

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-13046

(P2009-13046A)

(43) 公開日 平成21年1月22日(2009.1.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO3C 15/00 (2006.01)	CO3C 15/00 A	4G059
GO2B 1/00 (2006.01)	GO2B 1/00	5F004
HO1L 21/302 (2006.01)	HO1L 21/302 2O1B	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-29053 (P2008-29053)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社
(22) 出願日	平成20年2月8日(2008.2.8)		東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(31) 優先権主張番号	特願2007-148752 (P2007-148752)	(74) 代理人	100080159 弁理士 渡辺 望穂
(32) 優先日	平成19年6月5日(2007.6.5)	(74) 代理人	100090217 弁理士 三和 晴子
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	岡村 研治 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	伊藤 正文 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内
		Fターム(参考)	4G059 AA01 AA08 AC01 BB01 5F004 AA11 BA17 DA17 DA18 DA23 DA26 EA06 EB07 FA08

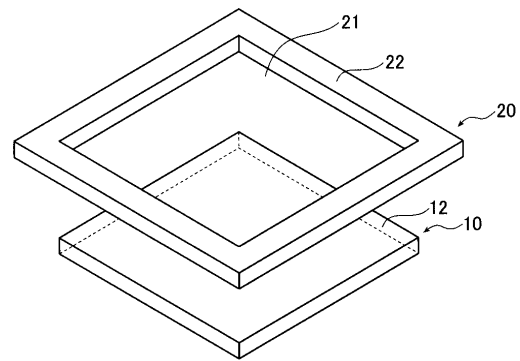
(54) 【発明の名称】 ガラス基板表面を加工する方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ガラス基板表面全体を平坦度および表面粗さに優れた表面に加工する方法の提供。

【解決手段】 イオンビームエッチング、ガスクラスタイオンビームエッチング、プラズマエッチングおよびナノアブレーションからなる群から選択される加工方法を用いてガラス基板10の表面を加工する方法であって、前記ガラス基板10の周囲に下記(1)、(2)を満たす縁部22を設けてガラス基板10の表面を加工することを特徴とするガラス基板表面を加工する方法。(1)前記縁部22の高さと、前記ガラス基板10の表面の高さと、の差が1mm以内である。(2)前記縁部22の幅が前記加工方法で用いるビーム径若しくはレーザー光の径の1/2倍以上である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イオンビームエッチング、ガスクラスティオンビームエッチング、プラズマエッチングおよびナノアブレーションからなる群から選択される加工方法を用いてガラス基板表面を加工する方法であって、

前記ガラス基板の周囲に下記(1)、(2)を満たす縁部を設けてガラス基板表面を加工することを特徴とするガラス基板表面を加工する方法。

(1) 前記縁部の高さ、前記ガラス基板表面の高さと、の差が1mm以内である。

(2) 前記縁部の幅が前記加工方法で用いるビーム径若しくはレーザ光の径の1/2倍以上である。

10

【請求項 2】

前記ガラス基板が、20における熱膨張係数が $0 \pm 30 \text{ ppb/}$ の低膨張ガラス製であることを特徴とする請求項1に記載のガラス基板表面を加工する方法。

【請求項 3】

前記縁部が、加工されるガラス基板と同一のガラス材料で作製されていることを特徴とする請求項1または2に記載のガラス基板表面を加工する方法。

【請求項 4】

前記縁部が、ポリイミド、NiCr合金、ベリリウムおよび単結晶サファイアからなる群から選択されるいずれかで作製されている、または前記縁部の表面が、前記群から選択されるいずれかでコーティングもしくはめっきされていることを特徴とする請求項1または2に記載のガラス基板表面を加工する方法。

20

【請求項 5】

前記ガラス基板は、加工前の表面粗さが(Rms)が5nm以下であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のガラス基板表面を加工する方法。

【請求項 6】

前記加工方法が、ガスクラスティオンビームエッチングである請求項1ないし5のいずれかに記載のガラス基板表面を加工する方法。

【請求項 7】

前記ガスクラスティオンビームエッチングのソースガスとして、下記群から選択されるいずれかの混合ガスを用いる請求項6に記載のガラス基板表面を加工する方法。

30

SF₆およびO₂の混合ガス、SF₆、ArおよびO₂の混合ガス、NF₃およびO₂の混合ガス、NF₃、ArおよびO₂の混合ガス、NF₃およびN₂の混合ガス、NF₃、ArおよびN₂の混合ガス

【請求項 8】

前記ソースガスとして、NF₃およびN₂の混合ガスを用いる請求項7に記載のガラス基板表面を加工する方法。

【請求項 9】

請求項1ないし8のいずれかに記載の方法により加工されたガラス基板表面に対して表面粗さの改善を目的とする第2の加工を実施することを特徴とするガラス基板表面を加工する方法。

40

【請求項 10】

前記第2の加工として、O₂単独ガス、またはO₂と、Ar、COおよびCO₂からなる群から選択される少なくとも1つのガスと、の混合ガスをソースガスとして用い、加速電圧3kV以上30kV未満でガスクラスティオンビームエッチングを実施することを特徴とする請求項9に記載のガラス基板表面を加工する方法。

【請求項 11】

前記第2の加工として、面圧1~60gf/cm²で研磨スラリーを用いた機械研磨を実施することを特徴とする請求項9に記載のガラス基板表面を加工する方法。

【請求項 12】

請求項1ないし10に記載のガラス基板表面を加工する方法を実施する際、前記ガラス

50

基板周囲に配置される、下記(3)、(4)を満たす縁部材。

(3) 前記ガラス基板の周囲に配置した際、前記縁部材の高さと、前記ガラス基板表面の高さと、の差が1mm以内である。

(4) 前記縁部材の幅が、1.5mm以上である。

【請求項13】

ポリイミド、NiCr合金、ベリリウムおよび単結晶サファイアからなる群から選択されるいずれかで作製されている、または前記群から選択されるいずれかで表面がコーティングもしくはめっきされていることを特徴とする請求項13に記載の縁部材。

【請求項14】

TiO₂含有石英ガラスで作製されていることを特徴とする請求項12に記載の縁部材

10

【請求項15】

請求項1ないし11に記載の方法で表面が加工された、下記で定義されるガラス基板の中心部と、全体部と、で該ガラス基板表面の平坦度の差が20nm以下であることを特徴とするガラス基板。

中心部：外縁からの距離が10mm以内の部分を除いたエリア

全体部：外縁からの距離が5mm以内の部分を除いたエリア（全体部は中心部を包含する）

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、ガラス基板表面を加工する方法に関し、特に半導体製造工程のEUV（Extreme Ultra Violet：極端紫外）リソグラフィ用反射型マスク用等に使用されるガラス基板のように、平坦度および表面粗さに優れた表面にガラス基板表面を加工する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、リソグラフィ技術においては、ウェハ上に微細な回路パターンを転写して集積回路を製造するための露光装置が広く利用されている。集積回路の高集積化、高速化および高機能化に伴い、集積回路の微細化が進み、露光装置には深い焦点深度で高解像度の回路パターンをウェハ面上に結像させることが求められ、露光光源の短波長化が進められている。露光光源は、従来のg線（波長436nm）、i線（波長365nm）やKrFエキシマレーザ（波長248nm）から更に進んでArFエキシマレーザ（波長193nm）が用いられ始めている。また、回路の線幅が100nm以下となる次世代の集積回路に対応するため、露光光源としてF₂レーザ（波長157nm）を用いることが有力視されているが、これも線幅が70nm世代までしかカバーできないとみられている。

30

【0003】

このような技術動向にあつて、次の世代の露光光源としてEUV光を使用したリソグラフィ技術が、45nm以降の複数の世代にわたって適用可能と見られ注目されている。EUV光とは軟X線領域または真空紫外域の波長帯の光を指し、具体的には波長が0.2～100nm程度の光のことである。現時点では、リソグラフィ光源として13.5nmの使用が検討されている。このEUVリソグラフィ（以下、「EUVL」と略する）の露光原理は、投影光学系を用いてマスクパターンを転写する点では、従来のリソグラフィと同じであるが、EUV光のエネルギー領域では光を透過する材料がないために屈折光学系を用いることができず、反射光学系を用いることとなる（特許文献1参照）。

40

【0004】

EUVLに用いられるマスクは、(1)ガラス基板、(2)ガラス基板上に形成された反射多層膜、(3)反射多層膜上に形成された吸収体層、から基本的に構成される。反射多層膜としては、露光光の波長に対して屈折率の異なる複数の材料がnmオーダーで周期的に積層された構造のものが用いられ、代表的な材料としてMoとSiが知られている。

50

また、吸収体層にはT aやC rが検討されている。ガラス基板としては、E U V光照射下においても歪みが生じないよう低熱膨張係数を有する材料が必要とされ、低熱膨張係数を有するガラスまたは低熱膨張係数を有する結晶化ガラスの使用が検討されている。以下、本明細書において、低熱膨張係数を有するガラスおよび低熱膨張係数を有する結晶化ガラスを総称して、「低膨張ガラス」または「超低膨張ガラス」という。

【0005】

ガラス基板はこれらガラスや結晶化ガラスの素材を、高精度に加工、洗浄することによって製造される。ガラス基板を加工する場合、通常は、ガラス基板表面が所定の平坦度および表面粗さになるまで、比較的高い加工レートで予備研磨した後、より加工精度の高い方法を用いて、またはより加工精度が高くなるような加工条件を用いて、ガラス基板表面が所望の平坦度および表面粗さになるように加工される。この目的で使用される加工精度が高い方法としては、例えば、イオンビームエッチング、ガスクラスタイオンビームエッチング、プラズマエッチング、レーザ光照射によるナノアブレーションがある（特許文献2～特許文献5参照）。

10

【0006】

【特許文献1】特表2003-505891号公報

【特許文献2】特開2002-316835号公報

【特許文献3】特開平8-293483号公報

【特許文献4】特開2004-291209号公報

【特許文献5】特開2006-133629号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

イオンビームエッチング、ガスクラスタイオンビームエッチング、プラズマエッチング、レーザ光照射によるナノアブレーションといったガラス基板表面へのビーム照射若しくはレーザ光照射を伴う方法は、加工精度が高いこと等の理由から、ガラス基板表面が所望の平坦度および表面粗さになるように加工する方法として好適である。

しかしながら、本願発明者らは、これらガラス基板表面へのビーム照射若しくはレーザ光の照射を伴う方法を使用した場合、ガラス基板全体を均一に加工することができないという問題、具体的には、ガラス基板の外縁近傍と、ガラス基板の残りの部分（例えば、ガラス基板の中心部）と、で加工レートに差が生じ、外縁近傍の平坦化が困難であることを見出した。外縁近傍の平坦化が困難であると、加工後のガラス基板を用いて作製されるE U V Lマスクブランクにおいて、パターンングのための露光領域がガラス基板の外縁近傍を除いた部分に制限される。これは、集積回路の高集積化という観点で好ましくない。

30

【0008】

上記した従来技術の問題点を解決するため、本発明は、ガラス基板表面を平坦度および表面粗さに優れた表面に加工する方法、より具体的には、ガラス基板表面全体を平坦度および表面粗さに優れた表面に加工する方法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】

【0009】

上記の目的を達成するため、本発明は、イオンビームエッチング、ガスクラスタイオンビームエッチング、プラズマエッチングおよびナノアブレーションからなる群から選択される加工方法を用いてガラス基板表面を加工する方法であって、

40

前記ガラス基板の周囲に下記(1)、(2)を満たす縁部を設けてガラス基板表面を加工することを特徴とするガラス基板表面を加工する方法。

(1) 前記縁部の高さ、前記ガラス基板表面の高さと、の差が1mm以内である。

(2) 前記縁部の幅が前記加工方法で用いるビーム径若しくはレーザ光の径の1/2倍以上である。

【0010】

本発明のガラス基板表面を加工する方法において、前記ガラス基板が、20 における

50

熱膨張係数が $0 \pm 30 \text{ ppb} /$ の低膨張ガラス製であることが好ましい。

【0011】

前記縁部が、加工されるガラス基板と同一のガラス材料で作製されていることが好ましい。

【0012】

前記縁部が、ポリイミド、NiCr合金、ベリリウムおよび単結晶サファイアからなる群から選択されるいずれかで作製されている、または前記縁部の表面が、前記群から選択されるいずれかでコーティングもしくはめっきされていることが好ましい。

【0013】

本発明のガラス基板表面を加工する方法において、前記ガラス基板は、加工前の表面粗さが (Rms) が 5 nm 以下であることが好ましい。

【0014】

本発明のガラス基板表面を加工する方法において、前記加工方法が、ガスクラスティオンビームエッチングであることがより好ましい。

【0015】

本発明のガラス基板表面を加工する方法において、前記ガスクラスティオンビームエッチングのソースガスとして、下記群から選択されるいずれかの混合ガスを用いることが好ましい。

SF_6 および O_2 の混合ガス、 SF_6 、Ar および O_2 の混合ガス、 NF_3 および O_2 の混合ガス、 NF_3 、Ar および O_2 の混合ガス、 NF_3 および N_2 の混合ガス、 NF_3 、Ar および N_2 の混合ガス

前記ソースガスとして、 NF_3 および N_2 の混合ガスを用いることがより好ましい。

【0016】

本発明のガラス基板表面を加工する方法において、上記の方法により加工されたガラス基板表面に対して表面粗さの改善を目的とする第2の加工を実施することが好ましい。

前記第2の加工として、 O_2 単独ガス、または O_2 と、Ar、CO および CO_2 からなる群から選択される少なくとも1つのガスと、の混合ガスをソースガスとして用い、加速電圧 3 kV 以上 30 kV 未満でガスクラスティオンビームエッチングを実施することが好ましい。

また、前記第2の加工として、面圧 $1 \sim 60 \text{ gf} / \text{cm}^2$ で研磨スラリーを用いた機械研磨を実施することが好ましい。

【0017】

また、本発明は、本発明のガラス基板表面を加工する方法を実施する際、前記ガラス基板の周囲に配置される、下記(3)、(4)を満たす縁部材を提供する。

(3) 前記ガラス基板の周囲に配置した際、前記縁部材の高さと、前記ガラス基板表面の高さと、の差が 1 mm 以内。

(4) 前記縁部材の幅が、 1.5 mm 以上である。

【0018】

本発明の縁部材は、ポリイミド、NiCr合金、ベリリウムおよび単結晶サファイアからなる群から選択されるいずれかで作製されている、または前記群から選択されるいずれかで表面がコーティングもしくはめっきされていることが好ましい。

また、本発明の縁部材は、 TiO_2 含有石英ガラスで作製されていることが好ましい。

【0019】

また、本発明は、本発明のガラス基板表面を加工する方法で表面が加工された、下記で定義されるガラス基板の中心部と、全体部と、で該ガラス基板表面の平坦度の差が 20 nm 以下であることを特徴とするガラス基板を提供する。

中心部：外縁からの距離が 10 mm 以内の部分を除いたエリア

全体部：外縁からの距離が 5 mm 以内の部分を除いたエリア (全体部は中心部を包含する)

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【0020】

本発明によれば、ガラス基板表面全体を平坦度および表面粗さに優れた表面に加工することができる。加工後のガラス基板を用いて作製されるEUVLマスクブランクは、その表面全体をパターンングのための露光領域とすることができ、集積回路の高集積化という観点で好ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明は、イオンビームエッチング、ガスクラスタイオンビームエッチング、プラズマエッチングおよびナノアブレーションからなる群から選択される加工方法を用いてガラス基板表面を平坦度および表面粗さに優れた表面に加工する方法である。

10

【0022】

本発明の加工方法は、集積回路の高集積化と高精細化に対応可能なEUVL用反射型マスク用のガラス基板表面の加工に好適である。この用途で使用されるガラス基板は、熱膨張係数が小さく、かつそのばらつきの小さいガラス基板であり、20における熱膨張係数が $0 \pm 30 \text{ ppb/}$ の低膨張ガラス製であることが好ましく、20における熱膨張係数が $0 \pm 10 \text{ ppb/}$ の超低膨張ガラス製であることがより好ましい。

このような低膨張ガラスおよび超低膨張ガラスとしては、 SiO_2 を主成分とする石英ガラスであって、ガラスの熱膨張係数を下げるためにドーパントを含有するものが最も広く使用されている。なお、ガラスの熱膨張係数を下げる目的、ガラスに含有させるドーパントは、代表的には TiO_2 である。ドーパントとして TiO_2 を含有する石英ガラスの具体例としては、例えば、ULE（登録商標）コード7972（コーニング社製）などが挙げられる。

20

ガラス基板の形状、大きさおよび厚さ等は、特に限定されないが、EUVL用反射型マスク用の基板の場合、その形状は平面形状が矩形または正方形の板状体である。

【0023】

本発明では、イオンビームエッチング、ガスクラスタイオンビームエッチング、プラズマエッチングおよびナノアブレーションからなる群から選択される加工方法を用いるため、ガラス基板表面を平坦度および表面粗さに優れた表面に加工することができるが、これらの加工方法は従来の機械研磨に比べると加工レート、特に大面積のガラス基板表面を加工する場合の加工レートという点では劣っている。このため、本発明の加工方法で加工する前に、ガラス基板表面を比較的高い加工レートである程度の平坦度および表面粗さまで予備加工してもよい。

30

予備加工に使用する加工方法は特に限定されず、ガラス表面の加工に使用される公知の加工方法から広く選択することができる。但し、加工レートが大きく、表面積が大きい研磨パッドを使用することにより、一度に大面積を研磨加工できることから、通常は機械研磨方法が使用される。ここで言う機械研磨方法には、砥粒による研磨作用のみによって研磨加工するもの以外に、砥粒による研磨作用と薬品による化学的研磨作用を併用する化学機械研磨方法も含む。なお、機械研磨方法は、ラップ研磨およびポリッシュ研磨のいずれであってもよく、使用する研磨具および研磨剤も公知のものから適宜選択することができる。

40

【0024】

予備加工を行う場合、予備加工後のガラス基板の表面粗さ(Rms)は5nm以下であることが好ましく、1nm以下であることがより好ましい。本明細書において、表面粗さと言った場合、1~10 μm の面積について、原子間力顕微鏡で測定した表面粗さを意味する。予備加工後のガラス基板の表面粗さが5nm超であると、本発明の加工方法でガラス基板表面を所定の平坦度および表面粗さに加工するのにかなりの時間を要することになり、コスト増の要因となる。

【0025】

本発明の加工方法は、イオンビームエッチング、ガスクラスタイオンビームエッチング、プラズマエッチングおよびナノアブレーションからなる群から選択される加工方法を用

50

いるガラス基板表面を加工する際に、ガラス基板の周囲に下記(1)、(2)を満たす縁部を設けることを特徴とする。

(1) 前記縁部の高さ、前記ガラス基板表面の高さと、の差が1mm以内である。

(2) 縁部の幅が加工方法で用いるビーム径若しくはレーザ光の径の1/2倍以上である。

ここで、ガラス基板の周囲に上記(1)、(2)を満たす縁部を設けるためには、ガラス基板の周囲に下記(3)、(4)を満たす縁部材を配置すればよい。

(3) 前記ガラス基板の周囲に配置した際、前記縁部材の高さと、前記ガラス基板表面の高さと、の差が1mm以内である。

(4) 前記縁部材の幅が、1.5mm以上である。

ここで、縁部材の幅を1.5mm以上とするのは、縁部材の機械的強度を確保するためである。イオンビームエッチング、ガスクラスティオンビームエッチングおよびプラズマエッチングで使用されるビーム径、ならびにナノアブレーションで使用されるレーザ光の径は、FWHM(full width of half maximum)値で最小3mm程度まで絞ることができる。この場合、縁部材の幅が1.5mm以上であれば、縁部の幅が加工方法で用いるビーム径若しくはレーザ光の径の1/2倍以上となる。

【0026】

図1は、ガラス基板と、該ガラス基板の周囲に配置する縁部材の一実施形態と、を示した斜視図である。図2および図3は、図1に示すガラス基板の周囲に縁部材を配置した状態を示す図であり、図2は平面図であり、図3は側面図である。

図1に示す縁部材20は、平面形状が矩形(この場合、正方形)の板状体であり、矩形(この場合、正方形)の開口部21を有する。開口部21はガラス基板10の加工される面(以下、「加工面」という。)12と略同一の大きさおよび形状である。ここで、図1に示す縁部材をガラス基板10の周囲に配置すると言った場合、図2に示すように、縁部材20の開口部21にガラス基板10をはめ込むことを指す。縁部材20の開口部21にガラス基板10をはめ込むことで、ガラス基板10の周囲に、より具体的にはガラス基板10の加工面12の周囲に、縁部材20の縁部22が配置される。このようにして、ガラス基板10の周囲に、より具体的には、ガラス基板10の加工面12の周囲に、縁部22を設けることができる。この状態において、図3に示すように、ガラス基板10の加工面12の高さと、縁部22の高さと、の差が1mm以内となる。なお、図3では、加工面12の高さと、縁部22の高さと、が一致している。

また、縁部材20とガラス基板10との間隙は、ビーム径若しくはレーザ光の径の1/2倍以下であることが好ましい。縁部材20とガラス基板10との間隙が、ビーム径若しくはレーザ光の径の1/2倍を超えると、下記に記す縁部材20を設けることにより生ずる効果が著しく減少し、加工面12全体を均一に加工することが困難となり、加工面12の外縁近傍で平坦度が急激に悪化してしまうからである。

【0027】

図1~3に示す縁部材20は、平面形状が矩形(この場合、正方形)で、矩形(この場合、正方形)の開口部21を有する板状体であるが、縁部材の形状はこれに限定されず、該縁部材を周囲に配置する基板の形状に応じて適宜所望の形状を選択することができる。例えば、ガラス基板10の端部に面取り加工が施されている場合、縁部材20がガラス基板10の面取り加工が施された部分を覆うことができることが好ましい。縁部材20がガラス基板10の面取り加工が施された部分を覆うことにより、ガラス基板10の加工面12と縁部22の高さが一致する。

また、縁部材20のガラス基板側10の角部、より具体的には、加工面12側の角部は、角部が丸められていてもよい。このような形状にした場合、加工面12近傍の縁部材20の面がビームまたはレーザ光に対して垂直でなくなるため、加工面12を加工する際に加工面12近傍の縁部材20の面(縁部22)が加工されにくくなり、縁部材20の面(縁部22)が加工されて生じた異物が加工面12に付着して加工面12の欠点となることを抑制する効果が期待される。

10

20

30

40

50

また、図1～3に示す縁部材20は、開口部21を有する一体構造の板状体であるが、縁部材20は分割可能な構造（例えば、2分割構造、4分割構造等）であってもよく、ガラス基板10の周囲に縁部材20を配置する作業を容易にするためには、分割可能な構造であることが好ましい。

【0028】

図2, 3に示すように、ガラス基板10の加工面12の周囲に縁部22を設けた状態で、イオンビームエッチング、ガスクラスティオンビームエッチング、プラズマエッチングおよびナノアブレーションからなる群から選択される加工方法を用いて該加工面12を加工することにより、該加工面12全体を均一に加工することができる。

【0029】

ガラス基板10の加工面12の周囲に縁部材20を設けることなしに、イオンビームエッチング、ガスクラスティオンビームエッチング、プラズマエッチングおよびナノアブレーションからなる群から選択される加工方法を用いて該加工面12を加工した場合、加工面12全体を均一に加工することができず、加工面12の外縁近傍で平坦度が急激に悪化してしまう。これは、加工面12全体を同一の条件で加工しても、加工面12の外縁近傍（例えば、加工面12の外縁からの距離が10mm未満の部分）と、ガラス基板の残りの部分（例えば、加工面12の外縁からの距離が10mm以上の部分。以下、本明細書において、「中心部」という。）では、加工レートに差が生じてしまうのが原因である。

加工面12の外縁近傍と中心部とで加工レートに差が生じるのは、イオンビームエッチング、ガスクラスティオンビームエッチング、プラズマエッチング、ナノアブレーションといった、加工面12へのビーム照射若しくはレーザ光照射を伴う加工方法の場合、加工面12の外縁近傍と中心部ではソースガスの流れ方が異なることや、ビームやレーザ光の当たり方が異なること等が原因であると考えられる。

【0030】

図2, 3に示すように、ガラス基板10の加工面12の周囲に縁部22を設けた状態で、イオンビームエッチング、ガスクラスティオンビームエッチング、プラズマエッチングおよびナノアブレーションからなる群から選択される加工方法を用いて該加工面12を加工した場合、加工面12の外縁近傍と中心部とで加工レートに差が生じることがなく、加工面12全体を均一に加工することができる。これは、ビーム若しくはレーザ光が照射される領域が加工面12の周囲に設けた縁部22まで広がることにより、ソースガスの流れ方や、ビームやレーザ光の当たり方が、加工面12の外縁近傍と中心部とで異なることがなくなるのが理由であると考えられる。

【0031】

このため、縁部22の幅hは、イオンビームエッチング、ガスクラスティオンビームエッチングおよびプラズマエッチングで使用されるビーム径、ならびにナノアブレーションで使用されるレーザ光の径1/2倍以上であることが好ましく、1倍以上であることがより好ましい。

なお、イオンビームエッチング、ガスクラスティオンビームエッチングおよびプラズマエッチングで使用されるビーム径、ならびにナノアブレーションで使用されるレーザ光の径は、使用する加工方法および加工条件によって異なるが、FWHM (full width of half maximum) 値で15mm以下であることが加工精度の向上という点で好ましく、10mm以下であることがより好ましく、5mm以下であることがさらに好ましい。

ビーム径若しくはレーザ光の径が上記の範囲の加工方法でガラス基板表面を加工する場合、ビーム若しくはレーザ光をガラス基板表面上で走査させる必要があるが、ビーム若しくはレーザ光を走査させる手法としては、ラスタスキャン、スパイラルスキャン等の公知の手法を用いることができる。

【0032】

縁部材20は、イオンビームエッチング、ガスクラスティオンビームエッチング、プラズマエッチングおよびナノアブレーションからなる群から選択される加工方法の際、ビー

10

20

30

40

50

△照射若しくはレーザー光照射に曝されるため、これら加工方法によって加工されにくい材料で作製することが好ましい。これら加工方法によって加工されやすい材料で縁部材 20 を作製した場合、縁部材 20 は加工されて生じた異物が加工面 12 に付着し、加工面 12 の欠点となるおそれがある。この観点から縁部材 20 に好適な材料としては、ポリイミド、NiCr合金、ベリリウム、単結晶サファイアが挙げられる。なお、これらの材料で縁部材 20 の表面をコーティング若しくはめっきしてもよい。

また、縁部材 20 が加工されて生じる異物による問題を防止するためには、加工するガラス基板 10 と同一の材料、具体的には、ガラス基板 10 と同一の低膨張ガラス製若しくは超低膨張ガラス、例えば、TiO₂含有石英ガラスで縁部材 20 を作製すればよい。

【0033】

本発明では、上記した加工方法の中でも、表面粗さが小さく、平滑性に優れた表面に加工できることからガスクラスタイオンビームエッチングを用いることが好ましい。

ガスクラスタイオンビームエッチングとは、常温および常圧で気体状の反応性物質（ソースガス）を、真空装置内に膨張型ノズルを介して加圧状態で噴出させることにより、ガスクラスタを形成し、これに電子照射してイオン化したガスクラスタイオンビームを照射して対象物をエッチングする方法である。ガスクラスタは、通常数千個の原子または分子からなる塊状原子集団または分子集団によって構成される。本発明の加工方法において、ガスクラスタイオンビームエッチングを用いる場合、ガラス基板 10 の加工面 12 にガスクラスタが衝突した際に、固体との相互作用により多体衝突効果が生じ、該加工面 12 が加工される。

【0034】

ガスクラスタイオンビームエッチングを用いる場合、ソースガスとしては、SF₆、Ar、O₂、N₂、NF₃、N₂O、CHF₃、CF₄、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₆、SiF₄、COF₂などのガスを単独で、または混合して使用することができる。これらの中でもSF₆およびNF₃は、ガラス基板 10 の加工面 12 に衝突した時に起こる化学反応の点でソースガスとして優れているため、SF₆またはNF₃を含む混合ガス、具体的には、SF₆およびO₂の混合ガス、SF₆、ArおよびO₂の混合ガス、NF₃およびO₂の混合ガス、またはNF₃、ArおよびO₂の混合ガス、NF₃およびN₂の混合ガス、NF₃、ArおよびN₂の混合ガスが好ましい。これらの混合ガスにおいて、各成分の好適な混合比率は照射条件等の条件によって異なるが、それぞれ以下であることが好ましい。

SF₆ : O₂ = 0.1 ~ 5% : 95 ~ 99.9% (SF₆およびO₂の混合ガス)

SF₆ : Ar : O₂ = 0.1 ~ 5% : 9.9 ~ 49.9% : 50 ~ 90% (SF₆、ArおよびO₂の混合ガス)

NF₃ : O₂ = 0.1 ~ 5% : 95 ~ 99.9% (NF₃およびO₂の混合ガス)

NF₃ : Ar : O₂ = 0.1 ~ 5% : 9.9 ~ 49.9% : 50 ~ 90% (NF₃、ArおよびO₂の混合ガス)

NF₃ : N₂ = 0.1 ~ 5% : 95 ~ 99.9% (NF₃およびN₂の混合ガス)

NF₃ : Ar : N₂ = 0.1 ~ 5% : 9.9 ~ 49.9% : 50 ~ 90% (NF₃、ArおよびN₂の混合ガス)

これらの混合ガスの中でも、NF₃およびN₂の混合ガスが比較的エッチングレートが高いことから好ましい。

【0035】

なお、クラスタサイズ、クラスタをイオン化させるためにガスクラスタイオンビームエッチング装置のイオン化電極に印加するイオン化電流、ガスクラスタイオンビームエッチング装置の加速電極に印加する加速電圧、およびガスクラスタイオンビームのドーズ量といった照射条件は、ソースガスの種類やガラス基板の表面性状に応じて適宜選択することができる。例えば、表面粗さを過度に悪化させることなしに加工面 12 の平坦度を改善するためには、加速電極に印加する加速電圧は 15 ~ 30 kV であることが好ましい。

【0036】

本発明の加工方法によれば、加工面 12 の外縁近傍と中心部とで加工レートに差が生じ

10

20

30

40

50

ることがなく、加工面12全体を均一に加工することができる。この結果、加工後のガラス基板10において、下記で定義される加工面12の中心部と、全体部と、で平坦度の差が生じることがなく、具体的には、加工面12の中心部と、全体部と、の平坦度の平均値の差が20nm以下となる。

中心部：外縁からの距離が10mm以内の部分を除いたエリア

全体部：外縁からの距離が5mm以内の部分を除いたエリア

ここで、全体部は中心部を包含するエリアを指す。

なお、加工後のガラス基板10において、加工面12の外縁部と、中心部との平坦度の平均値の差が10nm以下であることが好ましく、5nm以下であることがより好ましい。

10

なお、加工面12の平坦度は、Zygo NewViewシリーズ(Zygo社)やSURF-COM(株式会社東京精密)を用いて測定することができる。

【0037】

上記した方法でガラス基板10の加工面12を加工した場合、加工面12の性状や、ビーム若しくはレーザー光の照射条件によっては、加工面12の表面粗さが多少悪化する場合がある。例えば、段落[0034]~[0035]に記載のガスクラスティオンビームエッチングの条件は、主として加工面12の平坦度の改善を目的とする条件であるため、加工面12の表面粗さは多少悪化する場合がある。また、段落[0034]~[0035]に記載の条件では、ガラス基板の仕様によっては、所望の平坦度は達成できても、所望の表面粗さまでは加工できない場合もある。

20

このため、本発明では、上記した方法でガラス基板10の加工面12を加工した後、加工面12の表面粗さの改善を目的とする第2の加工をさらに実施してもよい。

【0038】

加工面12の表面粗さの改善を目的とする第2の加工として、ガスクラスティオンビームエッチングを用いることができる。この場合、先に実施したガスクラスティオンビームエッチングとは、ソースガス、イオン化電流および加速電圧といった照射条件を変えてガスクラスティオンビームエッチングを実施する。具体的には、より低いイオン化電流、あるいは低い加速電圧を用いて、より緩やかな条件でガスクラスティオンビームエッチングを実施する。より具体的には、加速電圧は、3kV以上30kV未満であることが好ましく、3~20kVであることがより好ましい。また、ソースガスとしては、加工面12に衝突した時に化学反応を起こしにくいことから、O₂単独ガス、またはO₂と、Ar、COおよびCO₂からなる群から選択される少なくとも1つのガスと、の混合ガスを使用することが好ましい。これらの中でもO₂と、Arと、の混合ガスを使用することが好ましい。

30

【0039】

また、加工面12の表面粗さの改善を目的とする第2の加工として、タッチポリッシュと呼ばれる低い面圧、面圧1~60gf/cm²で研磨スラリーを用いた機械研磨を実施することができる。タッチポリッシュでは、ガラス基板を、不織布または研磨布等の研磨パッドを取り付けた研磨盤で挟んでセットし、所定の性状に調整されたスラリーを供給しながら、ガラス基板に対して研磨盤を相対回転させて、面圧1~60gf/cm²で加工面12を研磨加工する。

40

【0040】

研磨パッドとしては、例えばカネボウ社製ベラトリックスK7512が用いられる。研磨スラリーとしては、コロイダルシリカを含有する研磨スラリーを用いることが好ましく、平均一次粒子径が50nm以下のコロイダルシリカと水とを含み、pHを0.5~4の範囲となるように調整された研磨スラリーを用いることがより好ましい。研磨の面圧は1~60gf/cm²とする。面圧が60gf/cm²超だと、基板表面にスクラッチ傷が発生する等により、加工面12を所望の表面粗さまで加工することができない。また、研磨盤の回転負荷が大きくなるおそれがある。面圧が1gf/cm²未満だと加工に長時間を要する。また、面圧が30gf/cm²未満の場合、加工に長時間を要するため、面圧30~6

50

0 g_f/c m²である程度加工した後、面圧1 ~ 30 g_f/c m²で仕上げ加工することが好ましい。

【0041】

コロイダルシリカの平均一次粒子径は、さらに好ましくは20 nm未満、とくに好ましくは15 nm未満である。コロイダルシリカの平均一次粒子径の下限は限定されないが、研磨効率を向上させる観点から5 nm以上が好ましく、より好ましくは10 nm以上である。コロイダルシリカの平均一次粒子径が50 nm超であると、加工面12を所望の表面粗さに加工することが困難である。また、コロイダルシリカとしては、粒子径をきめ細かく管理する観点から、一次粒子が凝集してできる二次粒子をできるだけ含有していないことが望ましい。二次粒子を含む場合でも、その平均粒子径は70 nm以下であるのが好ましい。なお、ここで言うコロイダルシリカの粒子径は、SEM（走査電子顕微鏡）を用いて15 ~ 105 × 10³倍の画像を計測することによって得られたものである。

10

【0042】

研磨スラリー中のコロイダルシリカの含有量は10 ~ 30質量%であることが好ましい。研磨スラリー中のコロイダルシリカの含有量が10質量%未満では、研磨効率が悪くなり経済的な研磨が得られなくなるおそれがある。一方、コロイダルシリカの含有量が30質量%を超えると、コロイダルシリカの使用量が増加するためコストや洗浄性の観点から支障が生じるおそれがある。より好ましくは18 ~ 25質量%であって、特に好ましくは18 ~ 22質量%である。

【0043】

研磨スラリーのpHを上述の酸性の範囲、すなわち、pHを0.5 ~ 4の範囲とすると、加工面12を化学的および機械的に研磨加工して、該加工面12を平滑性よく効率的に研磨加工することが可能となる。すなわち、加工面12の凸部が研磨スラリーの酸によって軟化されるため、凸部を機械的研磨で容易に除去できるようになる。これにより加工効率が向上すると共に、研磨加工で取り除かれたガラス屑が軟化されているので、該ガラス屑等による新たな傷の発生が防止される。研磨スラリーのpHが0.5未満であると、タッチポリッシュに用いる研磨装置に腐食が発生するおそれがある。研磨スラリーの取扱性の観点からpHは1以上が好ましい。化学的研磨加工効果を充分得るためにはpHは4以下が好ましい。特に好ましくは、pHは1.8 ~ 2.5の範囲である。

20

【0044】

研磨スラリーのpH調整は、無機酸または有機酸を単独または組合せて添加しておこなうことができる。用いることができる無機酸として、硝酸、硫酸、塩酸、過塩素酸、リン酸などが挙げられ、取扱いの容易さの点から硝酸が好ましい。また、有機酸としては、シュウ酸、クエン酸などが例示される。

30

【0045】

研磨スラリーに用いられる水は、異物を取り除いた純水または超純水が好ましく用いられる。すなわち、レーザ光等を用いた光散乱方式で計測した、最大径が0.1 μm以上の微粒子が実質的に1個/ml以下の純水または超純水が好ましい。材質や形状にかかわらず異物が1個/mlより多く異物が混入していると、加工面12に引っ掻き傷やピットなどの表面欠点が生じるおそれがある。純水または超純水中の異物は、例えば、メンブレンフィルターによる濾過や限外濾過により除去できるが、異物の除去方法はこれに限定されない。

40

【0046】

本発明の加工方法により加工されたガラス基板10は、加工面12全体が平坦度および表面粗さに優れているため、半導体製造用露光装置の光学系に使用される光学素子、特に線幅が45 nm以下の次世代の半導体製造用露光装置の光学系に使用される光学素子として好適である。かかる光学素子の具体例としては、レンズ、回折格子、光学膜体及びそれらの複合体、例えば、レンズ、マルチレンズ、レンズアレイ、レンチキュラーレンズ、ハエの目レンズ、非球面レンズ、ミラー、回折格子、バイナリーオプティックス素子、フォトマスク及びそれらの複合体を含む。

50

また、本発明の加工方法により加工されたガラス基板 10 は、加工面 12 全体が平坦度および表面粗さに優れているため、フォトマスクおよび該フォトマスクを製造するためのマスクブランク、特に EUVL 用の反射型マスクおよび該マスクを製造するためのマスクブランクとして好適である。

露光装置の光源は特に限定されず、従来の g 線（波長 436 nm）、i 線（波長 365 nm）を発するレーザであってもよいが、より短波長の光源、具体的には、波長 250 nm 以下の光源が好ましい。このような光源の具体例としては、KrF エキシマレーザ（波長 248 nm）、ArF エキシマレーザ（波長 193 nm）、F₂ レーザ（波長 157 nm）および EUV（13.5 nm）が挙げられる。

【実施例】

10

【0047】

以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明する。但し、本発明はこれに限定されるものではない。

（実施例）

152 mm の低膨張ガラス製ガラス基板（TiO₂含有石英ガラス基板）を準備し、機械研磨により平坦度 268 nm（上記で定義した全体部の平坦度の平均値）、表面粗さ 0.11 nm に予備加工した。予備加工後のガラス基板 10 の周囲に、図 1～3 に示すように、縁部材 20 を配置した状態でガスクラスタイオンビームエッチングによりガラス基板 10 の加工面 12 を加工した。ここで、縁部材 20 はガラス基板 10 と同じ低膨張ガラス製（TiO₂含有石英ガラス製）であり、縁部 22 の幅 h は 5 mm であった。また、ガ

20

スクラスタイオンビームエッチングの条件は以下の通りであった。

ソースガス：NF₃ 5%、N₂ 95%（体積%）の混合ガス

加速電圧：30 keV

クラスターサイズ：1000 以上

ビーム電流：100 μA

ビーム径（FWHM 値）：4.5 mm 以下

加工時間：50 分

走査速度を制御することによりドーズ量を制御しながら、152 mm の加工面 12 全体にビームが照射されるようにビームを走査した。

（比較例）

30

ガラス基板の周囲に縁部材を配置することなしに、実施例と同様の手順でガラス基板の加工面をガスクラスタイオンビームエッチングにより加工した。

実施例および比較例について、加工後の加工面 12 の中心部および全体部の平坦度を測定した。ここで、中心部および全体部は上記で定義した通りである。平坦度の測定結果を以下に示す。

実施例

平坦度（中心部、平均値）：81 nm

平坦度（全体部、平均値）：89 nm

比較例

平坦度（中心部、平均値）：78 nm

平坦度（全体部、平均値）：116 nm

40

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図 1】図 1 は、ガラス基板と、該ガラス基板の周囲に配置する縁部材の一実施形態と、を示した斜視図である。

【図 2】図 2 は、図 1 に示すガラス基板の周囲に縁部材を配置した状態を示す平面図である。

【図 3】図 3 は、図 1 に示すガラス基板の周囲に縁部材を配置した状態を示す側面図である。

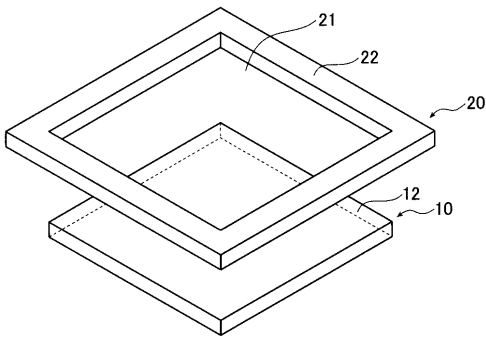
【符号の説明】

50

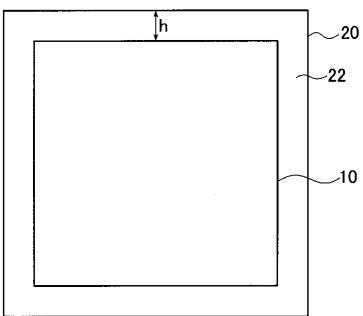
【 0 0 4 9 】

- 1 0 : ガラス基板
- 1 2 : 加工面
- 2 0 : 縁部材
- 2 1 : 開口部
- 2 2 : 縁部

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

