0700] 对于带膜基板(C),将4片CNT膜110C进行水洗而将CNT膜110C中的聚丙烯酸去除并使其干燥后,使带膜基板(C)浸透在水中。接着,将4片CNT膜110C留在水中,仅将硅基板140从水中取出,由此将CNT膜110C从硅基板140剥离。

[0701] 利用上述第一试验体201(参照图12B)捞取各个上述4片CNT膜110C,配置于支撑框的1对第一边的中央部和1对第二边的中央部,形成防护膜111。由此,作为防护膜组件,获得图17B所示的试验体203。

[0702] 试验体203具备防护膜111和支撑框120。

[0703] 如图18所示,试验体203的防护膜111具有覆盖支撑框120的开口部H120的自支撑膜区域RC。自支撑膜区域RC由曝光用区域RC1和周缘区域RC2构成。周缘区域RC2围绕曝光用区域RC1。

[0704] 周缘区域RC2具有4个厚膜部TX。支撑框120为由一对第一边部1201和一对第二边部1202形成的正形状的框体。第一边部1201的长度与第二边部1202的长度相同。2个厚膜部TX位于在周缘区域RC2中,在第一边部1201延伸的第一延伸方向D1上沿第一边部1201形成的一对第一中央区域RC21。2个厚膜部TX位于在周缘区域RC2中,在第二边部1202延伸的第二延伸方向D2上沿第二边部1202形成的一对第二中央区域RC22。

[0705] 4个厚膜部TX的边被覆率的平均值为13%。4个厚膜部TX的边被覆率的最大值为15%。4个厚膜部TX的边被覆率的最小值为11%。

[0706] 沿一对第一边部1201形成的厚膜部TX的“边被覆率”表示,在第一延伸方向D1上,第一长度相对于支撑框120的第一边部1201的开口部H120中的长度的比例。“第一长度”表示,在第一延伸方向D1上,从第一边部1201的中央部至厚膜部TX的一侧的端部的长度和从第一边部1201的中央部至厚膜部TX的另一侧的端部的长度中,较短的长度。

[0707] 沿一对第二边部1202形成的厚膜部TX的“边被覆率”表示,在第二延伸方向D2上,第二长度相对于支撑框120的第二边部1202的开口部H120中的长度的比例。“第二长度”表示,在第二延伸方向D2上,从第二边部1202的中央部至厚膜部TX的一侧的端部的长度和从第二边部1202的中央部至厚膜部TX的另一侧的端部的长度中,较短的长度。

[0708] 例如,在第一延伸方向D1上,在从第一边部1201的中央部起朝向一侧相离开口部H120的长度的13%的位置、与朝向另一侧相离开口部H120的长度的13%的位置之间的区域具有厚膜部TX的情况下(换言之,在厚膜部TX位于相对于开口部H120在第一延伸方向D1上的长度为26%的长度的第一中央区域RC21的情况下),被覆率为13%。

[0709] 试验体203的曝光用区域RC1的膜厚和周缘区域RC2的膜厚各自通过上述方法来测定。试验体203的曝光用区域RC1的膜厚为23nm。试验体203的周缘区域RC2中,厚膜部TX的膜厚为47nm,非厚膜部TX的区域的膜厚为23nm。

[0710] [5] 实施例3

[0711] 将周缘区域的膜厚和曝光用区域的膜厚等按照表3所示进行变更,除此以外,与实施例2同样地操作而获得试验体203。

[0712] [6] 比较例2

[0713] 与实施例2同样地操作,作为防护膜组件,获得第一试验体201。比较例2中,CNT膜

110A对应于防护膜110。

[0714] 第一试验体201的曝光用区域RC1的膜厚和周缘区域RC2的膜厚各自通过上述方法来测定。第一试验体201的曝光用区域RC1的膜厚为24nm。第二试验体201的周缘区域RC2的膜厚为24nm。

[0715] [7]评价

[0716] [7.1]基于鼓膜试验进行的破坏评价

[0717] 与上述基于鼓膜试验进行的破坏评价同样地操作,进行实施例2、实施例3以及比较例2的防护膜组件的破膜评价。破膜的压力的测定结果如表3所示。

[0718] [表3]

	自支撑膜区域							鼓膜试验	
	周缘区域的膜厚		曝光用区域的膜厚 (nm)	膜厚比	边被覆率(%)			破膜的 压力 (Pa)	评价
	厚膜部 (nm)	非厚膜部 (nm)			平均	最大	最小		
[0719] 实施例 2	48	24	24	2.0	13	15	11	468	A
实施例 3	47	23	23	2.0	10	12	7	424	A
比较例 2	24	24	24	1.0	0	0	0	310	B

[0720] 表3中,“膜厚比”表示周缘区域RC2的厚膜部TX的膜厚相对于曝光用区域RC1的膜厚之比。

[0721] 表3中,“边被覆率”表示,在第一延伸方向D1上,具有厚膜部TX的部位相对于第一边部1201中的开口部H120的长度的比例,或者在第二延伸方向D2上,具有厚膜部TX的部位相对于第二边部1202中的开口部H120的长度的比例。

[0722] 表3中,“边被覆率”的“平均”指4个厚膜部TX的边被覆率的平均值。

[0723] 表3中,“边被覆率”的“最大”指4个厚膜部TX的边被覆率的最大值。

[0724] 表3中,“边被覆率”的“最小”指4个厚膜部TX的边被覆率的最小值。

[0725] 表3中,“A”表示能够在维持曝光用区域RC1的膜厚的状态下,抑制由防护膜组件(即,试验体203)的内外压力差引起的防护膜111的破损。

[0726] 表3中,“B”表示不能在维持曝光用区域RC1的膜厚的状态下,抑制由防护膜组件(即,试验体203)的内外压力差引起的防护膜111的破损。

[0727] 如表3所示,实施例2和实施例3的防护膜组件具备具有开口部H120的支撑框120和覆盖开口部H120且被支撑框120支撑的防护膜111。防护膜111具有覆盖开口部H120的自支撑膜区域RC。自支撑膜区域RC由曝光用区域RC1和围绕曝光用区域RC1的周缘区域RC2构成。周缘区域RC2具有膜厚比曝光用区域RC1厚的厚膜部TX。支撑框120为矩形状的框体。2个厚膜部TX位于一对第一中央区域RC21。2个厚膜部TX位于一对第二中央区域RC22。

[0728] 因此,实施例2和实施例3的防护膜组件、即第一中央区域RC21和第二中央区域RC22的膜厚大于曝光用区域RC1的膜厚时的破膜的压力的测定结果为424Pa以上。

[0729] 另一方面,比较例2的防护膜组件、即第一中央区域RC21和第二中央区域RC22的膜

厚不大于曝光用区域RC1的膜厚时的破膜的压力为310Pa。根据这些结果可知,在支撑框120为正方形形状的框体的情况下,通过使第一中央区域RC21和第二中央区域RC22的膜厚大于曝光用区域RC1的膜厚,能够在维持曝光用区域RC1的膜厚的状态下(在维持EUV光的透过率的状态下),抑制由保护膜组件的内外压力差引起的防护膜的破损。

[0730] 于2021年3月31日提出的日本专利申请2021-061642的公开的全部内容通过参照而引入至本说明书中。

[0731] 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引入的情况同程度地,通过参照而引入本说明书中。

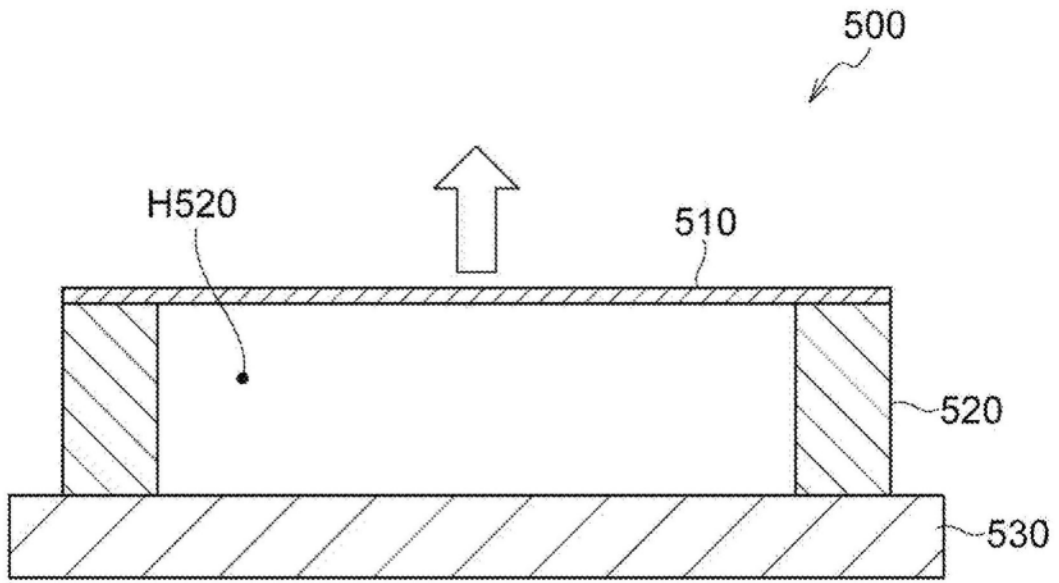


图1

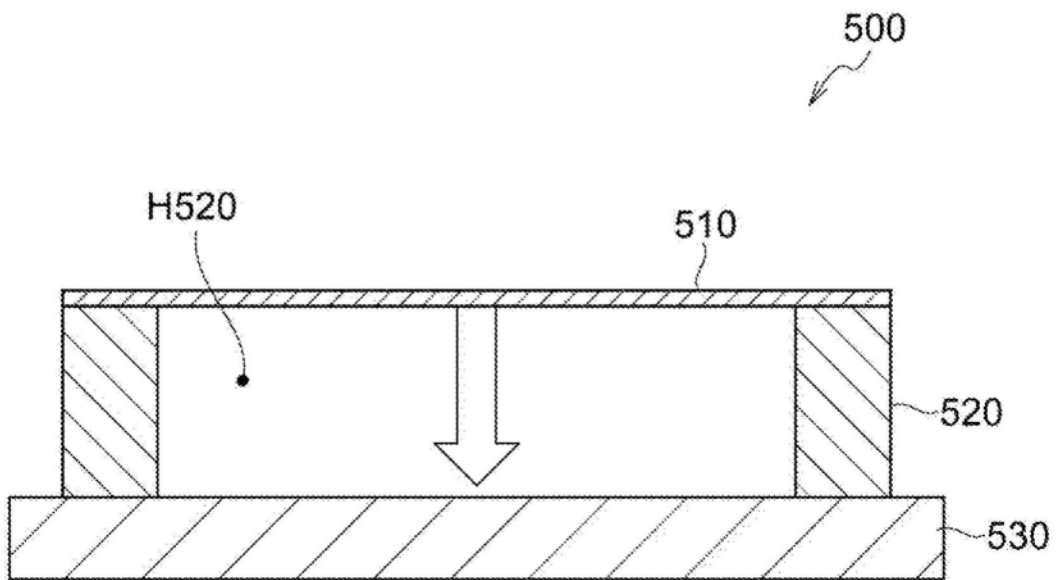


图2

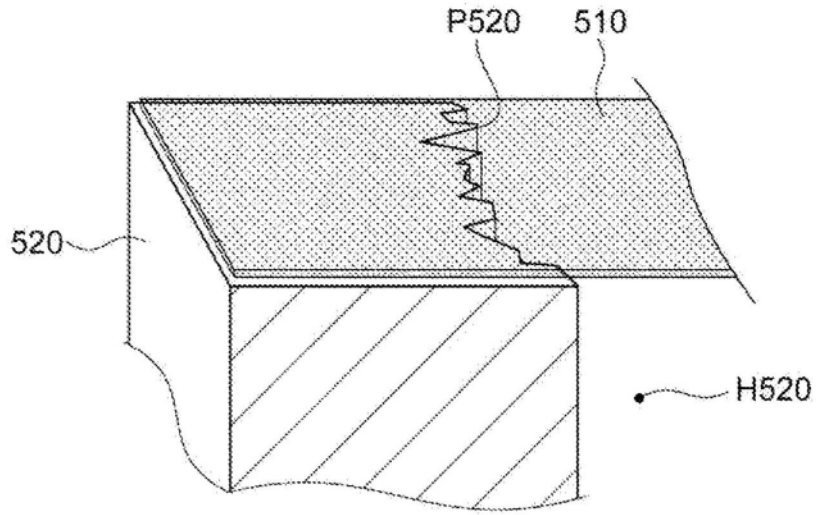


图3A

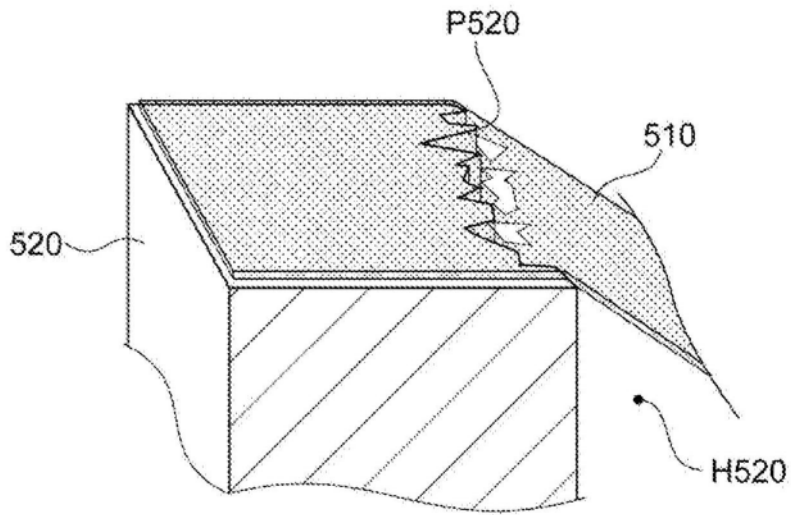


图3B

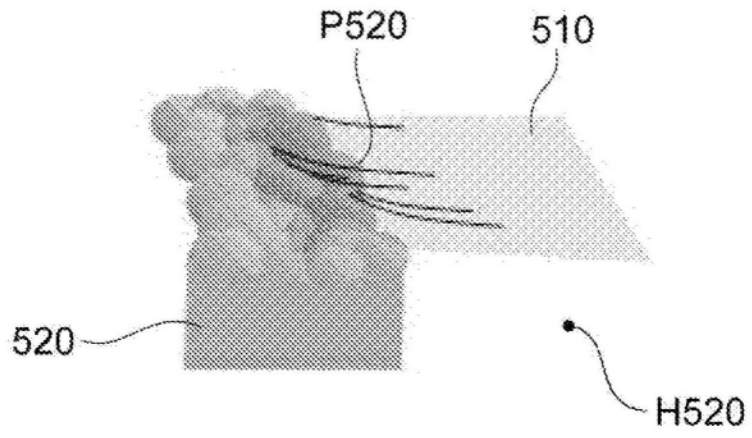


图3C

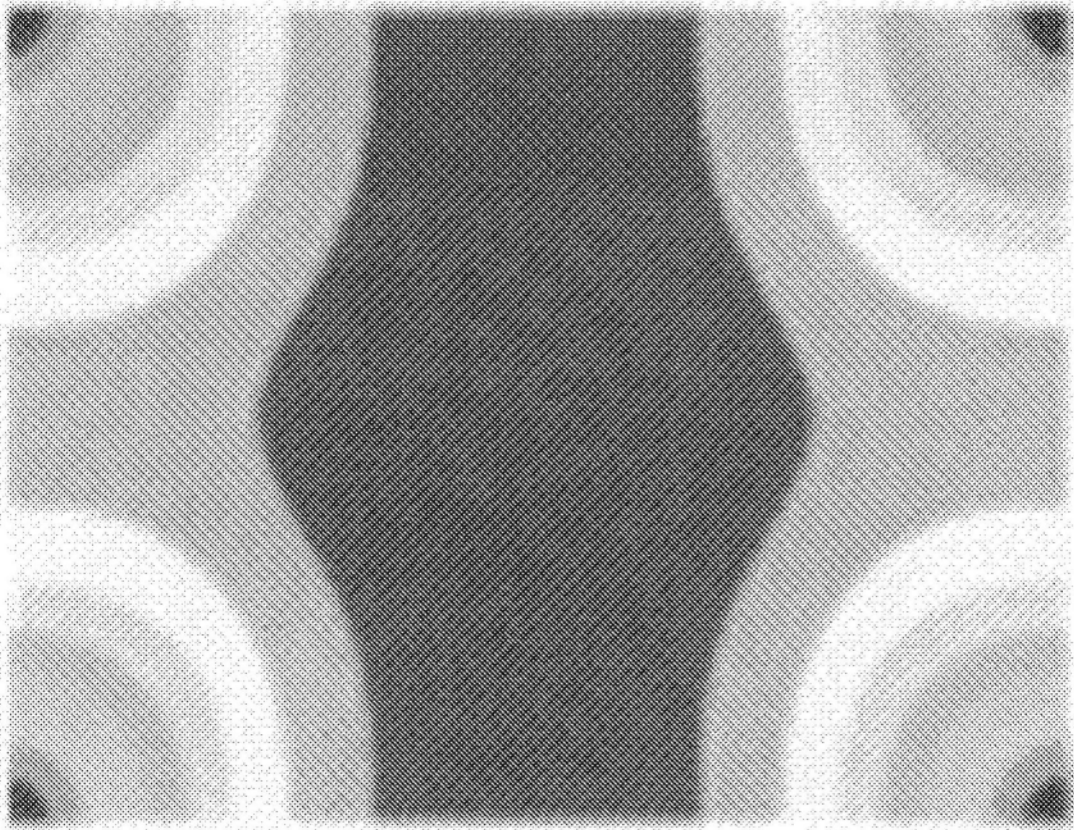


图4

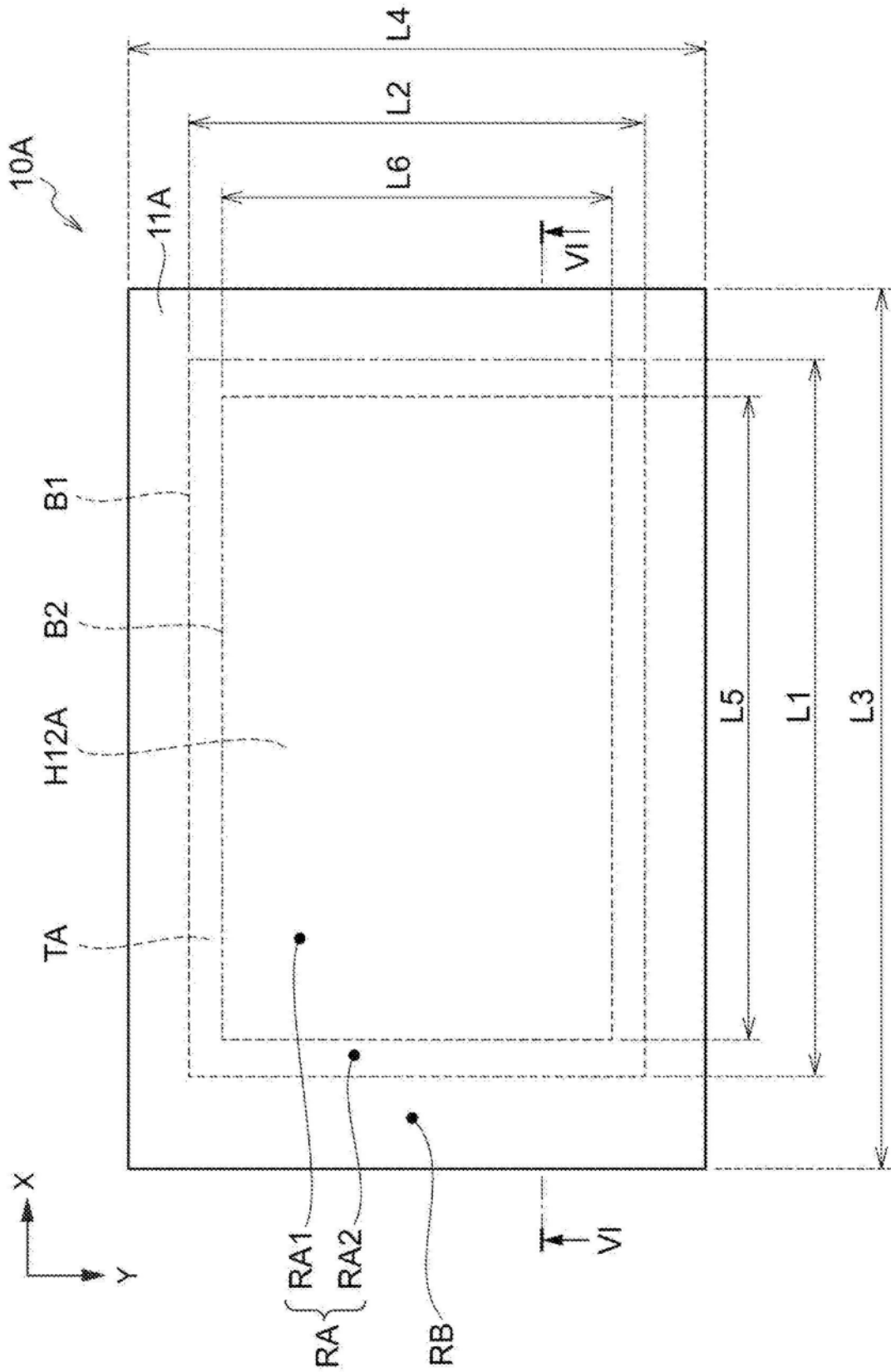


图5

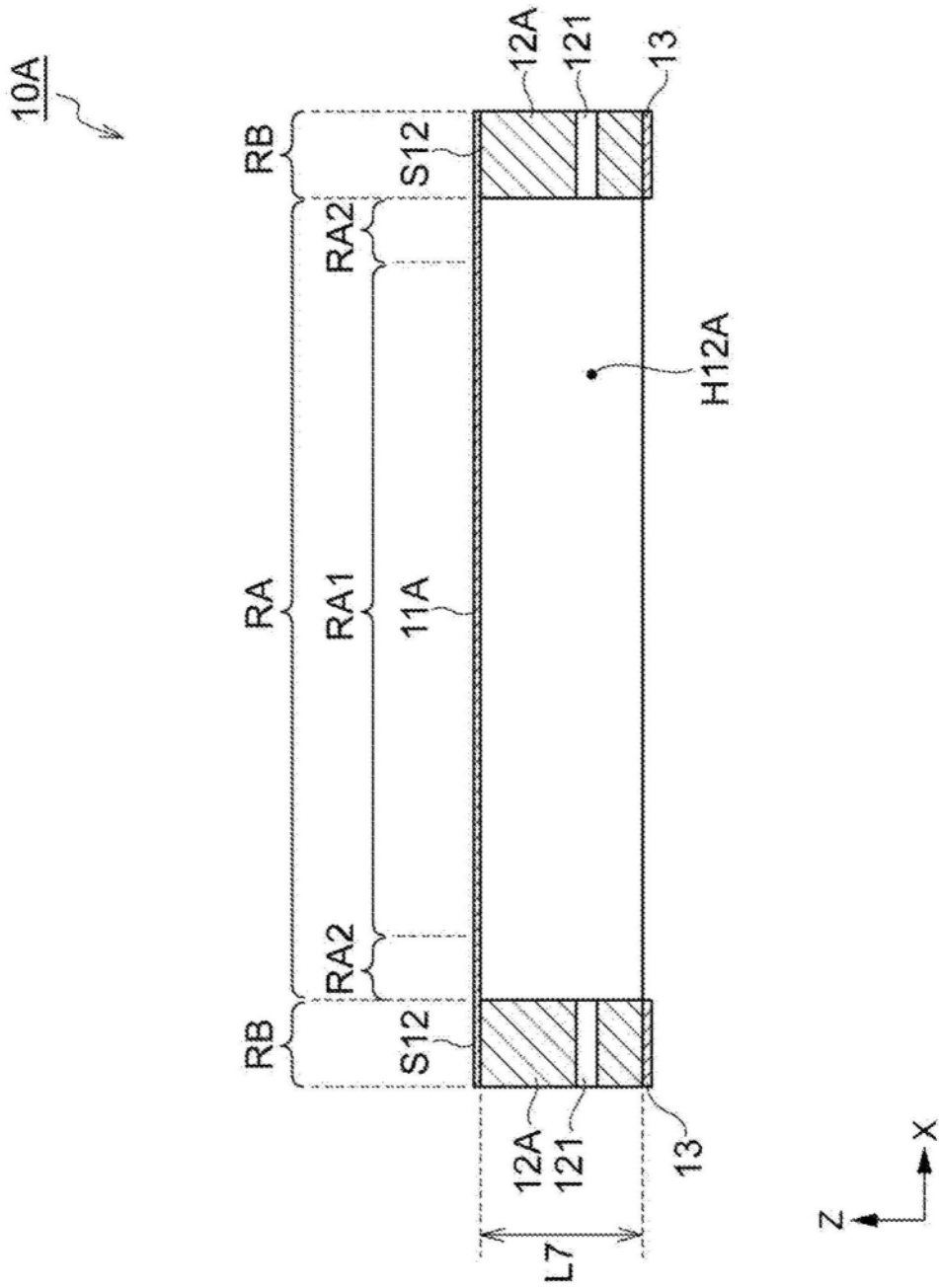


图6

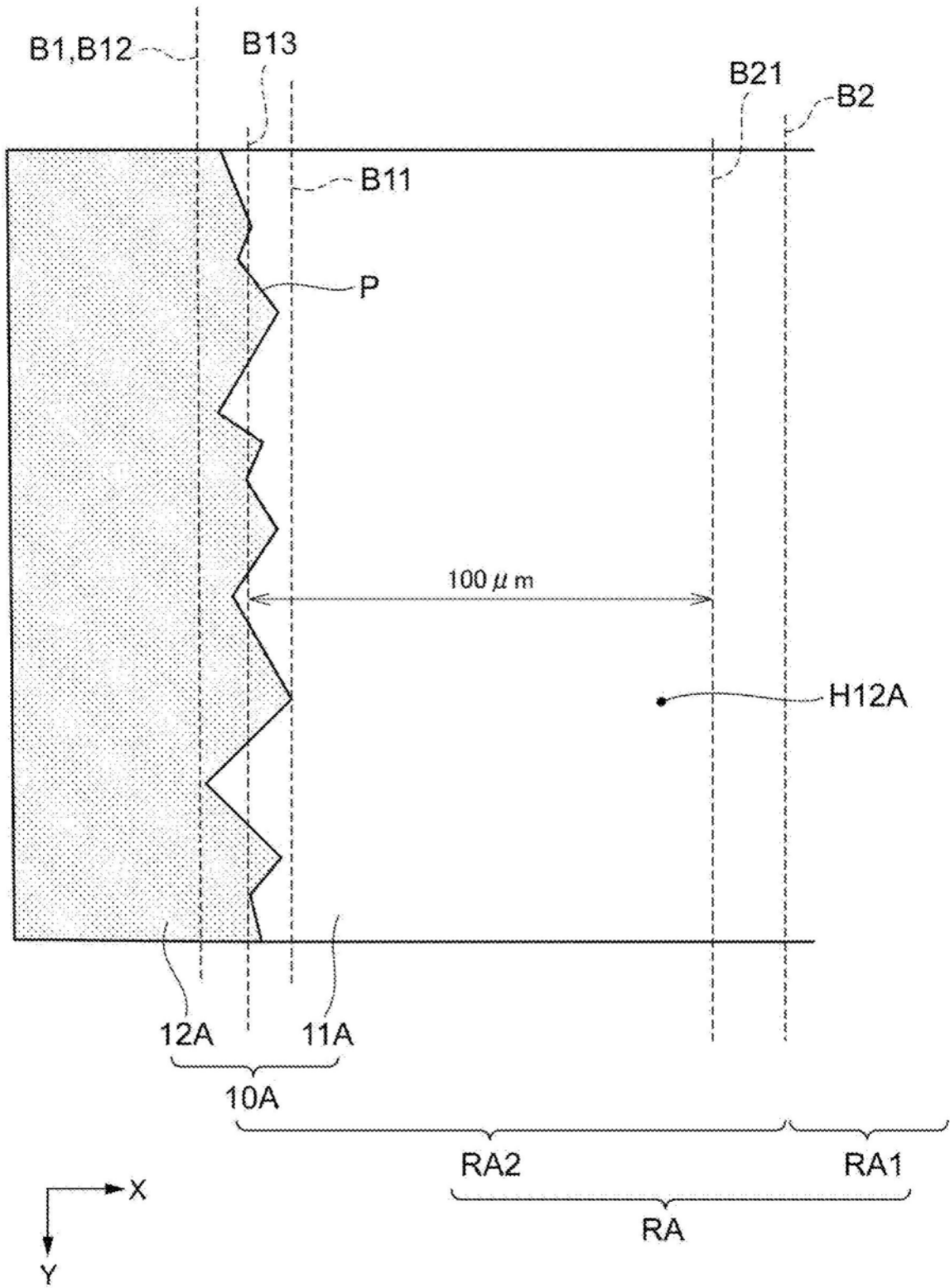


图7

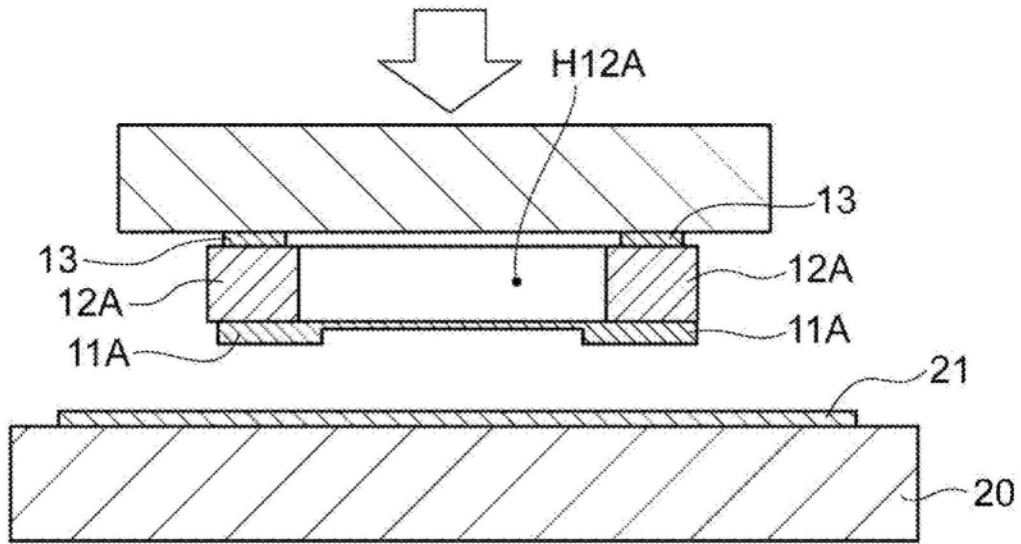


图8A

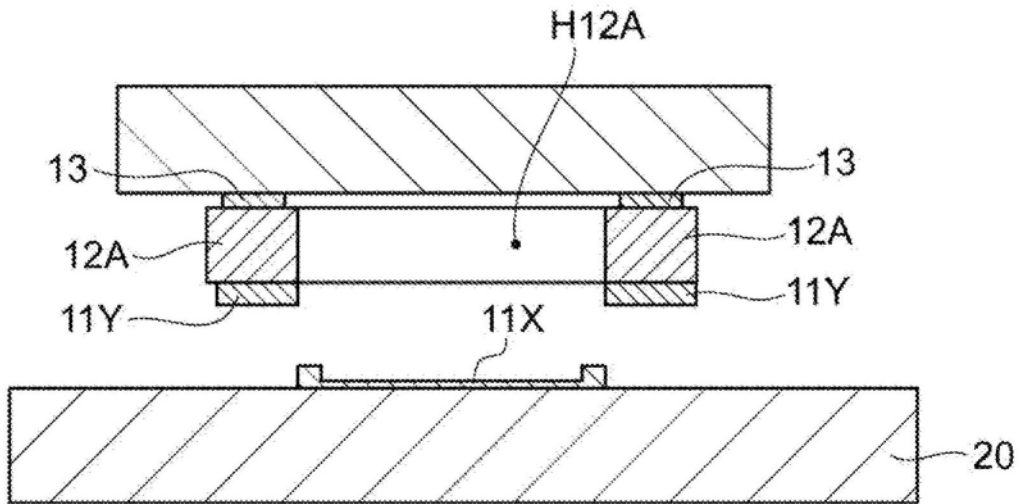


图8B

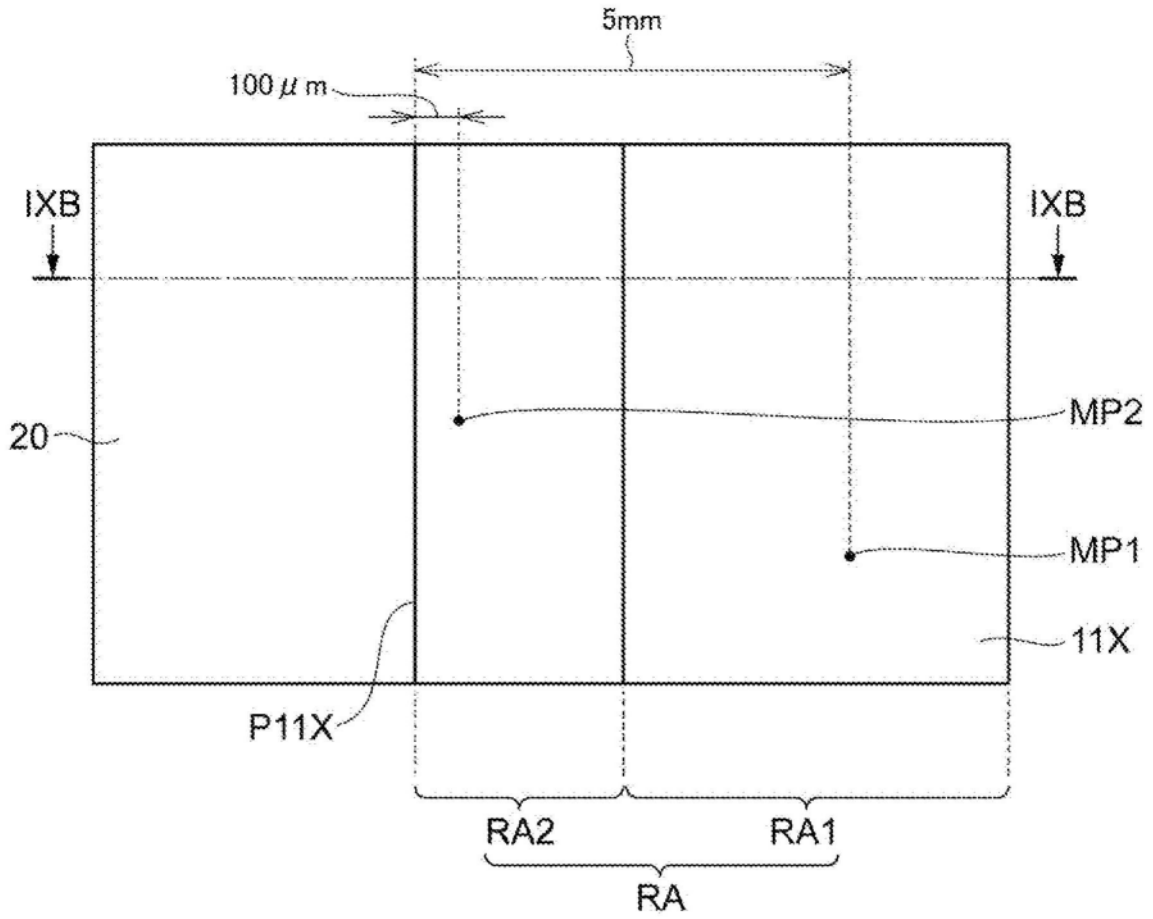


图9A

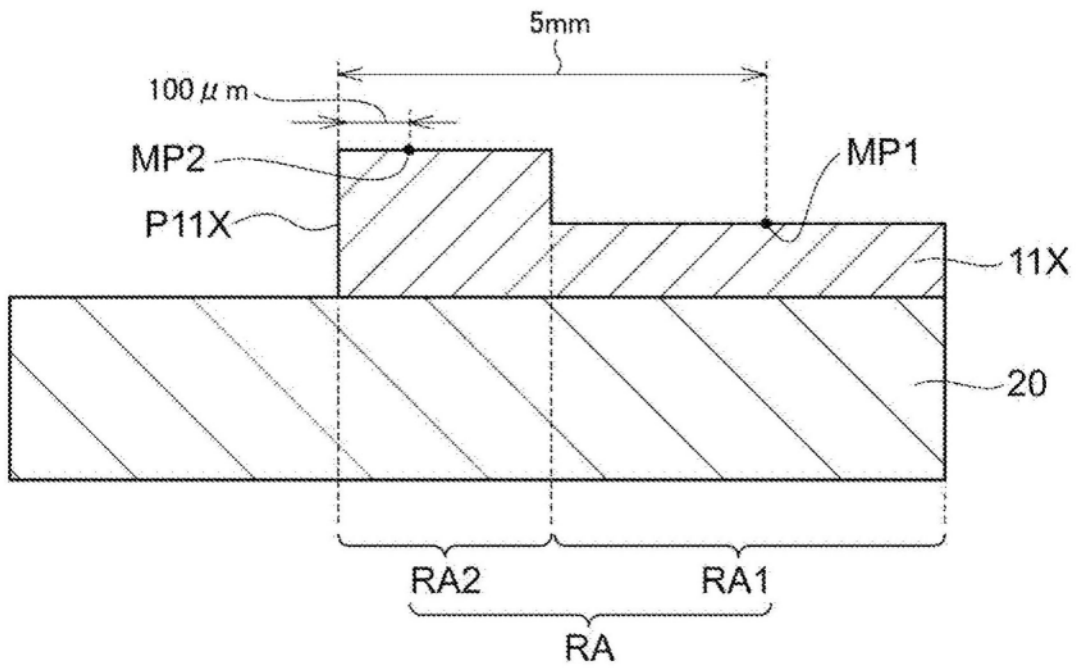


图9B

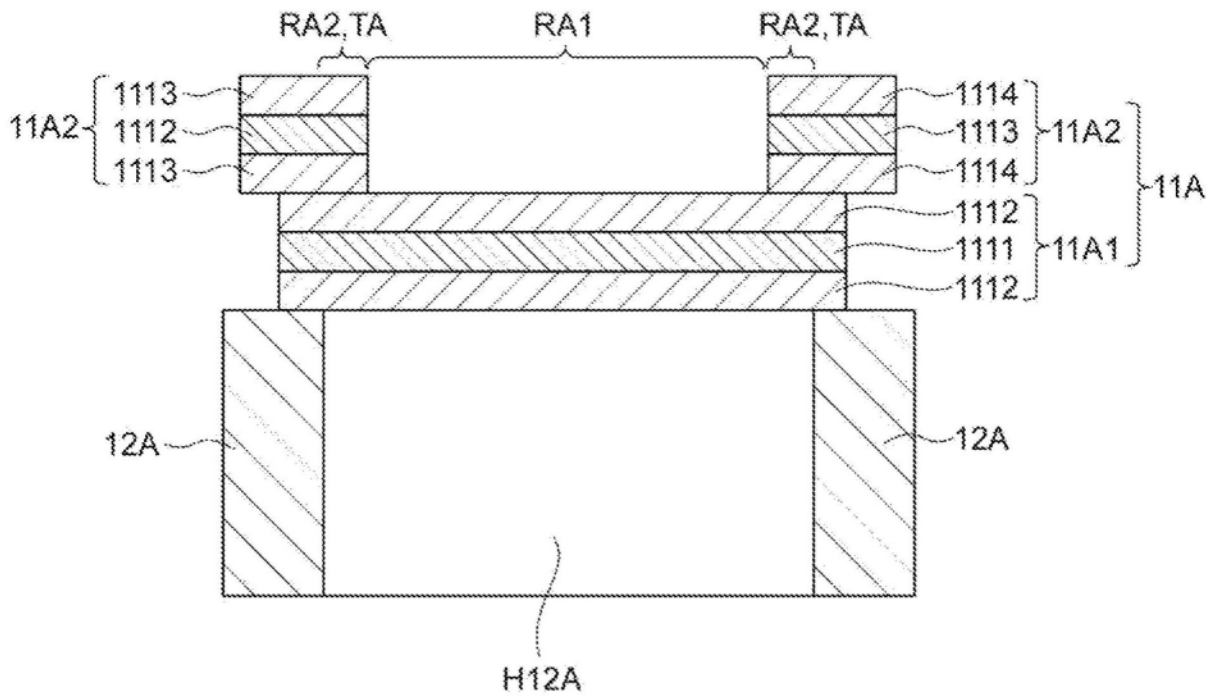


图10

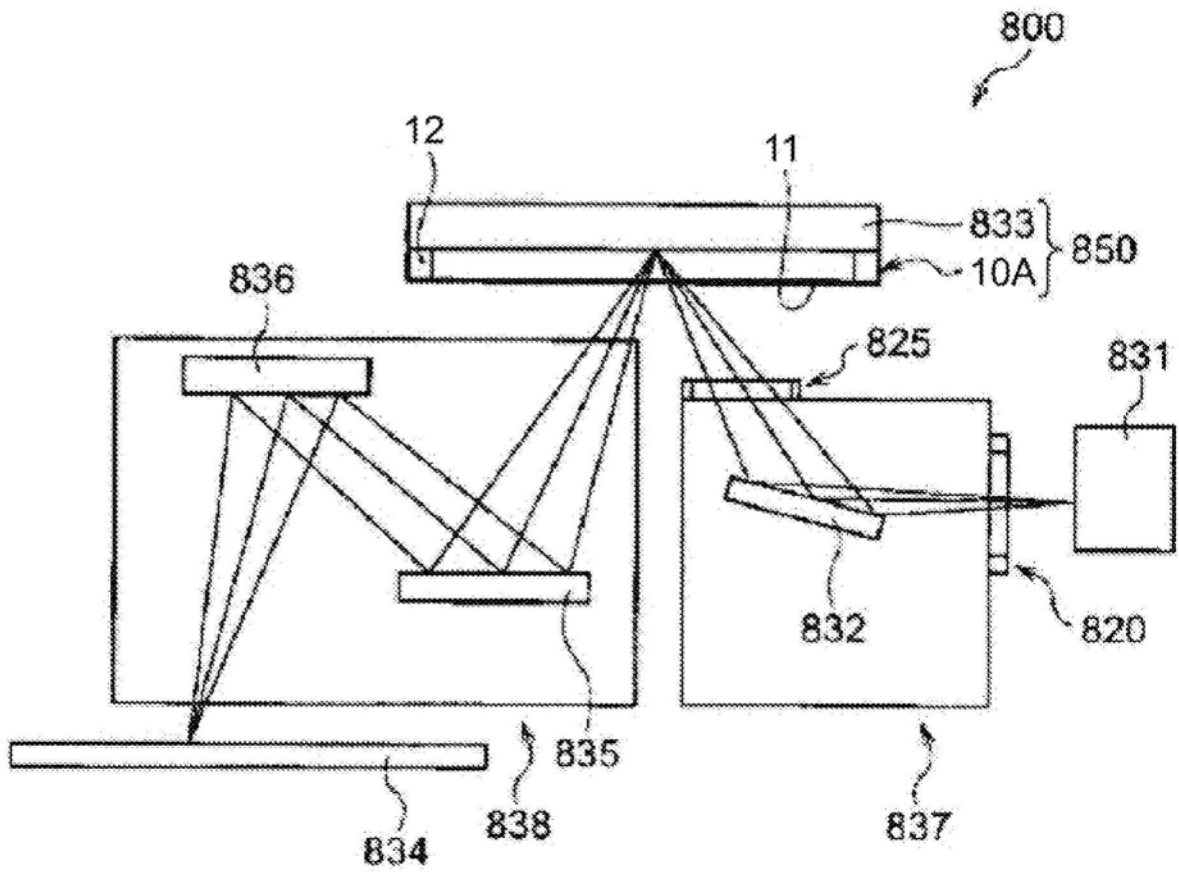


图11

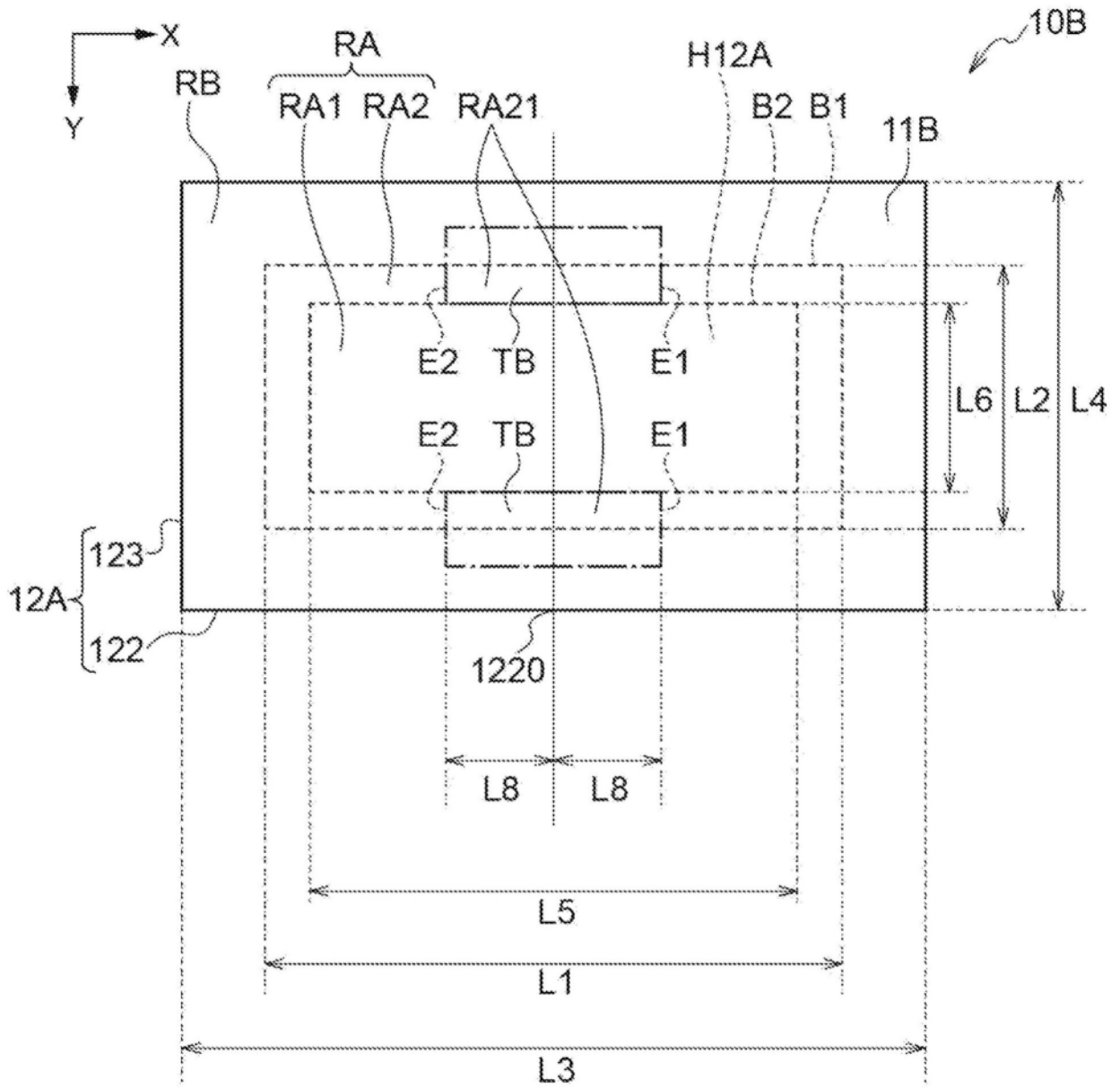


图12

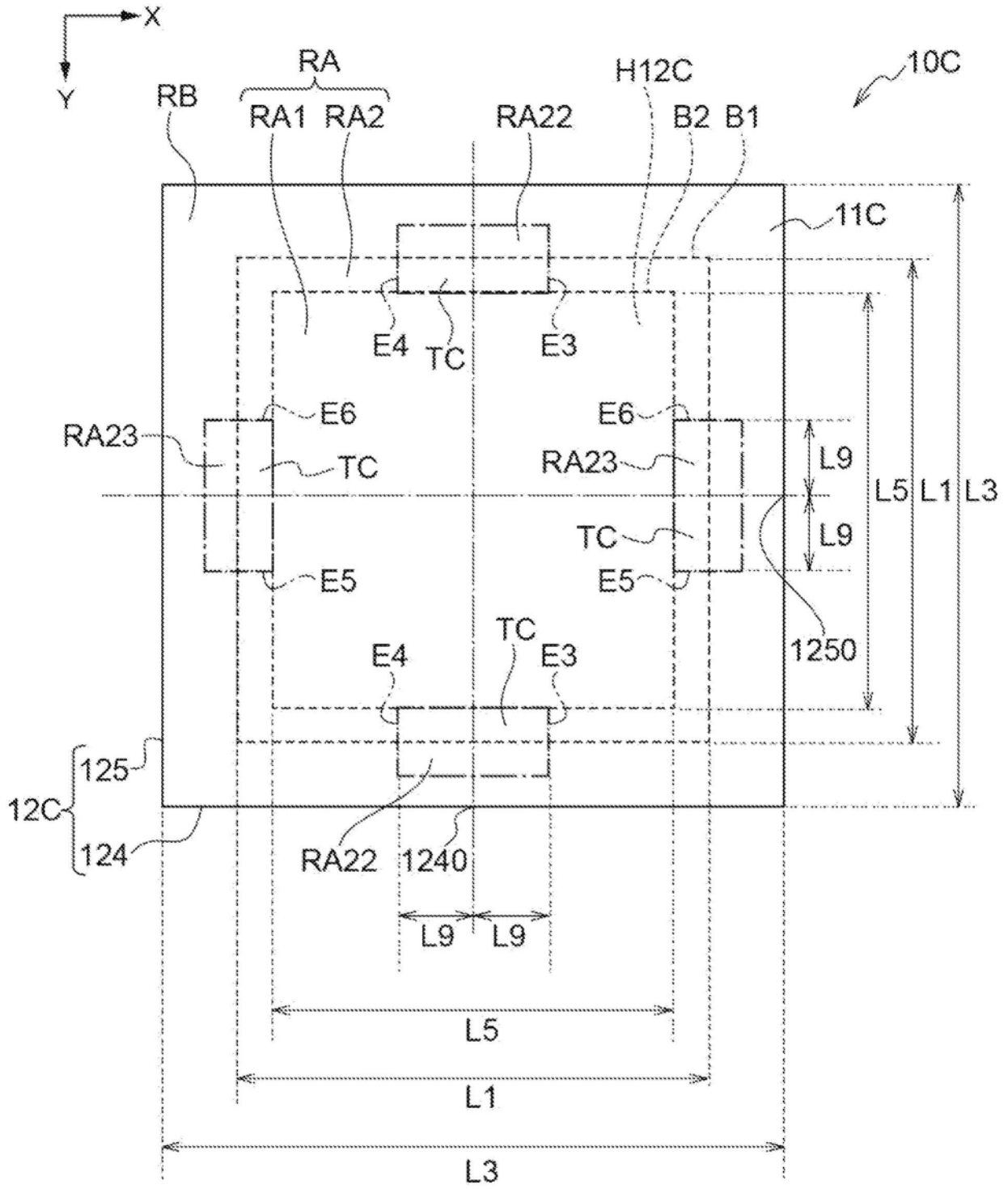


图13

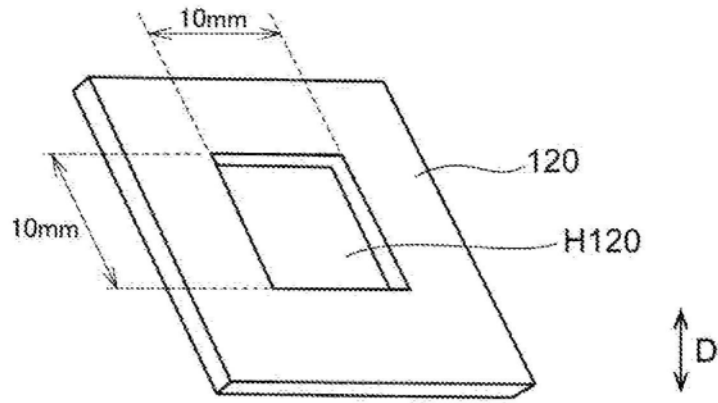


图14A

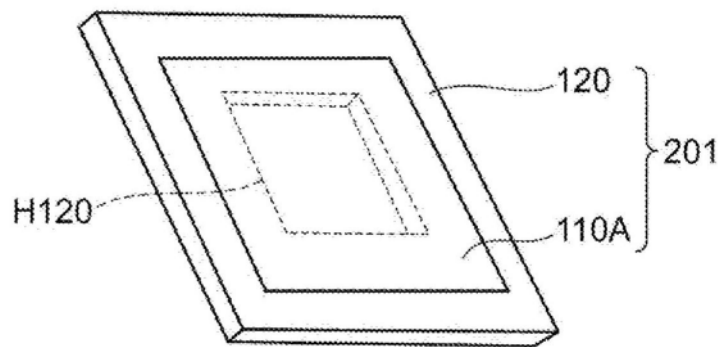


图14B

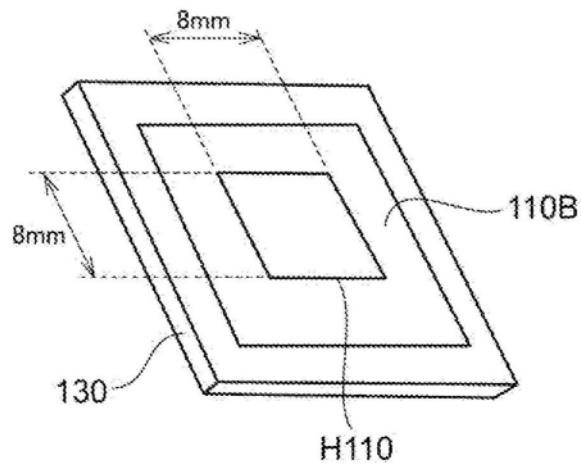


图14C

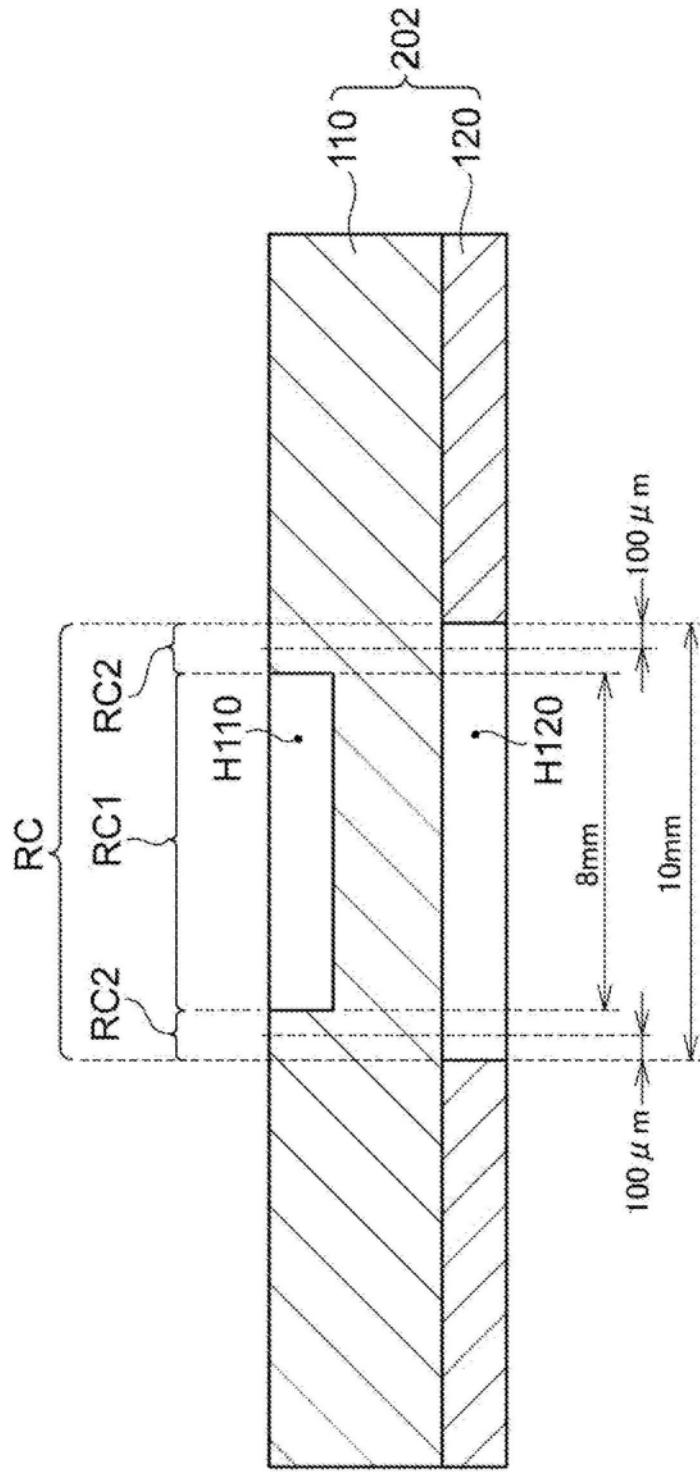


图15

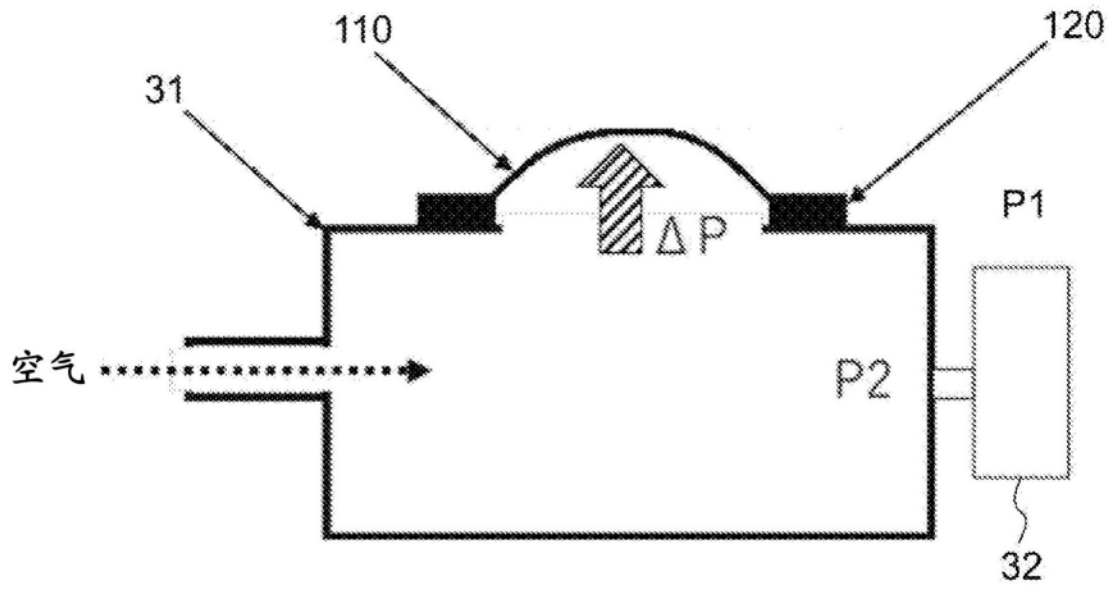


图16A

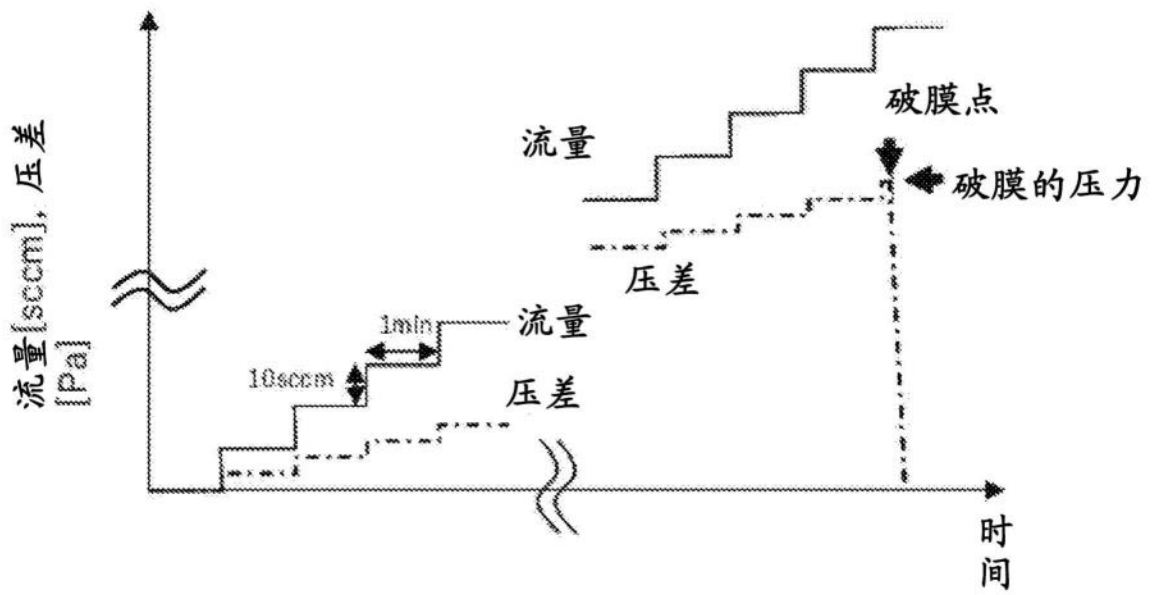


图16B

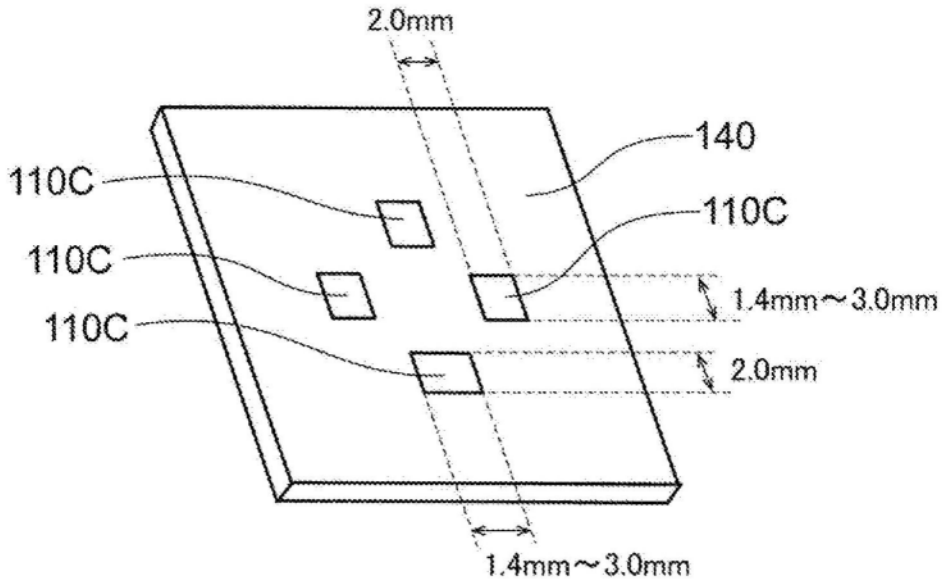


图17A

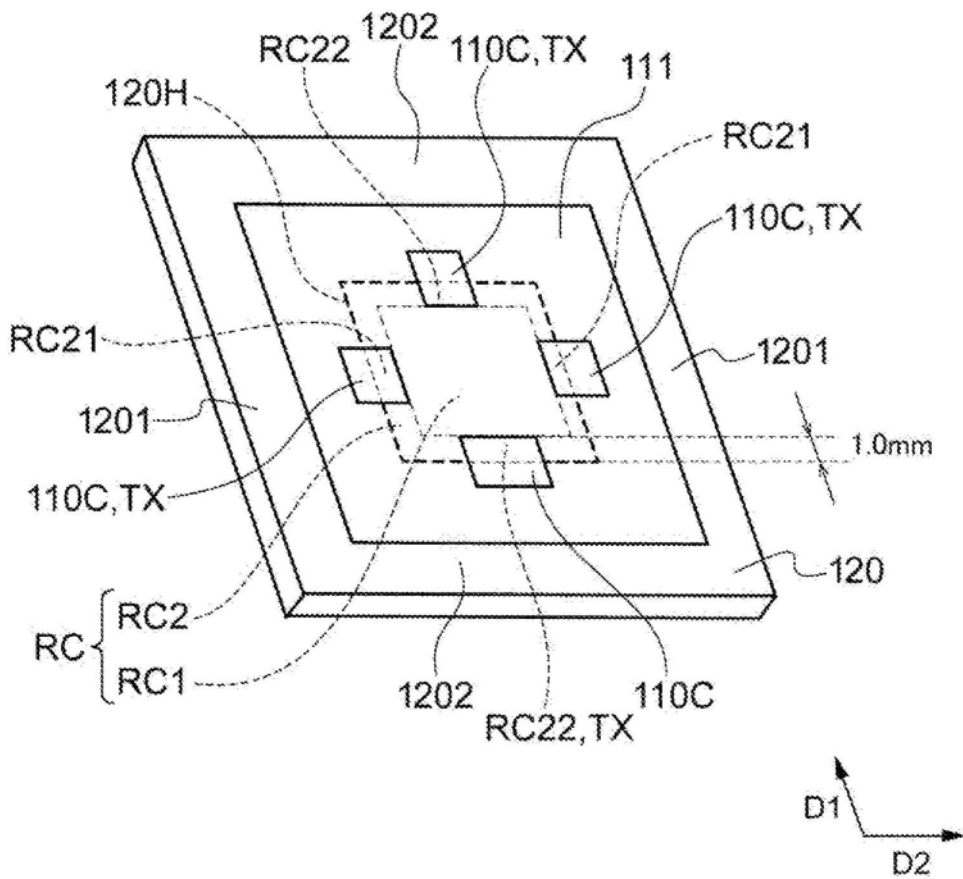


图17B

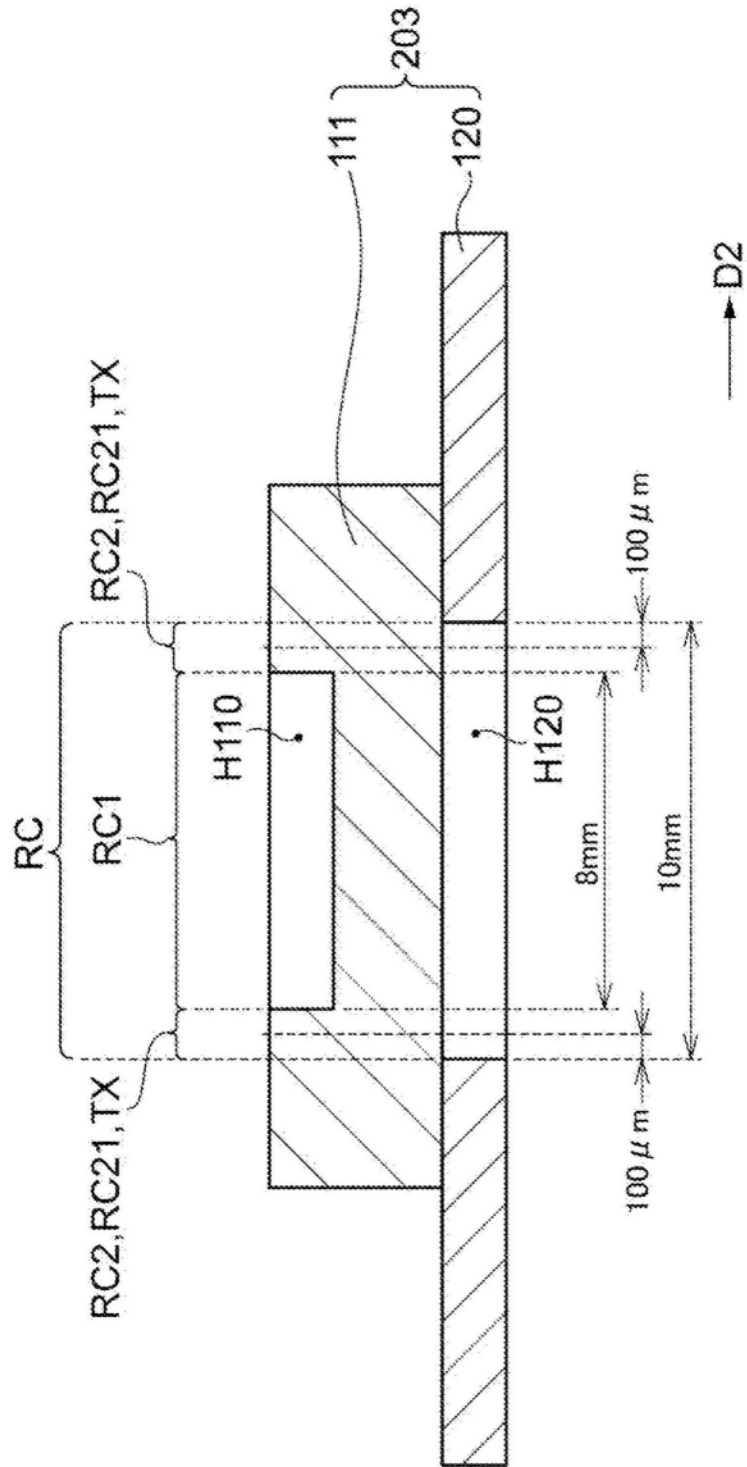


图18