

明 細 書

発明の名称：

ペリクル中間体、ペルクル、ペリクル中間体の製造方法、およびペリクルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ペリクル中間体、ペルクル、ペリクル中間体の製造方法、およびペリクルの製造方法に関し、より特定的には、ペリクル膜の品質を向上することのできるペリクル中間体、ペルクル、ペリクル中間体の製造方法、およびペリクルの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造プロセスに用いられるフォトリソグラフィ技術においては、半導体ウエハにレジストを塗布し、塗布したレジストの必要な箇所に対してフォトマスクを用いて露光光を照射することにより、半導体ウエハ上に必要な形状のレジストパターンが作製される。

[0003] 半導体デバイスの製造プロセスにおいては、半導体デバイスの微細化に伴い、フォトリソグラフィ技術の微細化に対する要求が高まっている。近年では、露光光として従来のKrF（フッ化クリプトン）エキシマレーザーを光源とする光（波長：248nm）やArF（フッ化アルゴン）エキシマレーザーを光源とする光（波長：193nm）などよりも短波長であるEUV（Extreme Ultra Violet）光（波長：13.5nm）などを用いることが検討されている。

[0004] フォトリソグラフィ技術において、レジストに対して露光光を照射する際には、ペリクルと呼ばれる防塵用のカバーでフォトマスクを覆うことにより、フォトマスクへの異物の付着が防止される。ペリクルのペリクル膜としては、露光光の透過性が高く、露光光に対する耐性が高い（高温時の変質や変形が少ない）材料が適している。ペリクル膜としては、ArF世代までは有機系薄膜が用いられていた。しかし、EUV世代ではより高い透過率および

耐性を有する材料として、S i (ケイ素)、S i N (窒化ケイ素)、C (グラファイト、グラフェン、D L C (ダイヤモンドライクカーボン)、またはアモルファスカーボンなど)、またはS i C (炭化ケイ素) などよりなるペリクル膜を用いることが検討されている。

[0005] S i よりなるペリクル膜を含むペリクルの製造方法に関する技術として、下記特許文献1には、S O I (S i l i c o n O n I n s u l a t o r) 基板に対してS i 結晶膜よりなる環状のペリクルフレームを接着し、S O I 基板のS i 膜およびS i 酸化膜を除去することでS i よりなるペリクル膜を製造する、ペリクルの製造方法が開示されている。

[0006] 光のエネルギーは波長の長さに反比例して大きくなるため、露光光の波長が短くなるとペリクル膜が露光光から受けるエネルギーは大きくなる。このため、露光光の短波長化に伴って、ペリクル膜には露光光に対するより高い耐性が要求されており、このようなペリクル膜の材料としては、S i よりも熱的および化学的に安定であるS i Cの方が好適である。

[0007] S i C よりなるペリクル膜を含むペリクルの製造方法に関する技術として、下記特許文献2には、シリコンウエハ上にL P C V D (L o w P r e s s u r e C h e m i c a l V a p o r D e p o s i t i o n) 法により多結晶S i C膜を成膜し、C M P (C h e m i c a l M e c h a n i c a l P o l i s h i n g) 法により多結晶S i C膜を150nmの厚さに研磨し、K O H (水酸化カリウム) 水溶液を用いてシリコンウエハをウエットエッチングする製造方法が開示されている。

[0008] 下記特許文献2の技術には、シリコンウエハをウエットエッチングする際にペリクル膜が破損しやすいという問題があった。この問題を解決し得る技術が下記特許文献3には開示されている。下記特許文献3には、S O I 基板を下地としてS i Cよりなるペリクル膜を形成し、S O I 基板の中央部を除去することにより凹部の底部にペリクル膜の裏面を露出させる製造方法が開示されている。下記特許文献3の技術によれば、S i 基板とペリクル膜との間にS i 酸化膜を介在させることにより、ペリクル膜内部の引張応力を緩和

することができ、製造時のペリクル膜の破損を抑制することができる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2009-116284号公報

特許文献2：国際公開第2014/188710号パンフレット

特許文献3：特開2018-115094号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 特許文献2および3の技術には、ペリクル膜の品質が低いという問題があった。

[0011] 本発明は、上記課題を解決するためのものであり、その目的は、ペリクル膜の品質を向上することのできるペリクル中間体、ペリクル、ペリクル中間体の製造方法、およびペリクルの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の一の局面に従うペリクル中間体は、Si基板と、Si基板の表面に形成されたSi酸化膜と、Si酸化膜の表面に形成されたSi層とを備え、Si層は、Si層の表面に近づくに従ってCOP (Crystalline Originated Particle) 数が減少する部分である低COP部であって、Si層の表面を構成する部分に形成された低COP部を含む。

[0013] 本発明の他の局面に従うペリクルは、環状の平面形状を有するSi基板と、環状の平面形状を有し、Si基板の表面に形成されたSi酸化膜と、環状の平面形状を有し、Si酸化膜の表面に形成されたSi層と、Si層の表面に形成されたSiC膜とを備え、Si層は、Si層の表面に近づくに従ってCOP数が減少する部分である低COP部であって、Si層の表面を構成する部分に形成された低COP部を含む。

[0014] 本発明のさらに他の局面に従うペリクル中間体の製造方法は、Si層であって、表面に近づくに従ってCOP数が減少する部分である低COP部であ

って、表面を構成する部分に形成された低COP部を含むSi層を準備する工程と、第1のSi基板と、第1のSi基板の表面に形成された第1のSi酸化膜とを含む第1の酸化膜基板を準備する工程と、第2のSi基板と、第2のSi基板の表面に形成された第2のSi酸化膜とを含む第2の酸化膜基板を準備する工程と、Si層の表面に対して、第1のSi酸化膜を接合する工程と、第1のSi酸化膜を接合する工程の後で、Si層の裏面を構成する部分を除去する工程と、Si層の裏面を構成する部分を除去する工程の後で、Si層の裏面に対して、第2のSi酸化膜を接合する工程と、第2のSi酸化膜を接合する工程の後で、Si酸化物のエッチング速度よりもSiのエッチング速度の方が速い条件で、第1のSi基板をウェットエッチングすることにより、第1のSi酸化膜を露出させる工程と、第1のSi酸化膜を露出させる工程の後で、第1のSi酸化膜を除去することにより、Si層の表面を露出させる工程とを備える。

[0015] 上記製造方法において好ましくは、第1の酸化膜基板を準備する工程において、第1のSi基板と、第1のSi基板の表面および裏面に形成された第1のSi酸化膜とを含む第1の酸化膜基板を準備し、第1のSi酸化膜を接合する工程の後で、第1のSi酸化膜における第1のSi基板の裏面に形成された部分を除去することにより、第1のSi基板の裏面を露出させる工程をさらに備える。

[0016] 上記製造方法において好ましくは、第2の酸化膜基板を準備する工程において、第2のSi基板と、第2のSi基板の表面および裏面に形成された第2のSi酸化膜とを含む第2の酸化膜基板を準備し、第2のSi酸化膜を接合する工程の後で、第2のSi酸化膜における第2のSi基板の裏面に形成された部分を除去することにより、第2のSi基板の裏面を露出させる工程をさらに備える。

[0017] 本発明のさらに他の局面に従うペリクルの製造方法は、上記製造方法を用いてペリクル中間体を製造する工程と、Si層の表面にSiC膜を形成する工程と、Si酸化物のエッチング速度よりもSiのエッチング速度の方が速

い条件で、第2のSi基板をウェットエッチングすることにより、第2のSi基板に凹部を形成し、凹部の底部に第2のSi酸化膜を露出させる工程と、凹部の底部に存在する第2のSi酸化膜およびSi層をウェットエッチングすることにより、凹部の底部にSiC膜を露出させる工程とを備える。

[0018] 上記製造方法において好ましくは、ペリクル膜中間体を製造する工程の後であって第2のSi酸化膜を露出させる工程の前に、第2のSi基板を機械的に研削することにより、第2のSi基板に凹部を形成する工程をさらに備え、第2のSi酸化膜を露出させる工程において、凹部の底部に存在する第2のSi基板をウェットエッチングすることにより、凹部の底部に第2のSi酸化膜を露出させる。

[0019] 上記製造方法において好ましくは、凹部の底部にSiC膜を露出させる工程は、凹部の底部に存在する第2のSi酸化膜をウェットエッチングすることにより、凹部の底部にSi層を露出させる工程と、凹部の底部に存在するSi層をウェットエッチングすることにより、凹部の底部にSiC膜を露出させる工程とを含み、SiC膜を露出させる工程において、Si層のウェットエッチングに用いる薬液に対してSi層を相対的に動かす。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、ペリクル膜の品質を向上することのできるペリクル中間体、ペリクル、ペリクル中間体の製造方法、およびペリクルの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の構成を示す断面図である。

[図2]本発明の一実施の形態において、SiC膜40の表面40aに対して垂直な方向から見た場合のペリクル1の構成を示す平面図である。

[図3]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の製造方法の第1の工程を示す断面図である。

[図4]アニール処理前後の図3のB部拡大図である。

[図5]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の製造方法の第2の工程を示

す断面図である。

[図6]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の製造方法の第3の工程を示す断面図である。

[図7]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の製造方法の第4の工程を示す断面図である。

[図8]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の製造方法の第5の工程を示す断面図である。

[図9]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の製造方法の第6の工程を示す断面図である。

[図10]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の製造方法の第7の工程を示す断面図である。

[図11]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の製造方法の第8の工程を示す断面図である。

[図12]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の製造方法の第9の工程を示す断面図である。

[図13]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の製造方法の第10の工程を示す断面図である。

[図14]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の製造方法の第11の工程を示す断面図である。

[図15]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の製造方法の第12の工程を示す断面図である。

[図16]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の製造方法の第12の工程の変形例の第1の工程を示す断面図である。

[図17]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の製造方法の第12の工程の変形例の第2の工程を示す断面図である。

[図18]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の製造方法の第13の工程を示す断面図である。

[図19]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の製造方法の第14の工程

を示す断面図である。

[図20]図19に示す工程においてSi基板31がウェットエッチングされる様子を模式的に示す部分拡大断面図である。

[図21]本発明の一実施の形態におけるSiのウェットエッチングの第1の方法を模式的に示す図である。

[図22]本発明の一実施の形態におけるSiのウェットエッチングの第2の方法を模式的に示す図である。

[図23]本発明の一実施の形態におけるSiのウェットエッチングの第3の方法を模式的に示す図である。

[図24]図1に示すペリクル1におけるA部拡大図である。

[図25]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の製造方法の第15の工程を示す断面図である。

[図26]本発明の一実施の形態におけるペリクル1の製造方法の第16の工程を示す断面図である。

[図27]本発明の一実施の形態におけるCOP検知装置80によるCOPの検知方法を説明する図である。

[図28]参考例におけるペリクル100の製造方法を示す図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の一実施の形態について、図面に基づいて説明する。

[0023] 図1は、本発明の一実施の形態におけるペリクル1の構成を示す断面図である。なお図1は、SiC膜40の表面40aに対して垂直な平面で切った場合の断面図である。

[0024] 図1を参照して、本実施の形態におけるペリクル1（ペリクルの一例）は、SiCよりなるペリクル膜が支持基板によって部分的に支持されたSiC自立基板であり、支持基板41と、ペリクル膜としてのSiC膜40（SiC膜の一例）とを備えている。

[0025] 支持基板41は、Si基板31（Si基板の一例）と、Si酸化膜32（Si酸化膜の一例）と、Si層10（Si層の一例）とを含んでいる。Si

基板 3 1、S i 酸化膜 3 2、および S i 層 1 0 の各々は、S i C 膜 4 0 の表面 4 0 a に対して垂直な方向から見た場合に環状の平面形状を有している。

[0026] S i 基板 3 1 の表面 3 1 a には、S i 酸化膜 3 2 が形成されている。S i 酸化膜 3 2 の表面 3 2 a には S i 層 1 0 が形成されている。S i 層 1 0 の表面 1 0 a には (1 1 1) 面が露出している。S i 層 1 0 の表面 1 0 a には (1 0 0) 面や (1 1 0) 面が露出していてもよい。S i 層 1 0 は、S i 層 1 0 の表面 1 0 a を構成する部分に形成された低 C O P 部 1 1 (低 C O P 部の一例) を含んでいる。低 C O P 部は、S i 層の表面に近づくに従って C O P 数が減少する部分である。

[0027] S i 層 1 0 の表面 1 0 a (支持基板 4 1 の表面 4 1 a) には S i C 膜 4 0 が形成されている。S i C 膜 4 0 は、支持基板 4 1 の裏面 4 1 b および側面 4 1 c には形成されていなくてもよいし、支持基板 4 1 の裏面 4 1 b および側面 4 1 c にも形成されていてもよい。支持基板 4 1 は環状であるため、支持基板 4 1 の中央部には凹部 4 2 が形成されている。凹部 4 2 は S i C 膜 4 0 によって覆われており、凹部 4 2 の底部には S i C 膜 4 0 の裏面 4 0 b が露出している。

[0028] S i C 膜 4 0 は、1 0 n m 以上 1 6 0 n m 以下の厚さ w 1 を有している。厚さ w 1 は 1 5 n m 以上であることが好ましく、3 0 n m 以下であることが好ましい。S i C 膜 4 0 は、単結晶 3 C - S i C、多結晶 3 C - S i C、またはアモルファス S i C などよりなっている。S i C 膜 4 0 が S i 基板上に形成される場合、一般的に S i C 膜 4 0 は 3 C - S i C よりなっている。

[0029] 図 2 は、本発明の一実施の形態において、S i C 膜 4 0 の表面 4 0 a に対して垂直な方向から見た場合のペリクル 1 の構成を示す平面図である。図 2 では、支持基板 4 1 の形状を示す目的で、支持基板 4 1 は点線で示されているが、実際には支持基板 4 1 は直接には見えない。

[0030] 図 2 を参照して、S i C 膜 4 0、支持基板 4 1、および凹部 4 2 の各々は、任意の平面形状を有している。S i C 膜 4 0 はその外周端部を環状の支持基板 4 1 によって支持されている。これにより、S i C 膜 4 0 の機械的強度

が支持基板41によって補強されている。SiC膜40、支持基板41、および凹部42の各々は、たとえば図2(a)に示すように、円の平面形状を有していてもよいし、図2(b)に示すように、矩形の平面形状を有していてもよい。図2(b)では、支持基板41は四角環状の平面形状を有している。さらに図2(c)に示すように、SiC膜40および支持基板41の各々は円の平面形状を有しており、凹部42は矩形の平面形状を有していてもよい。凹部42の大きさは任意であり、ペリクル1に要求される機械的強度などに応じて決定されてもよい。

[0031] 次に、本実施の形態におけるペリクル1の製造方法について、図3～図26を用いて説明する。

[0032] 図3を参照して、たとえば円板状のSi基板10を準備する。Si基板10は、互いに平行な方向に延在する表面10aおよび裏面10bを含んでいる。Si基板10は、Si基板10の表面10aを構成する部分に低COP部11を含んでいる。COPとは、100nm～200nmのサイズを有する八面体形状の空孔である。COPは、Si基板の結晶成長中に結晶内に生じる。

[0033] 図4は、アニール処理前後の図3のB部拡大図である。

[0034] 図4を参照して、Si基板10は、アルゴン雰囲気や水素雰囲気などの低酸素雰囲気で、1100℃以上1300℃以下の温度で、低COP部を含まないSi基板12をアニール処理することにより得られる。アニール処理前のSi基板12内には、多数のCOP13がほぼ均等に分散して存在している(図4(a))。アニール処理前のSi基板12内の平均のCOP濃度は、たとえば 1×10^6 個/cm³である。

[0035] 上記のアニール処理が施されると、Si基板12の表面12a(Si基板10の表面10a)付近に存在していたCOP13はSi基板12の外部に開放される。Si基板12の表面12aに近い位置に存在するCOP13であるほど、Si基板12の外部に開放されやすくなる。その結果、Si基板10の表面10aを構成する部分に、表面10aに近づくに従ってCOP数

が減少する部分である低COP部11が発生する(図4(b))。アニール処理後のSi基板10の表面10aのCOP濃度は、たとえば0~1個/cm³である。

[0036] なお、上記のアニール処理によりSi基板10の裏面10bを構成する部分にも低COP部が発生してもよい。Si基板12のCOPを低減させる方法としては、上記のアニール処理の他、Si基板12の作製時の結晶成長速度を制御する方法やSiをホモエピタキシャル成長する方法などであってもよい。

[0037] 図5を参照して、酸化膜基板20(第1の酸化膜基板の一例)を準備する。酸化膜基板20は、Si基板21(第1のSi基板の一例)と、Si酸化膜22(第1のSi酸化膜の一例)とを含んでいる。Si基板21はSi基板10と同一の平面形状を有している。Si基板21は、互いに平行な方向に延在する表面21aおよび裏面21bと、側面21cとを含んでいる。Si酸化膜22は、Si基板21の表面21a、裏面21b、および側面21cに形成されており、Si基板21全体を覆っている。酸化膜基板20は、Si基板21全体を熱酸化することにより作製される。Si基板21の表面21aに形成されたSi酸化膜22は、0.5μm以上5μm以下の厚さを有していることが好ましく、2μmの厚さを有していることがより好ましい。

[0038] 同様に、酸化膜基板30(第2の酸化膜基板の一例)を準備する。酸化膜基板30は、酸化膜基板20と同一の構成を有しており、Si基板31(第2のSi基板の一例)と、Si酸化膜32(第2のSi酸化膜の一例)とを含んでいる。Si基板31はSi基板10と同一の平面形状を有している。Si基板31は、互いに平行な方向に延在する表面31aおよび裏面31bと、側面31cとを含んでいる。Si酸化膜32は、Si基板31の表面31a、裏面31b、および側面31cに形成されており、Si基板31全体を覆っている。酸化膜基板30は、Si基板31全体を熱酸化することにより作製される。Si基板31の表面31aに形成されたSi酸化膜32は、

0.5 μm 以上5 μm 以下の厚さを有していることが好ましく、2 μm の厚さを有していることがより好ましい。

[0039] なお、酸化膜基板20および30は、Si酸化膜がSi基板の表面にのみ形成されたものであってもよい。Si酸化膜22および32の形成方法は任意であり、熱酸化以外の方法であってもよい。

[0040] 図6を参照して、次に、Si基板10の表面10aに対して、Si酸化膜22におけるSi基板21の表面21aに形成された部分を接合する。これにより、Si基板10と酸化膜基板20とが互いに接合される。以降の工程において、Si基板10はSi層10となる。

[0041] 図7を参照して、Si層10と酸化膜基板20とを接合した後で、Si層10の裏面10bを構成する部分のSiを研削する。低COP部11は除去されず残存する。研削後のSi層10の厚さw2は20 μm 以上100 μm 以下であることが好ましく、50 μm であることがより好ましい。

[0042] Si層10のSiの除去方法は任意であり、研削の他、ドライエッチングまたはウェットエッチングなどの方法であってもよい。

[0043] 図8を参照して、Si層10と酸化膜基板20とを接合した後で、Si酸化膜22におけるSi基板21の裏面21bおよび側面21cに形成されている部分を除去する。これにより、Si基板21の裏面21bおよび側面21cが露出し、Si酸化膜22はSi基板21の表面21aにのみ残存する。

[0044] Si酸化膜22の除去方法は任意であり、ドライエッチングの他、ウェットエッチングまたは研削などの方法であってもよい。酸化膜基板20として、Si酸化膜22がSi基板21の表面21aにのみ形成されたものを準備した場合、図8に示す工程は省略されてもよい。

[0045] 図9を参照して、Si層10の裏面10bを構成する部分のSiを除去した後で、Si層10の裏面10bに対して、Si酸化膜32におけるSi基板31の表面31aに形成された部分を接合する。これにより、Si層10と酸化膜基板30とが接合される。

- [0046] 図10を参照して、Si層10と酸化膜基板30とを接合した後、得られた構造を上下反転させる。
- [0047] 図11を参照して、上下反転した後で、Si酸化膜32におけるSi基板31の裏面31bおよび側面31cに形成されている部分を除去する。これにより、Si酸化膜32はSi基板31の表面31aにのみ残存する。
- [0048] Si酸化膜32の除去方法は任意であり、ドライエッチングの他、ウェットエッチングまたは研削などの方法であってもよい。酸化膜基板30として、Si酸化膜32がSi基板31の表面31aにのみ形成されたものを準備した場合、図11に示す工程は省略されてもよい。
- [0049] 図12を参照して、上下反転した後で、Si基板21をウェットエッチングにより除去する。これにより、Si酸化膜22の表面22aが露出する。このウェットエッチングは、Si酸化物のエッチング速度よりもSiのエッチング速度の方が速い条件で行われる。Si基板21のウェットエッチングの際には、Si酸化膜22がエッチングストップとして機能し、Si基板21のエッチング速度のバラツキに起因する悪影響は、Si酸化膜22によって緩和される。これについては図20を用いて後述する。なお、上記のSi基板21のウェットエッチングを行う前に、研削などの方法によりSi基板21の一部を予め除去してもよい。
- [0050] Si基板21のウェットエッチングは、ウェットエッチングに用いる薬液に対してSi基板21を相対的に動かすことにより行われることが好ましい。これについては図21～図23を用いて後述する。
- [0051] 図13を参照して、Si酸化膜22の表面22aを露出させた後、Si酸化膜22をウェットエッチングにより除去する。これにより、Si層10の表面10aが露出し、ペリクル中間体2（ペリクル中間体の一例）が得られる。Si酸化膜22をウェットエッチングする際にはHFなどの薬液が用いられる。
- [0052] Si酸化膜22の除去方法はウェットエッチングが好ましいが、ウェットエッチングの他、ドライエッチングまたは研削などの方法であってもよい。

- [0053] ペリクル中間体2は、Si基板31と、Si基板31の表面31aに形成されたSi酸化膜32と、Si酸化膜32の表面32aに形成されたSi層10とを備えている。Si層10は、Si層10の表面10aを構成する部分に形成された低COP部11を含んでいる。
- [0054] 図14を参照して、ペリクル中間体2を得た後、Si層10の表面10a（低COP部11の表面）にSiC膜40を形成する。Si酸化膜32、Si層10、およびSiC膜40の各々の厚さを上述した範囲とすることにより、SiC膜40の機械的強度を確保することができ、後に行われる図15、図19、図25、および図26に示す各層の除去工程において、SiC膜40にクラックが発生する事態を回避することができる。
- [0055] SiC膜40は、たとえば、Si層10の表面10aを炭化することで得られたSiCよりなる下地層上に、MBE（Molecular Beam Epitaxy）法、またはCVD（Chemical Vapor Deposition）法などを用いて成膜される。またSiC膜40は、Si層10の表面10aを炭化することのみによって形成されてもよい。さらに、SiC膜40は、Si層10の表面10aにMBE法またはCVD法などを用いて成膜されてもよい。SiC膜40は低COP部11を下地として形成されるため、形成されるSiC膜40は高い品質を有している。
- [0056] 図15を参照して、次に、Si基板31の裏面31bの中央部RG1のSiを除去する（Si基板31の裏面31bをザグリ加工する）。中央部RG1のSiの除去は、Si基板31の中央部RG1のSiを機械的に研削することにより行われてもよい。また、中央部RG1のSiの除去は、Si基板31の裏面31bにおける中央部RG1を除く領域にフォトレジストを形成し、形成したフォトレジストをマスクとして中央部RG1のSiをエッチングすることにより行われてもよい。
- [0057] また、Siのウエットエッチングに用いられる薬液に対するマスクの耐性を高める場合には、中央部RG1のSiの除去は次の方法により行われてもよい。

- [0058] 図16を参照して、Si基板31の裏面31b全面に、Si酸化膜またはSi窒化膜よりなるマスク層33を形成する。続いてマスク層33上に、必要な形状にパターニングしたフォトリジスト34を形成する。
- [0059] 図17を参照して、次に、フォトリジスト34をマスクとしてマスク層33をウエットエッチングによりパターニングする。これにより、マスク層33の外周部のみが残される。マスク層33がSi酸化膜よりなる場合、マスク層33のウエットエッチングの薬液としてはフッ酸溶液などが用いられる。マスク層33がSi窒化膜よりなる場合、マスク層33のウエットエッチングの薬液としてはリン酸溶液などが用いられる。続いて、パターニングされたマスク層33をマスクとして、混酸などの薬液を用いて中央部RG1のSiをウエットエッチングにより除去する。その後、フォトリジスト34およびマスク層33を除去する。なお、フォトリジスト34は、Siのウエットエッチングの前に除去されてもよい。
- [0060] なお、マスク層33としては、Si酸化膜およびSi酸化膜以外の酸化膜または窒化膜が用いられてもよい。
- [0061] 図18を参照して、中央部RG1のSiが除去された結果、Si基板31の裏面31bには凹部42が形成される。図18において、凹部42はSi基板31を貫通しない程度の深さを有しており、凹部42の底面はSiにより構成されている。凹部42の存在により、Si基板31の中央部の厚さ（図18中縦方向の長さ）は、Si基板31の外周部の厚さよりも薄くなる。
- [0062] 図19を参照して、続いて、Si基板31における凹部42の底面RG2に存在する部分をウエットエッチングにより除去する。これにより、凹部42の底面にはSi酸化膜32の裏面32bが露出する。このウエットエッチングは、Si酸化物のエッチング速度よりもSiのエッチング速度の方が速い条件で行われる。
- [0063] 図20は、図19に示す工程においてSi基板21がウエットエッチングされる様子を模式的に示す部分拡大断面図である。
- [0064] 図20を参照して、Si基板31に付着する薬液の量の違いなどに起因し

て、平面的に見た場合にS i 基板3 1のエッチング速度にはバラツキが存在する。特に、S i 基板3 1の平面内の位置P Oのエッチング速度が、S i 基板3 1の平面内の他の位置のエッチング速度よりも遅い場合には、エッチング中の位置P Oの厚さは他の位置よりも厚くなる(図2 0 (a))。S i 基板3 1のエッチングが進行するに従って(除去されるS i 基板3 1の量が多くなるに従って)、S i 基板3 1の厚さのバラツキは顕著になる(図2 0 (b))。

[0065] S i 酸化膜3 2が存在する場合、エッチングは、S i 酸化膜3 2の裏面3 2 bに到達すると減速する。S i 酸化物のエッチング速度よりもS iのエッチング速度の方が速いためである。これにより、位置P O以外の位置のエッチングはS i 酸化膜3 2の裏面3 2 bに到達した時点で減速する一方、遅れていた位置P Oのエッチングは引き続き進行する(図2 0 (c))。その結果、S i 基板3 1は均一に除去される(図2 0 (d))。このようにして、S i 酸化膜3 2がエッチングストップとして機能し、S i 基板3 1のエッチング速度のバラツキに起因する悪影響は、S i 酸化膜3 2によって緩和される。

[0066] S i 基板3 1のウェットエッチングの際にS i 酸化膜3 2がエッチングストップとして機能したのと同様に、S i 基板2 1のウェットエッチングの際(図1 2)には、S i 酸化膜2 2がエッチングストップとして機能する。

[0067] 底面R G 2のS iのウェットエッチングは、ウェットエッチングに用いる薬液に対してS i 基板3 1を相対的に動かすことにより行われることが好ましい。S i 基板3 1を動かすことには、S i 基板3 1の位置を変えずにS i 基板3 1を回転させることと、S i 基板3 1の位置を変える(言い換えれば、S i 基板3 1を移動させる)ことと、S i 基板3 1の位置を変えながらS i 基板3 1を回転させることなどが含まれる。S iのウェットエッチングに用いる薬液としては、たとえばフッ酸および硝酸を含む混酸や、水酸化カリウム(KOH)水溶液などが用いられる。

[0068] S iのウェットエッチングの薬液として、水酸化カリウム水溶液などのア

ルカリ溶液を用いた場合、SiC膜40中に低密度で存在するピンホールを通じてSiC膜40までもがエッチングされることがある。SiC膜40がエッチングされることを抑止し、SiC膜40の品質を良好にするためには、Siのウェットエッチングの薬液として上述の混酸を用いることが好ましい。

[0069] Siのウェットエッチングの際にSi基板31を動かす方向は任意である。しかし、Si基板31を動かしている間に薬液から受ける圧力によりSiC膜40が破損する事態を回避するためには、以下の第1～第3の方法のように、SiC膜40の表面40aに対して平行な平面（図21～図23中の平面PL）内の方向にSi基板31を動かすことが好ましい。

[0070] 図21～図23は、本発明の一実施の形態におけるSiのウェットエッチングの第1～第3の方法を模式的に示す図である。なお、図21～図23の説明では、Siのウェットエッチング直前の構造を中間体3と記している。

[0071] 図21を参照して、第1の方法は、スピンエッチングによりSiを除去する方法である。第1の方法では、Si基板31の裏面31bが上を向くように中間体3を固定台HPに固定する。そして、矢印AR1で示すように、裏面31bと直交する方向に延在する回転軸を中心として固定台HPを回転させる。このようにして、中間体3の位置を変えずに中間体3を回転させた状態で、ウェットエッチングに用いる薬液MA（エッチング液）をSi基板31の裏面31bに注入する。固定台HPの回転数は、たとえば500～1500rpm程度に設定される。

[0072] 図22を参照して、第2の方法では、複数の中間体3を立てた状態で固定台HPに固定する。そして、反応容器CSの内部に充填された薬液MAに複数の中間体3を浸漬し、SiC膜40の表面40aに対して平行な平面PL内で、矢印AR2で示すように中間体3の位置を変えながら中間体3および固定台HPを回転させる。

[0073] 図23を参照して、第3の方法では、Si基板31の裏面31bが上を向くように中間体3を固定台HPに固定する。そして、反応容器CSの内部に

充填された薬液MAに中間体3を浸漬し、SiC膜40の表面40aに対して平行な平面PL内で、矢印AR3で示すように中間体3および固定台HPを直線上で往復移動させる。

[0074] 図24は、図1に示すペリクル1におけるA部拡大図である。なお、図24では、Si基板31の幅の変化量を実際のものよりも強調して示している。

[0075] 図24を参照して、フッ酸および硝酸を含む混酸は、Siを等方的にエッチングする作用を有している。このため、フッ酸および硝酸を含む混酸を薬液として用いてSiのウエットエッチングした場合には、その痕跡として、Si基板31の幅d（図24中横方向の長さ）は、SiC膜40から離れるに従って（SiC膜40からSi基板31の裏面31bに向かって）減少している。

[0076] 図25を参照して、Si酸化膜32の裏面32bを露出させた後、Si酸化膜32における凹部42の底部RG3に存在する部分をウエットエッチングにより除去する。これにより、凹部42の底面にはSi層10の裏面10bが露出する。Si酸化膜32をウエットエッチングする場合にはHFなどの薬液が用いられる。

[0077] 図26を参照して、Si層10の裏面10bを露出させた後、Si層10における凹部42の底面RG4に存在する部分をウエットエッチングにより除去する。これにより、凹部42の底面にはSiC膜40の裏面40bが露出する。以上の工程により、図1に示すペリクル1が得られる。

[0078] Si層10のウエットエッチングは、図21～図23を用いて説明した方法と同様に、Si層10のウエットエッチングに用いる薬液に対してSi層10を相対的に動かすことにより行われることが好ましい。

[0079] なお、低COP部11は次の方法で確認することができる。

[0080] ペリクル1またはペリクル中間体2において、SiC膜40を研削で除去することにより、Si層10の表面10aが露出した試料を準備する。次に、COP検知装置80を用いて試料におけるSi層10の表面10aのCO

Pを検知し、COP数を計測する。

[0081] 図27は、本発明の一実施の形態におけるCOP検知装置80によるCOPの検知方法を説明する図である。

[0082] 図27を参照して、COP検知装置80は、レーザー光照射部81a、81b、および81cと、ビームスプリッター82と、受光部83aおよび83bと、制御部84とを含んでいる。レーザー光照射部81a、81b、および81cの各々は、互いに異なる角度および方向から、試料WRの表面（Si層10の表面10a）における所定の検知位置DPに向けてレーザー光を照射する。レーザー光の照射条件の一例として、照射されるレーザー光の波長は405nmであり、出力は60mWである。

[0083] ビームスプリッター82は、所定の検知位置DPで散乱されたレーザー光を、高い入射角で検知位置DPに入射したレーザー光の散乱光と、低い入射角で検知位置DPに入射したレーザー光の散乱光とに分離する。

[0084] 受光部83aは、ビームスプリッター82で分離された散乱光のうち、高い入射角で検知位置DPに入射したレーザー光の散乱光を受光し、受光強度に応じた信号を出力する。受光部83bは、ビームスプリッター82で分離された散乱光のうち、低い入射角で検知位置DPに入射したレーザー光の散乱光を受光し、受光強度に応じた信号を出力する。

[0085] 制御部84はPC（Personal Computer）よりなっている。制御部84は、受光部83aおよび83bの各々から出力された信号の強度を比較することにより、検知位置DPの凹凸を判定し、COPを検知する。一例として、COP検知装置80が検知可能なCOPの最小のサイズ（幅）は0.1μmである。

[0086] 試料WRが円板形状を有している場合には、COP検知装置80は、矢印Eで示す方向に試料WRを回転させつつ、試料WRの中心から外周部に向かって検知位置DPを変えることにより、試料WRの表面全体のCOPを検知し、試料WRの表面のCOPの総数（COP数）を計測する。

[0087] その後、Si層10をエッチングすることによりSi層10の厚さを徐々

に薄くしながら、COP検知装置80を用いた試料の表面全体にわたってのCOPの検知を繰り返すことにより、試料におけるSi層10の厚さ方向のCOP数の分布を得ることができる。

[0088] 本実施の形態によれば、Si層10における欠陥の少ない部分（低COP部11）を下地として、ペリクル膜であるSiC膜40を形成することができるため、ペリクル膜の品質を向上することができる。また、Si基板31のエッチングの際にSi酸化膜32がエッチングストップとして機能するため、Si基板31のエッチング速度のバラツキに起因する悪影響を緩和することができ、ペリクル膜にクラックへのクラックの発生を抑止することができる。その結果、ペリクル膜の製造の歩留まりを改善することができる。

[0089] 図28は、参考例におけるペリクル100の製造方法を示す図である。

[0090] 図28を参照して、Si酸化膜をエッチングストップとして用い、かつ低COP部を下地としてSiC膜を形成し得る製造方法としては、次の製造方法も考えられ得る。Si基板101と、Si基板101上に形成されたSi酸化膜102と、Si酸化膜102上に形成されたSi層103とを含むSOI基板110を準備する（図28（a））。次に、SOI基板110を低酸素雰囲気アニールすることによりSi層103の表面103aに低COP部104を形成する（図28（b））。続いて、Si層103の表面103aにSiC膜105を形成する（図28（c））。その後、Si基板101、Si酸化膜102、およびSi層103の中央部をエッチングすることにより凹部106を形成し、凹部106の底部にSiC膜105の裏面105bを露出させる（図28（d））。

[0091] しかし、この製造方法を用いた場合には、低COP部104を形成するためのSOI基板110のアニール（図28（b））の際に、Si酸化膜102中のSi酸化物が雰囲気中にガスとして放出される、その結果、低酸素雰囲気を維持することが困難となり、低COP部104を形成することが困難となる。

[0092] 本実施の形態の製造方法によれば、Si基板31のエッチング速度のバラ

ツキに起因する悪影響を緩和しつつ、低COP部11を下地としてSiC膜40を形成することができる。その結果、ペリクル膜の製造の歩留まりを改善しつつ、ペリクル膜の品質を向上することができる。

[0093] [その他]

[0094] 上述の実施の形態の製造方法における各工程の実施順序は、適宜変更することが可能である。

[0095] 上述の実施の形態は、すべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

- [0096] 1, 100 ペリクル（ペリクルの一例）
 2 ペリクル中間体（ペリクル中間体の一例）
 3 中間体
 10, 103 Si基板またはSi層（Si層の一例）
 10a, 103a Si層の表面
 10b Si層の裏面
 11, 104 低COP部（低COP部の一例）
 12 アニール処理前のSi基板
 12a アニール処理前のSi基板の表面
 20, 30 酸化膜基板（第1および第2の酸化膜基板の一例）
 21, 31, 101 Si基板（Si基板、第1のSi基板、および第2のSi基板の一例）
 21a, 31a Si基板の表面
 21b, 31b Si基板の裏面
 21c, 31c Si基板の側面
 22, 32, 102 Si酸化膜（Si酸化膜、第1のSi酸化膜、および第2のSi酸化膜の一例）

2 2 a, 3 2 a S i 酸化膜の表面

3 2 b S i 酸化膜の裏面

3 3 マスク層

3 4 フォトレジスト

4 0, 1 0 5 S i C 膜 (S i C 膜の一例)

4 0 a S i C 膜の表面

4 0 b, 1 0 5 b S i C 膜の裏面

4 1 支持基板

4 1 a 支持基板の表面

4 1 b 支持基板の裏面

4 1 c 支持基板の側面

4 2, 1 0 6 凹部 (凹部の一例)

8 0 C O P (C r y s t a l O r i g i n a t e d P a r t i c l

e) 検知装置

8 1 a, 8 1 b, 8 1 c レーザー光照射部

8 2 ビームスプリッター

8 3 a, 8 3 b 受光部

8 4 制御部

1 1 0 S O I (S i l i c o n O n I n s u l a t o r) 基板

C S 反応容器

D P 検知位置

H P 固定台

M A 薬液

P L 平面

P O S i 基板の平面内の位置

R G 1 S i 基板の裏面の中央部

R G 2, R G 3, R G 4 凹部の底面

W R 試料

請求の範囲

- [請求項1] Si基板と、
前記Si基板の表面に形成されたSi酸化膜と、
前記Si酸化膜の表面に形成されたSi層とを備え、
前記Si層は、前記Si層の表面に近づくに従ってCOP (Crystal Originated Particle) 数が減少する部分である低COP部であって、前記Si層の表面を構成する部分に形成された低COP部を含む、ペリクル中間体。
- [請求項2] 環状の平面形状を有するSi基板と、
環状の平面形状を有し、前記Si基板の表面に形成されたSi酸化膜と、
環状の平面形状を有し、前記Si酸化膜の表面に形成されたSi層と、
前記Si層の表面に形成されたSiC膜とを備え、
前記Si層は、前記Si層の表面に近づくに従ってCOP (Crystal Originated Particle) 数が減少する部分である低COP部であって、前記Si層の表面を構成する部分に形成された低COP部を含む、ペリクル。
- [請求項3] Si層であって、表面に近づくに従ってCOP (Crystal Originated Particle) 数が減少する部分である低COP部であって、表面を構成する部分に形成された低COP部を含むSi層を準備する工程と、
第1のSi基板と、前記第1のSi基板の表面に形成された第1のSi酸化膜とを含む第1の酸化膜基板を準備する工程と、
第2のSi基板と、前記第2のSi基板の表面に形成された第2のSi酸化膜とを含む第2の酸化膜基板を準備する工程と、
前記Si層の表面に対して、前記第1のSi酸化膜を接合する工程と、

前記第1のSi酸化膜を接合する工程の後で、前記Si層の裏面を構成する部分を除去する工程と、

前記Si層の裏面を構成する部分を除去する工程の後で、前記Si層の裏面に対して、前記第2のSi酸化膜を接合する工程と、

前記第2のSi酸化膜を接合する工程の後で、Si酸化物のエッチング速度よりもSiのエッチング速度の方が速い条件で、前記第1のSi基板をウェットエッチングすることにより、前記第1のSi酸化膜を露出させる工程と、

前記第1のSi酸化膜を露出させる工程の後で、前記第1のSi酸化膜を除去することにより、前記Si層の表面を露出させる工程とを備えた、ペリクル中間体の製造方法。

[請求項4] 前記第1の酸化膜基板を準備する工程において、前記第1のSi基板と、前記第1のSi基板の表面および裏面に形成された前記第1のSi酸化膜とを含む前記第1の酸化膜基板を準備し、

前記第1のSi酸化膜を接合する工程の後で、前記第1のSi酸化膜における前記第1のSi基板の裏面に形成された部分を除去することにより、前記第1のSi基板の裏面を露出させる工程をさらに備えた、請求項3に記載のペリクル中間体の製造方法。

[請求項5] 前記第2の酸化膜基板を準備する工程において、前記第2のSi基板と、前記第2のSi基板の表面および裏面に形成された前記第2のSi酸化膜とを含む前記第2の酸化膜基板を準備し、

前記第2のSi酸化膜を接合する工程の後で、前記第2のSi酸化膜における前記第2のSi基板の裏面に形成された部分を除去することにより、前記第2のSi基板の裏面を露出させる工程をさらに備えた、請求項3に記載のペリクル中間体の製造方法。

[請求項6] 請求項3に記載の方法を用いてペリクル中間体を製造する工程と、
前記Si層の表面にSiC膜を形成する工程と、
Si酸化物のエッチング速度よりもSiのエッチング速度の方が速

い条件で、前記第2のSi基板をウエットエッチングすることにより、前記第2のSi基板に凹部を形成し、前記凹部の底部に前記第2のSi酸化膜を露出させる工程と、

前記凹部の底部に存在する前記第2のSi酸化膜および前記Si層をウエットエッチングすることにより、前記凹部の底部に前記SiC膜を露出させる工程とを備えた、ペリクルの製造方法。

[請求項7]

前記ペリクル膜中間体を製造する工程の後であって前記第2のSi酸化膜を露出させる工程の前に、前記第2のSi基板を機械的に研削することにより、前記第2のSi基板に前記凹部を形成する工程をさらに備え、

前記第2のSi酸化膜を露出させる工程において、前記凹部の底部に存在する前記第2のSi基板をウエットエッチングすることにより、前記凹部の底部に前記第2のSi酸化膜を露出させる、請求項6に記載のペリクルの製造方法。

[請求項8]

前記凹部の底部に前記SiC膜を露出させる工程は、

前記凹部の底部に存在する前記第2のSi酸化膜をウエットエッチングすることにより、前記凹部の底部に前記Si層を露出させる工程と、

前記凹部の底部に存在する前記Si層をウエットエッチングすることにより、前記凹部の底部に前記SiC膜を露出させる工程とを含み、

前記SiC膜を露出させる工程において、前記Si層のウエットエッチングに用いる薬液に対して前記Si層を相対的に動かす、請求項6に記載のペリクルの製造方法。