

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 7 月 24 日(24.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/112409 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/82 (2012.01) *G03F 1/50* (2012.01)
B01J 23/42 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050110
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 8 日(08.01.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-007074 2013 年 1 月 18 日(18.01.2013) JP
- (71) 出願人: H O Y A 株式会社(HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1618525 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山田 剛之(YAMADA, Takeyuki); 〒1618525 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP). 西村 貴仁(NISHIMURA, Takahito); 〒1618525 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 押野 宏, 外(OSHINO, Hiroshi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 1 3 番 3 号 虎ノ門東洋共同ビル 3 階 Tokyo (JP).

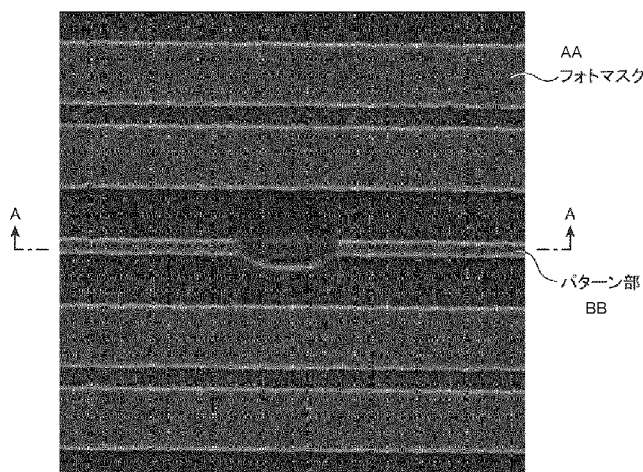
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING MASK BLANK SUBSTRATE, METHOD FOR MANUFACTURING MASK BLANK AND METHOD FOR MANUFACTURING TRANSFER MASK

(54) 発明の名称: マスクブランク用基板の製造方法、マスクブランクの製造方法及び転写用マスクの製造方法



SRAF(補助)パターン線幅: 108nm
CC

AA Photomask
BB Pattern portion
CC SRAF (auxiliary) pattern line width

(57) Abstract: Provided are a method for manufacturing a low-defect and high-quality mask blank substrate such that the occurrence of a phenomenon where a portion of a transfer pattern and a principal surface of the substrate therebeneath are broken off together can be minimized, a method for manufacturing a low-defect and high-quality mask blank such that the degradation in the mechanical strength of the principal surface of the mask blank substrate can be minimized and such that the occurrence of a phenomenon where a portion of a transfer pattern and a principal surface of the substrate therebeneath are broken off together can be minimized, and a method for manufacturing a low-defect and high-quality transfer mask such that the occurrence of a phenomenon where a portion of a transfer pattern and a principal surface of the substrate therebeneath are broken off together is minimized such that there is little pattern loss. The mask blank is manufactured by preparing a mask blank substrate (X) having a substrate principal surface (X1) polished using a polishing solution containing abrasive grains, etching the substrate principal surface (X1) using catalyst-referred etching so as to remove damaged portions from the principal surface (X1), and then depositing a thin film that forms a transfer pattern on the substrate principal surface (X1) of the substrate (X) by sputtering.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/112409 A1



転写パターンの一部とその下の基板の主表面とが一体的にもげる現象の発生を抑制できる低欠陥で高品質のマスクブランク用基板の製造方法、マスクブランク用基板主表面の機械的強度の低下を抑制でき、転写パターンの一部とその下の基板の主表面とが一体的にもげる現象の発生を抑制できる低欠陥で高品質のマスクブランクの製造方法、及び、転写パターンの一部とその下の基板の主表面とが一体的にもげる現象の発生を抑制してパターン欠損の少ない低欠陥で高品質な転写用マスクの製造方法を提供する。マスクブランクは、研磨砥粒を含む研磨液を用いて基板主表面（X 1）が研磨されたマスクブランク用基板（X）を準備し、その基板主表面（X 1）を触媒基準エッチングして、主表面（X 1）の加工変質部を除去した後に、その基板（X）の主表面（X 1）上に転写パターン形成用薄膜をスパッタリング法により成膜することにより製造する。

明 細 書

発明の名称：

マスクブランク用基板の製造方法、マスクブランクの製造方法及び転写用マスクの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、マスクブランク用基板の製造方法、スパッタリング法により転写パターン形成用薄膜を成膜したマスクブランク用基板を用いたマスクブランクの製造方法、及び該マスクブランクを用いた転写用マスクの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年における超ＬＳＩデバイス等の高集積回路の高密度化、高精度化により、マスクブランク用基板などの電子デバイス用基板の平滑性及び表面欠陥に対する要求は年々厳しくなる状況にある。

ここで、従来のマスクブランク用基板の主表面上の微小な凸状の表面欠陥を低減する方法としては、例えば、マスクブランク用石英ガラス基板の主表面を、コロイダルシリカ砥粒を含む研磨液で研磨する局所化学機械研磨（CMP）工程後に、低濃度フッ酸水溶液で該主表面を洗浄する、いわゆるライトエッチング工程を行う方法（特許文献１）が知られている。この洗浄方法におけるライトエッチングは、基板の主表面に付着した異物を浮かせて除去すること（リフトオフ）によって洗浄効果の向上を図るものである。

[0003] 一方、リソグラフィー工程における、レジスト塗布前の基板の洗浄工程には、基板の主表面に付着した異物等を除去するために、メガソニックノズルやブラシ等の物理洗浄ツールと、ＡＰＭ（アンモニア過水）やＳＰＭ（硫酸過水）等の化学洗浄ツールを組み合わせた、例えばＲＣＡ洗浄等の洗浄プロセスが適用されている。

[0004] また、フォトマスク（転写用マスク）の洗浄方法としては、例えば、フォトマスク表面に付着した異物に対して、水素ガス溶解水中で、メガソニック

等の物理エネルギーを付与することで、当該異物を除去する方法（特許文献2）が知られている。

[0005] ところで、最近、触媒基準エッチング（Catalyst Referred Etching：以下、CAREともいう）法が提案されている（特許文献3及び4）。

CARE法は、例えばSiC等の結晶性基板の主表面と触媒との間に酸性液等の処理液を介在させた状態で、両者を接近又は接触させることにより、触媒に吸着している処理液中の分子から生成された活性種によって、その主表面に、機械的加工や研磨加工により結晶欠陥として生じた微細な凸部を選択的に除去してその主表面の平坦化や平滑化を図るものである。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第4526547号公報

特許文献2：特開2000-330262号公報

特許文献3：特許第4506399号公報

特許文献4：特開2009-117782号公報

発明の概要

[0007] 本発明者らは、以下の点を解決すべき課題として認識していた。

フォトリソマスク（転写用マスク）を物理洗浄する場合、異物を十分に除去するために物理エネルギーを強めると、パターンの一部が剥離などにより破壊されること（以下、パターン破壊現象という）がある。このため、物理洗浄力の大きさとパターン破壊現象の発生の有無とはトレードオフの関係となるため、この関係は、低欠陥で高品質なフォトリソマスクを取得するための障害となっている。

[0008] パターン破壊現象の中には、パターン部のみならず、そのパターン部がその下の基板の主表面の一部と共に一体的に「もげる現象」（以下、基板パターン一体破壊現象という）も観察されている。

ここで、図1及び図2を参照して、メガソニック洗浄を例にして物理洗浄

による基板パターン一体破壊現象について説明する。

図1は、フォトマスクのパターン破壊の例を示す走査型電子顕微鏡（SEM）写真であり、図2は、図1に示したフォトマスクのA-A断面を原子間力顕微鏡（AFM）による観察結果に基づいて、パターン破壊部の内部構造を模式的に示す断面図である。尚、図2の横軸はパターン部の長さ方向の寸法（ μm ）を示し、その縦軸はパターン部の厚さ方向の寸法（ nm ）を示している。

フォトマスクは、図2に示すように、合成石英ガラス基板の主表面上に成膜され、パターニングされた膜厚75nmのMoSi（モリブデン・シリコン）系ハーフトーン位相シフト膜からなるパターン部を備えている。このフォトマスクに対してメガソニック洗浄を行った後に、その洗浄効果をSEMによって観察したところ、図1に示すように、パターン部の一部が欠落した凹み（いわゆる白欠陥）を確認した。この凹みをAFMによって、さらに観察したところ、図2に示すように、凹みは、パターン部の一部が基板の主表面から剥離して形成されたパターン欠落部分と、このパターン欠落部分内に露出した主表面の一部がもげて形成された深さ65nmの基板欠落部分からなる最大深さ140nmの凹状欠陥であることを確認した。

[0009] このように破壊されたパターン部を観察すると、ほとんどの場合、例えば、上述の凹みのように、パターン部の一部がその下の基板の主表面と共に一体的にもげる形態となっている（基板パターン一体破壊現象）。このことから、基板パターン一体破壊現象は、例えば、基板の主表面の平坦度を高めるための研磨加工等の表面加工によって主表面の一部又はその内部に発生しているおそれのある加工変質部の存在により基板の機械的強度が低下し、脆くなって起こると推察される。

[0010] このような基板パターン一体破壊現象は、パターン部に発生した破壊が基板にまで及んで、その破壊領域が拡大する点で、上述のパターン破壊現象よりもさらに深刻である。また、マスクブランク用基板に加工変質部が存在する場合、その基板を用いたマスクブランクを利用したフォトマスク（転写用

マスク)の洗浄時になって、初めて基板パターン一体破壊現象が発生すると考えられることから、その加工変質部を予め除去しておくことは、マスクブランク及び転写用マスクを作製する上で極めて重要である。

[0011] しかし、特許文献2に開示された方法は、フォトマスクを微量のアルカリを添加した水素水を用いて洗浄するものであり、そのエッチング作用は弱く、ガラス基板の主表面の一部又はその内部に存在するおそれのある加工変質部の除去に適さない。

また、特許文献3及び4に開示されたCARE法は、SiC等のウエハを対象とするものであり、そもそも、マスクブランク用基板を対象とすることを想定していない。

[0012] 一方、特許文献1に開示された方法では、エッチング作用は等方的に進むため、基板の主表面上の所望領域を溶解除去しようとする、基板表面の微小な凹状欠陥や潜傷の顕在化を促し、結果として、凹状欠陥を増加させ、高品質なマスクブランクを得ることが困難になる。

[0013] 本発明は、上述のような課題を解決するためになされたもので、研磨砥粒を含む研磨液により生成された加工変質部を除去することでマスクブランク用基板主表面の機械的強度の低下を抑制でき、マスクブランク用基板の主表面上に成膜した転写パターン形成用薄膜をパターンニングして転写用マスクを作製するときに発生する転写パターンの一部とその下の基板の主表面とが一体的にもげる現象の発生を抑制できる低欠陥で高品質のマスクブランク用基板の製造方法を提供することを第一の目的とするものである。

[0014] また、本発明は、研磨砥粒を含む研磨液により生成された加工変質部を除去することでマスクブランク用基板主表面の機械的強度の低下を抑制でき、マスクブランク用基板の主表面上に成膜した転写パターン形成用薄膜をパターンニングして転写用マスクを作製するときに発生する転写パターンの一部とその下の基板の主表面とが一体的にもげる現象の発生を抑制できる低欠陥で高品質のマスクブランクの製造方法を提供することを第二の目的とするものである。

[0015] さらに、本発明は、転写パターンの一部とその下の基板の主表面とが一体的にもげる現象の発生を抑制してパターン欠損の少ない低欠陥で高品質な転写用マスクの製造方法を提供することを第三の目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0016] 上記課題を解決するために、本発明は以下の構成を有する。

[0017] (構成1) マスクブランク用基板の主表面上に、転写パターン形成用薄膜が形成されたマスクブランクに使用されるマスクブランク用基板の製造方法であって、

研磨砥粒を含む研磨液を用いてマスクブランク用基板を研磨する研磨工程と、

前記研磨工程の後、前記基板に対して、常態では溶解性を示さない処理流体を前記主表面に接触させ、且つ触媒定盤の加工基準面を前記主表面に接触又は接近させた状態で、前記基板と前記加工基準面を相對運動させることにより、前記主表面を触媒基準エッチングして、前記主表面の加工変質部を除去する触媒基準エッチング工程と、

を有することを特徴とするマスクブランク用基板の製造方法。

[0018] (構成2)

前記研磨工程において前記主表面上に付着した研磨液を除去した後であって、前記触媒基準エッチング工程を行う前に、前記主表面上に付着した異物を除去する洗浄工程を行うことを特徴とする構成1記載のマスクブランク用基板の製造方法。

[0019] (構成3) 前記基板はガラス材料からなることを特徴とする構成1又は2記載のマスクブランク用基板の製造方法。

[0020] (構成4) 研磨砥粒を含む研磨液を用いて研磨されたマスクブランク用基板の主表面上に、転写パターン形成用薄膜を形成してマスクブランクを作製するマスクブランクの製造方法であって、

研磨砥粒を含む研磨液を用いて研磨されたマスクブランク用基板を準備する工程と、

前記基板に対して、常態では溶解性を示さない処理流体を前記主表面に接触させ、且つ触媒定盤の加工基準面を前記主表面に接触又は接近させた状態で、前記基板と前記加工基準面を相対運動させることにより、前記主表面を触媒基準エッチングして、前記主表面の加工変質部を除去する触媒基準エッチング工程と、

前記触媒基準エッチング工程を行った後に、前記主表面上に転写パターン形成用薄膜をスパッタリング法により成膜する転写パターン形成用薄膜成膜工程と、

を行うことを特徴とするマスクブランクの製造方法。

[0021] (構成5) 前記基板はガラス材料からなることを特徴とする構成4記載のマスクブランクの製造方法。

[0022] (構成6) 前記触媒定盤の少なくとも前記加工基準面は、アルミニウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金から選ばれる遷移金属及びこれらのうち少なくとも一つを含む合金からなる群より選ばれる少なくとも一種の材料からなることを特徴とする構成4又は5記載のマスクブランクの製造方法。

[0023] (構成7) 前記処理流体は、純水であることを特徴とする構成4乃至6のいずれか一項記載のマスクブランクの製造方法。

[0024] (構成8) 前記基板はガラス材料からなり、前記加工基準面は白金からなり、及び、前記処理流体は純水であることを特徴とする構成7記載のマスクブランクの製造方法。

[0025] (構成9) 前記ガラス材料は合成石英ガラスであることを特徴とする構成5又は8記載のマスクブランクの製造方法。

[0026] (構成10) 前記研磨する工程において前記主表面上に付着した研磨液を除去した後であって、前記触媒基準エッチング工程を行う前に、前記主表面上

に付着した異物を除去する洗浄工程を行うことを特徴とする構成４乃至９のいずれか一項記載のマスクブランクの製造方法。

[0027] (構成１１) 前記転写パターン形成用薄膜は、ケイ素を含む材料からなることを特徴とする構成４乃至１０のいずれか一項記載のマスクブランクの製造方法。

[0028] (構成１２) 構成４乃至１１のいずれか一項記載のマスクブランクの製造方法によって得られたマスクブランクの前記転写パターン形成用薄膜をパターンニングして、前記主表面上に転写パターンを形成することを特徴とする転写用マスクの製造方法。

[0029] (構成１３) 前記転写パターン形成後に、物理洗浄を行うことを特徴とする構成１２記載の転写用マスクの製造方法。

[0030] (構成１４) 前記転写用マスクは、パターン線幅が１００ｎｍ以下である転写パターンを有することを特徴とする構成１２又は１３記載の転写用マスクの製造方法。

発明の効果

[0031] 本発明に係るマスクブランク用基板の製造方法によれば、マスクブランク用基板の主表面に対する触媒基準エッチング工程によって、研磨砥粒を使用した研磨する工程によって生成された加工変質部を除去することで、マスクブランク用基板主表面の機械的強度の低下を抑制することができる。従って、マスクブランク用基板の主表面上に、転写パターン形成用薄膜を成膜し、当該薄膜をパターンニングして転写用マスクを作製するときが発生する転写パターンの一部とその下の基板の主表面とが一体的にもげる現象の発生を抑制できる低欠陥で高品質なマスクブランク用基板を作製することができる。

[0032] 本発明に係るマスクブランクの製造方法によれば、マスクブランク用基板の主表面に対する触媒基準エッチング工程によって、準備工程における研磨処理によって生成された加工変質部を除去することでマスクブランク用基板主表面の機械的強度の低下を抑制し、マスクブランク用基板の主表面上に、転写パターン形成用薄膜を成膜することできるので、当該薄膜をパターンニ

グして転写用マスクを作製するときには発生する転写パターンの一部とその下の基板の主表面とが一体的にもげる現象の発生を抑制できる低欠陥で高品質なマスクブランクを作製することができる。

[0033] 本発明に係る転写用マスクの製造方法によれば、上記マスクブランクの製造方法によって得られたマスクブランクの転写パターン形成用薄膜をパターンニングすることで、転写パターンの一部とその下の基板の主表面とが一体的にもげる現象の発生を抑制することができるので、パターン欠損の少ない低欠陥で高品質な転写用マスクを作製することができる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]メガソニック洗浄により発生したフォトマスクのパターン破壊の例を示す走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

[図2]図1に示したフォトマスクのA-A断面を原子間力顕微鏡（AFM）による観察結果に基づいて、パターン破壊部の内部構造を模式的に示す断面図である。

[図3]本発明に係るマスクブランクの製造方法におけるCAREを行うことができるマスクブランク用基板処理装置の一例の構成を示す部分断面図である。

[図4]図3に示したマスクブランク用基板処理装置の構成を、その一部を断面視して示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0035] 実施の形態1.

本発明の実施の形態1によるマスクブランク用基板の製造方法は、マスクブランク用基板の主表面を、研磨砥粒を含む研磨液を用いて研磨する研磨工程と、研磨工程の後、基板に対して、常態では溶解性を示さない処理流体を前記主表面に接触させ、且つ触媒定盤の加工基準面を前記主表面に接触又は接近させた状態で、前記基板と前記加工基準面を相対運動させることにより、前記主表面を触媒基準エッチングして、前記主表面の加工変質部を除去する触媒基準エッチング工程（以降、CARE工程と称す。）と、を行うこと

によりマスクブランク用基板を作製するものである。

[0036] <研磨工程>

本実施形態で準備されるマスクブランク用基板を構成する材料としては、例えば合成石英ガラス、ソーダライムガラス、ボロシリケートガラス、アルミノシリケートガラス、 $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ 系ガラス等のガラスやガラスセラミックス等のガラス材料を挙げることができ、基板の用途や使用条件等に応じて適宜選択される。例えば、後述する透過型マスクブランクに使用されるガラス材料としては、使用する露光波長に対して透過性を有する材料を選択する必要がある。例えば、 ArF エキシマレーザー露光用の基板材料としては、合成石英ガラスが好ましい。

[0037] ここで、本発明の適用が可能なマスクブランクとしては、例えばバイナリーマスクブランク及び位相シフトマスクブランク等の透過型マスクブランク、並びに、ナノインプリント用マスクブランク（後述の実施例4）等を挙げることができる。

バイナリーマスクブランクとしては、マスクブランク用基板の主表面上に、例えば MoSi （モリブデン・シリコン）系（後述の実施例2）、 Ta （タンタル）系（後述の実施例3）及び Cr （クロム）系等の転写パターン形成用薄膜を備えたバイナリーマスクブランクを挙げることができる。

また、位相シフトマスクブランクとしては、例えばハーフトーン型（後述の実施例1）、レベンソン型及びクロムレス型等、種々のタイプの位相シフトマスクブランクを挙げることができる。

ただし、これらのマスクブランクは、単なる例示であり、本発明は、これらに限定されるものではなく、他のタイプのマスクブランクにも適用することができる。

[0038] このような基板の主表面には、その基板の用途等に応じて要求される基板の表面形態の仕様を満たすため、主表面の平坦度及び平滑度を制御することを目的として、例えばCMP研磨等の研磨処理（研磨工程）がなされる。尚、平坦度及び平滑度を制御する研磨方法について、後述する。

[0039] 研磨工程は、マスクブランク用基板の主表面を、研磨砥粒を含む研磨液を用いて研磨する工程である。研磨工程に使用される研磨砥粒としては、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、シリカ、コロイダルシリカなどが挙げられる。

研磨工程は、所望の表面粗さや平坦度とするため、複数段階の研磨工程を行うことができる。例えば、粗研磨工程、精密研磨工程の2段階や、粗研磨工程、精密研磨工程、超精密研磨工程の3段階とすることができる。4段階以上の研磨工程を行っても構わない。複数段階の研磨工程を行う場合において、研磨工程が進むに従って、使用する研磨砥粒の粒径を小さくすることで基板の主表面の表面粗さを低減することができる。

複数段階の研磨工程において、最終段階の研磨工程に使用する研磨砥粒としては、コロイダルシリカを使用することが好ましい。研磨工程の後に行われるCARE工程との組み合わせにおいては、CARE工程に投入するマスクブランク用基板の主表面は、ピット等の凹欠陥をできる限り少なくすることが好ましい。なぜならCARE工程は、触媒定盤の加工基準面を基準面として基板の主表面を加工するので、基板の主表面に存在する凸部を優先的に加工する方法であり、ピット等の凹欠陥は残りやすいか、凹欠陥を除去するためにはCARE工程の加工取り代を大きくしなければならないからである。CARE工程の加工取り代を大きくすると、CARE工程の加工時間が長くなるので、製造コストが高くなる点で好ましくない。ピット等の凹欠陥をできる限り少なくする理由から、研磨砥粒は、化学修飾されたコロイダルシリカを使用することが好ましい。また、コロイダルシリカを含有する研磨液には水のほかに、添加剤とアルカリ化合物が含まれることが好ましい。添加剤は、研磨砥粒表面に被膜を形成する以外にも、被研磨面の表面を保護するため、研磨砥粒による被研磨面に対するアタックを抑制し、ピット等の凹欠陥を抑制することができる。添加剤としては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びプロランから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。こ

これらのうちの2種類以上を混合して用いることもできる。これらの添加剤のうち、洗浄性を考慮すると、ヒドロキシエチルセルロースが好ましい。また、アルカリ化合物としては、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、及び水酸化テトラブチルアンモニウムなどが挙げられる。中でもアンモニアが好ましい。尚、研磨砥粒の粒径は、必要とする表面粗さに応じて適宜設定される。

[0040] また、通常、研磨工程の後は、使用した研磨砥粒を基板の主表面から除去するための洗浄工程を行う。洗浄工程は、純水その他、基板の主表面から効果的に研磨砥粒を除去するために酸性の水溶液やアルカリ性の水溶液を使用することができる。

[0041] CMP研磨等による研磨は、研磨パッドと、上述した例えば、酸化セリウムやコロイダルシリカ等の研磨砥粒を含有する研磨液を用い、研磨砥粒の粒径、加工圧力、加工時間等をコントロールすることにより、主に、当該基板の主表面の凸状部分を研磨加工して所望の平坦度及び平滑度を得る加工方法である。

このような研磨処理においては、例えば研磨パッドのような研磨用加工治具及び研磨砥粒がマスクブランク用基板の主表面に接触して当該主表面に加工圧力が印加される際に、例えば研磨砥粒などが当該主表面上を擦ることによって当該主表面又はその内部に、スクラッチや潜在的な超微細な欠陥（クラック、傷等の潜傷）などが加工変質部として残留するものと推察される。

[0042] <CARE工程>

CARE工程は、上述の研磨処理によって得られた主表面の平坦度を維持しながら、その研磨処理によって基板の主表面又はその内部に発生しているおそれのある加工変質部を除去して基板の機械的強度の低下を抑制し、かつ、主表面の平滑性を高めることを目的とし、研磨された基板の主表面に処理流体を接触させ、触媒定盤の加工基準面を主表面に接触又は接近させた状態で、基板と加工基準面を相対運動させることにより、加工基準面に吸着する処理流体中の分子から生成される活性種によって主表面に対してCAREを

行う表面加工工程である。

[0043] CARE工程の表面加工の原理は、機械的な研磨ではなく、化学反応であるので、基板の主表面に対するダメージが極めて少ないと考えられる。

このCARE工程における化学反応の生成物である活性種は、加工基準面のみで生成され、その加工基準面を離れると、直ちに失活する性質をもつ。このため、加工基準面が接近又は接触している基板の主表面の所望領域に対してのみ活性種を作用させることができるので、当該所望領域に対して限定的にCAREを行って加工変質部を除去することができる。一方、当該所望領域の外側領域、例えば既にCAREを終えた領域などに対して活性種を作用させることがないので、当該外側領域の主表面を必要以上に深く除去することを避けることができる。

また、活性種は、触媒定盤の触媒存在下で、処理流体中の分子から生成されるので、好ましくない予期せぬ副反応をほとんど起こすことがないため、上述の研磨処理によって得られた主表面の平坦度を維持し、かつ、基板の主表面の表面粗さを小さくして平滑性を高めることができる。

[0044] CARE工程の前には、例えば、予め、上述の研磨処理における研磨方法の種類などにより異なる加工変質部の深さを想定しておき、この想定された深さまで主表面を除去するのに必要な加工取り代が適宜設定される。例えば、コロイダルシリカを含む研磨液を使用したCMP研磨処理を精密研磨として受けた基板に対しては、加工取り代は、主表面を必要以上に除去しないように、例えば1nm～500nmの範囲で設定することができる。

[0045] 加工取り代を設定どおりに確保するための制御方法としては、例えば、予め別に用意したマスクブランク用基板に対して、種々のCARE処理条件（加工圧力、回転数、処理液流体の流量）、加工時間と加工取り代の関係を求めておき、所望の加工取り代となるCARE処理条件と加工時間を決定し、上記加工時間を管理することで、加工取り代を制御する方法などを挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、加工取り代を設定どおりに確保できる方法であれば、種々の方法を選択してもよい。

[0046] 以下、CARE工程を、マスクブランク用基板処理装置（以下、基板処理装置という）の一例を参照して説明する。

基板処理装置1は、図3及び図4に示すように、一枚の基板Xに対してCAREを行うための枚葉式の装置であり、基板Xを収容する略円筒状のチャンバー（図示せず）を備え、このチャンバー（図示せず）内には、基板Xを支持する基板支持手段2と、基板Xの主表面X1に対向して配置される加工基準面3aを有する平面視円形状の触媒定盤3と、触媒定盤3の加工基準面3aと基板Xの主表面X1とを接触又は接近させた状態で相對運動させる相對運動手段4と、主表面X1に、CAREを行うための処理流体を供給する処理流体供給手段5が配設されている。

[0047] チャンバー（図示せず）内に収容され、基板支持手段（図示せず）によって水平に支持される基板Xは、例えば図3に示すように、転写パターン形成用薄膜が形成される面（すなわち表面）となる第1主表面X1と、転写パターン形成用薄膜が形成されない面（すなわち裏面）となる第2主表面X2を有している。

[0048] 基板支持手段2は、垂直軸Yに沿って下方から垂直に立設する回転軸6と、この回転軸6の上端に固定された有底筒状の回転体7を備えている。回転軸6は、垂直軸Yを回転中心として、駆動装置（図示せず）により、例えば矢印B方向に回転するものであり、この回転軸6の回転に伴って、回転軸6に固定された回転体7も一体的に回転するように構成されている。

[0049] 回転体7の上端縁部には、基板Xを支持する基板支持部8が設けられている。基板支持部8は、図4に示すように、平面視円板状をなしており、その中央部分には、基板Xを収容するための平面視矩形形状の基板収容部9が形成されている。回転体7の回転中心（垂直軸Y）と、基板収容部9内に収容される基板Xの中心（主表面X1の二本の対角線の交点）とは、同軸上に配置されるように構成されている。基板収容部9は、図3に示すように、断面略L字状をなしており、その水平面部上には、第2主表面X2の4つの帯状の辺縁領域（基板Xの第1主表面X1に形成される転写パターン形成用薄膜の

形成予定領域に対応する裏面側領域よりも外側の外縁領域）に接触するように、基板Xが載置される。

[0050] また、触媒定盤3の取付部（図示せず）には、触媒定盤3に荷重を加えるエアシリンダ（図示せず）と、エアシリンダにより触媒定盤3に加える荷重を測定し、所定の荷重を超えないようにエアバルブをオン・オフして、エアシリンダによって触媒定盤3に加えられる荷重を制御するロードセル（図示せず）とが設けられている。これらの手段により、CAREを行う際の加工圧力を制御する。

[0051] 触媒定盤3の加工基準面3aは、例えば平面視円形状のパッド上に触媒を成膜することによって形成され、このパッドは、例えば図3及び図4に示すように、触媒定盤3の底部に設けられている。この例の加工基準面3aの面積は、基板Xの主表面X1の面積よりも小さく設定されているが、これに限定されるものではなく、主表面X1の面積と同一、あるいは主表面X1の面積よりも大きく設定されてもよい。

尚、上記パッドの構成材料としては、加工基準面3aを確実に保持できれば、特に制限はなく、例えばゴム、光透過性の樹脂、発泡性の樹脂又は不織布等の種々の材料から適宜選択することができる。

[0052] 触媒定盤3の少なくとも加工基準面3aを構成する材料としては、例えば、アルミニウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金から選ばれる遷移金属及びこれらのうち少なくとも一つの金属を含む合金（SUS（ステンレス鋼）等）、並びに、セラミック系固体触媒からなる群より選ばれた少なくとも一種の材料を挙げることができる。このような加工基準面3aを構成する材料は、基板Xを構成する材料や後述の処理流体との組合せによって適宜選択されることが好ましい。

[0053] 触媒定盤3は、例えば図3に示すように、駆動装置（図示せず）により回

転する回転軸 10 に回転可能に支持されることで、加工基準面 3a が回転するように構成されている。回転軸 10 は、アーム 11 の先端側の下面に支持されており、このアーム 11 は、その基端部が、駆動装置（図示せず）により旋回する旋回軸 12 により水平に支持されており、この旋回軸 12 を中心として、図 4 に示した待機位置と、アーム 11 により支持された触媒定盤 3 の加工基準面 3a が基板 X の中心へ到達する位置との間で、旋回できるように構成されている。この旋回により、加工基準面 3a を、基板支持手段 2 によって回転する基板 X の主表面 X1 上の全域にわたって水平移動させることができる。

[0054] 本実施形態における基板処理装置 1 では、上述の回転軸 10 とこの回転軸 10 の駆動装置（図示せず）が相対運動手段 4 における一つの水平移動手段を構成し、また、上述のアーム 11 と旋回軸 12 とこれを旋回させる駆動装置（図示せず）が相対運動手段 4 における他の水平移動手段を構成しているが、これらに限定されるものではなく、加工基準面 3a の水平移動手段であれば、他の周知の手段を用いてもよい。

[0055] また、相対運動手段 4 における垂直移動手段として、例えば、基板 X 又は加工基準面 3a の少なくともいずれか一方の高さを調整して、加工基準面 3a と基板 X の主表面 X1 との相対距離を調整する手段（図示せず）を設けてもよい。尚、この相対距離は、CARE を行う際に、主表面 X1 と加工基準面 3a との間に処理流体が介在することを前提として、適宜設定される。

[0056] このような水平移動手段及び垂直移動手段を含む相対運動手段 4 には、例えば水平移動手段と垂直移動手段が相互に連動するように、これら両手段を制御する、例えば演算装置等の制御手段（図示せず）が設けられてもよい。

[0057] ここで、上述の触媒定盤 3 の回転方向（例えば矢印 C 方向と基板 X の回転方向（例えば矢印 B 方向とは、逆になるように設定される。これは、逆回転させることにより、両者間に周速差をとり、CARE の効率を高めるためである。また、両者の回転数は、僅かに異なるように設定される。これにより、触媒定盤 3 の加工基準面 3a が基板 X の主表面 X1 上に対して異なる軌跡

を描くように相対運動させることができ、CAREの効率を高めることができる。

尚、基板X及び加工基準面3aの回転数は、それぞれ、例えば5回転／分～200回転／分の範囲内で設定される。また、加工時間は、例えば5～120分の範囲内で設定される。さらに、必要に応じて印加される加工圧力は、例えば0hPa～1000hPa、好ましくは10hPa～1000hPaの範囲内で適宜調整される。

[0058] 処理流体供給手段5は、例えば、上記アーム11の下面から触媒定盤3側に向けて斜め下方に延在する供給管13と、この供給管13の下端部先端に設けられ、且つ触媒定盤3の加工基準面3aに向けて処理流体を噴射する噴射ノズル14を備えている。供給管13は、例えばアーム11の内部を経て、処理流体貯留タンク（図示せず）及び加圧ポンプ（図示せず）に接続されている。

[0059] このような処理流体供給手段5の噴射ノズル14から供給される処理流体としては、基板Xに対して、常態では溶解性を示さないものが選択される。例えば、基板Xをガラス材料から構成する場合には、例えば、純水、オゾン水や水素水等の機能水、低濃度のアルカリ性水溶液、低濃度の酸性水溶液からなる群より選択される少なくとも一種の液体を使用することができる。

[0060] さらに、基板Xを構成する材料が、常態では、ハロゲンを含む分子が溶解した処理液（以下、ハロゲン含有処理液という）によって溶解しない場合には、そのハロゲン含有処理液を使用することもできる。このハロゲン含有処理液に含有されるハロゲンを含む分子としては、ハロゲン化水素が好ましいが、C-F、S-F、N-F、C-Cl、S-Cl、N-Cl等の結合を有する分子も用いることが可能である。

ここで、ハロゲン化水素の分子が溶解した水溶液（ハロゲン化水素酸）におけるハロゲンとしては、例えばフッ素（F）、塩素（Cl）、臭素（Br）、ヨウ素（I）を挙げることができる。一般に、化学的な反応性は原子番号が大きくなるに従って小さくなるので、処理流体についての実際の加工レ

ートを考慮すると、ハロゲンを含む処理流体としては、フッ化水素酸（HF水溶液）を好適に選択することができる。

[0061] 尚、ハロゲンの含有濃度が高い場合には、例えばHF水溶液では、基板材料として選択され得るガラス（ SiO_2 ）を溶解させてしまい、また、HCl水溶液では、低膨張ガラスに含まれるチタン（Ti）を選択的に溶出させてしまうことがある。このため、ハロゲン化水素酸を処理流体として用いる場合には、その基板Xに対する反応性や加工時間等の種々の条件を適宜、勘案して、基板Xの主表面X1等に存在するおそれのある加工変質部を十分に除去するのに適した濃度に調整することが好ましい。

[0062] ここで、CARE工程では、例えば、基板Xの構成材料として、露光光の短波長化に対応できるマスクブランク用基板に適した合成石英ガラスや SiO_2 - TiO_2 系ガラスを用い、加工基準面3aの構成材料として、耐腐食性に優れた白金を用い、処理流体として、コスト面で優れた純水を用いることができる。この組み合わせは、基板Xの主表面X1上の微細な凸部を選択的に除去することができ、主表面X1の表面粗さを小さくして平滑性を向上させることができる点で、加工特性に優れている。

尚、この組み合わせの場合には、加工基準面3a上から純水中の水酸基が加工基準面3a上で活性種として生成し、この活性種が加工基準面3aと接近又は接触する主表面X1上の微細な凸部のシリコンと選択的に結合して純水中の溶解物（シリコン酸化物）となる加水分解反応が進行することで、当該微細な凸部を選択的に除去できるものと考えられる。

[0063] 以上のように、本実施形態によれば、CARE工程によって、研磨工程によって得られた基板Xの主表面X1の平坦度を維持しながら、主表面X1又はその内部の加工変質部を十分に除去して基板Xの機械的強度の低下を抑制し、かつ、主表面X1の平滑性を高めることができる。したがって、その後の成膜工程によって成膜した転写パターン形成用薄膜の一部が剥離する現象の発生を抑制した低欠陥で高品質なマスクブランク用基板を作製することができる。

[0064] 実施の形態 2.

本発明の実施の形態 2 によるマスクブランクの製造方法は、マスクブランク用基板の準備工程（以下、準備工程という）と、その後の C A R E 工程と、その後の転写パターン形成用薄膜成膜工程（以下、成膜工程という）を行うことにより、マスクブランクを作製するものである。

以下、工程ごとに説明する。

[0065] <準備工程>

準備工程は、後工程の C A R E 工程及び薄膜成膜工程に供される前に、主表面が研磨処理されたマスクブランク用基板を準備する工程である。

この準備工程は、上述の実施の形態 1 で説明した研磨工程などにより、研磨砥粒を含む研磨液を用いて研磨されたマスクブランク用基板を準備する工程である。

[0066] <C A R E 工程>

上述の実施の形態 1 で説明した C A R E 工程を行うことにより、研磨処理（研磨工程）により形成されたマスクブランク用基板の主表面の加工変質部を除去する工程である。

[0067] <成膜工程>

成膜工程は、上述した C A R E 工程によって基板 X の主表面 X 1 上に転写パターン形成用薄膜をスパッタリング法により成膜する工程である。

スパッタリング法としては、例えば反応性スパッタリング（D C スパッタリング）やマグネトロンスパッタリング等の周知のスパッタリング法を適宜選択することができる。スパッタリングガスやスパッタリング圧力等のスパッタリング条件は、目的のマスクブランクの用途や転写パターン形成用薄膜の構成材料等に応じて適宜選択される。

[0068] 転写パターン形成用薄膜の構成は、目的のマスクブランクの用途や露光光に対する特性等を勘案して適宜設定される。ハーフトーン型位相シフトマスクブランク（例えば、後述の実施例 1）の場合には、例えば、主表面 X 1 上に成膜される光半透過膜と、その上に成膜される遮光膜（遮光層と表面反射

防止層）とからなる構成を選択することができる。また、バイナリーマスクブランク（例えば、後述の実施例2及び実施例3）の場合には、例えば、主表面X1上に成膜される遮光膜（遮光層と表面反射防止層、又は、裏面反射防止層、遮光層及び表面反射防止層）からなる構成を選択することができる。

[0069] 転写パターン形成用薄膜を構成する材料としては、スパッタリング法によって成膜可能であり、且つ目的のマスクブランクに要求される特性等を満たす材料から適宜選択され、例えばケイ素（Si）を含む材料を好適に選択することができる。このケイ素（Si）を含む材料としては、ケイ素と、酸素及び／又は窒素を含む材料（例えば、SiN、SiON、SiO、SiCO、SiCON）や、遷移金属とケイ素を含む材料（例えば、遷移金属をMで表すと、MSi、MSiN、MSiON、MSiO、MSiCO、MSiCON）を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。膜成分としての遷移金属としては、Mo（モリブデン）、タンタル（Ta）、タングステン（W）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）などを使用することができる。特に、ケイ素と共に使用される遷移金属としては、MoSi系マスクブランクのように、モリブデンを好適に選択できる。また、酸素又は窒素と共に使用される遷移金属としては、例えばTa系マスクブランクにおける窒化タンタルや酸化タンタルのように、タンタルを選択できる。さらに、酸素及び窒素と共に使用される遷移金属としては、例えばCr系マスクブランクにおけるCrOCNのように、また、窒素と共に使用される遷移金属としては、例えばCrNのように、クロムを選択できる。

[0070] 尚、転写パターン形成用薄膜の構成材料としてケイ素（Si）を含む材料を選択し、かつ、基板Xの構成材料として合成石英ガラス等のガラスを選択して作製されたマスクブランクの場合には、基板Xと当該薄膜との密着性が比較的良好となる。そのマスクブランクの基板Xの主表面X1又はその内部に加工変質部が残留していると、その加工変質部により基板Xの機械的強度が低下し、薄膜に対して物理洗浄を行ったときに、基板パターン一体破壊現

象が発生するおそれがある。しかし、上述のCARE工程によって基板Xの主表面X1から加工変質部を十分に除去して基板Xの機械的強度の低下を抑制しておくことにより、基板パターン一体破壊現象の発生を抑制することができる。

[0071] なお、実施形態1、2では、図3及び図4に示した基板処理装置を参照してCARE工程を説明したが、当該基板処理装置は、後述の実施形態によるマスクブランク用基板の製造方法及びマスクブランクの製造方法におけるCARE工程にも適用することができる。

また、当該基板処理装置は、CARE工程に適した装置の一例であって、これに限定されるものではなく、例えば、CARE工程と、これ以外の工程（例えば準備工程における研磨処理、必要に応じて行われるCARE工程前及び／又は後の洗浄工程）を同一のチャンバー（図示せず）内で行える構成を有する装置であってもよい。このような構成の装置であれば、各工程間での基板Xの搬送を省略できるので、基板Xの主表面X1への異物の付着量を低減させることができる。

[0072] 以上のように、本実施形態によれば、CARE工程によって、準備工程における研磨処理によって得られた基板Xの主表面X1の平坦度を維持しながら、主表面X1又はその内部の加工変質部を十分に除去して基板Xの機械的強度の低下を抑制し、かつ、主表面X1の平滑性を高めることができる。したがって、その後の成膜工程によって成膜した転写パターン形成用薄膜の一部が剥離する現象の発生を抑制した低欠陥で高品質なマスクブランクを作製することができる。

[0073] 実施の形態3、4.

本発明の実施の形態3によるマスクブランク用基板の製造方法、及び実施の形態4によるマスクブランクの製造方法は、研磨工程、又は準備工程における研磨処理において、基板Xの主表面X1上に付着した研磨砥粒を除去した後であって、CARE工程を行う前に、基板Xの主表面X1上に付着した異物を除去する洗浄工程を行う点で、実施の形態1や実施の形態2と異なる

。

[0074] この洗浄工程は、準備工程において研磨砥粒が除去された後であっても、CARE工程前に、基板Xの主表面X1上に新たな異物が付着することがあり、その新たな異物がCARE工程において主表面X1と加工基準面3aとの間に噛み込まれると、その両面に傷を付けてしまう結果、CARE工程の目的を達成できなくなるばかりか、基板Xや加工基準面3aが使用できなくなるおそれがあるため、このような不都合の発生を未然に解消するための工程である。

[0075] このようなCARE工程前の洗浄工程としては、当該新たな異物を十分に除去する効果を発揮するのであれば、特に限定されるものではなく、周知の物理洗浄法、化学洗浄法及びこれらの組み合わせを使用することができる。物理洗浄法としては、例えばメガソニックノズル、二流体ノズルやブラシ等の物理洗浄ツールを用いて異物に物理作用を付与して除去する周知の洗浄法を挙げることができる。また、化学洗浄法としては、例えばAPM（アンモニア過水）やSPM（硫酸過水）等の化学洗浄ツールを用いて異物をリフトオフさせる周知の洗浄法を挙げることができる。

[0076] 以上のように、本実施形態によれば、洗浄工程によって、CARE工程前に基板Xの主表面X1上に付着した異物を十分に除去できるので、CARE工程における、基板Xと加工基準面3aとの間に噛み込まれる当該異物による主表面X1及び加工基準面3aへの損傷を防止することができる。これにより、基板主表面に形成された傷起因のマスクブランク欠陥を抑制することができ、低欠陥で高品質のマスクブランク用基板、及び低欠陥で高品質のマスクブランクを作製することができる。

[0077] 実施の形態5、6。

本発明の実施の形態5によるマスクブランク用基板の製造方法、及び実施の形態6によるマスクブランクの製造方法は、CARE工程前に、基板Xの主表面X1の平坦度を制御するための表面加工処理を行う点で、実施の形態1乃至4と異なる。

この表面加工処理は、研磨工程の前若しくは後、又は準備工程における研磨処理前若しくは後に行うことができる。

[0078] 本実施形態における表面加工処理に適用可能な、平坦度を制御する加工方法としては、周知の方法を用いることができるが、例えば、磁気粘弾性流体研磨 (M a g n e t o R h e o l o g i c a l F i n i s h i n g : M R F)、局所化学機械研磨 (局所CMP)、ガスクラスタイオンビームエッチング (G a s C l u s t e r I o n B e a m e t c h i n g : G C I B)、局所プラズマエッチングを用いたドライケミカル平坦化法 (D r y C h e m i c a l P l a n a r i z a t i o n : 局所DCP) などを適宜選択することができる。

[0079] M R F は、磁性流体中に含有させた研磨砥粒を基板Xに高速に接触させるとともに、その接触部分の滞留時間をコントロールすることにより、当該基板Xに対して局所的に研磨を行う局所加工方法である。

局所CMPは、小径研磨パッドと、例えばコロイダルシリカ等の研磨砥粒を含有する研磨液を用い、小径研磨パッドと基板Xとの接触部分の滞留時間をコントロールすることにより、主に、当該基板Xの主表面X1の凸状部分を研磨加工する局所加工方法である。

尚、研磨砥粒を用いて行う表面加工処理において、研磨砥粒として使用するコロイダルシリカは、基板の主表面からピット等の凹欠陥をできる限り少なくする観点から、化学修飾されたコロイダルシリカであることが好ましい。また、コロイダルシリカを含有する研磨液には水のほかに、添加剤とアルカリ化合物が含まれることが好ましい。添加剤は、研磨砥粒表面に被膜を形成する以外にも、被研磨面の表面を保護するため、研磨砥粒による被研磨面に対するアタックを抑制し、ピット等の凹欠陥を抑制することができる。添加剤としては、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びプロランから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。これらのうちの2種類以上を混合して用いることもできる。これらの添加剤のうち、洗浄性を考慮すると、ヒ

ドロキシエチルセルロースが好ましい。また、アルカリ化合物としては、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、及び水酸化テトラブチルアンモニウムなどが挙げられる。中でもアンモニアが好ましい。

G C I Bは、常温常圧で気体の反応性物質（ソースガス）を真空装置内に、断熱膨張させつつ噴出させてガスクラスターを生成させ、このガスクラスターに電子照射してイオン化させたガスクラスターイオンを、高電界で加速してガスクラスターイオンビームとし、このビームを基板Xに照射してエッチング加工する局所加工方法である。

局所D C Pは、局所的にプラズマエッチングし、凸度に応じてプラズマエッチング量をコントロールすることにより、局所的にドライエッチングを行う局所加工方法である。

[0080] 以上のように、本実施形態によれば、C A R E工程前の表面加工処理によって、基板Xの主表面X 1の平坦度を制御し、あるいは、平坦度を極力維持しつつ、平滑度を改善することができる。これにより、平坦度及び／又は平滑度に優れた基板Xの主表面X 1に対してC A R E工程を行うことができるので、主表面X 1又はその内部の加工変質部を効率よく除去することができるとともに、その後の成膜工程によって成膜した転写パターン形成用薄膜の剥離現象の発生を抑制した低欠陥で高品質のマスクブランクを作製することができる。

[0081] 実施の形態7.

本発明の実施の形態7による転写用マスクの製造方法は、実施の形態2、4、6のいずれか一つによるマスクブランクの製造方法によって得られたマスクブランクの転写パターン形成用薄膜を、周知のリソグラフィー技術によってパターンニングして、主表面X 1上に転写パターンを形成することにより、転写用マスクを作製するものである。

[0082] 転写パターンのパターン線幅は、目的の転写用マスクに要求される用途等に応じて適宜設定される。例えば、D R A M用途の36nmハーフピッチ（

h p) 以降の半導体デザインルールにおいては、例えば 1 / 4 縮小投影用の上記転写パターンのパターン線幅は 100 nm 以下を使用することがある。本発明は、パターン線幅が 100 nm 以下の転写パターンを有する転写用マスクの製造方法においてもっとも効果を発揮する。

本実施形態によって作製される転写用マスクでは、基板 X の機械的強度の低下が抑制されているので、転写パターンのパターン線幅を狭くしても、その転写パターンの一部が剥離することにより生じるパターン欠損が少ない。

[0083] このような転写パターンの表面に対しては、その表面に付着した異物に物理作用を付与して除去するための物理洗浄を行うことができる。この物理洗浄には、上述したメガソニックノズル、二流体ノズルやブラシ等の周知の物理洗浄ツールを用いることができる。この物理洗浄に使用される洗浄液としては、例えば純水、オゾン水や水素水等の機能水、及び、中性洗剤（界面活性剤やキレート剤を含む）などの液体からなる群より選択される少なくとも一種の液体を使用することができる。このような物理洗浄によって、比較的大きな物理作用を転写パターンの表面に付与しても、上述のように、基板 X の機械的強度の低下が抑制されているので、転写パターンのパターン破壊現象や基板パターン一体破壊現象を生じることが少ない。

[0084] 尚、この物理洗浄に加えて、必要に応じて、例えば APM（アンモニア過水）やSPM（硫酸過水）等の周知の化学洗浄ツールを用いる化学洗浄や RCA 洗浄等の洗浄プロセスを行ってもよい。ただし、その化学作用は、転写用マスクの転写パターンの膜特性や基板 X の主表面 X1 の平滑性に影響を与えない程度に抑制されることが好ましい。

[0085] 以上のように、本実施形態によれば、低欠陥で高品質なマスクブランクをパターンニングすることで、転写パターンの一部とその下の基板 X の主表面 X1 とが一体的にもげる現象の発生を抑制することができるので、パターン欠損の少ない低欠陥で高品質な転写用マスクを作製することができる。

実施例

[0086] 実施例 1 .

(マスクブランク用ガラス基板、ArFエキシマレーザー露光用ハーフトーン型位相シフトマスクブランク及びハーフトーン型位相シフトマスクの作製)

(研磨工程・準備工程)

(1) 第1研磨(粗研磨)工程

透光性基板として、6025合成石英ガラス基板(152.4mm×152.4mm×6.35mm厚)を使用した。当該ガラス基板の端面を面取加工及び研削加工を終えたガラス基板を両面研磨装置に10枚セットし、以下の研磨条件で粗研磨を行った。10枚セットを5回行い合計50枚のガラス基板の粗研磨を行った。尚、加工荷重、研磨時間は適宜調整して行った。

スラリー：酸化セリウム(平均粒径2~3 μ m)を含有する水溶液

研磨パッド：硬質ポリシャ(ウレタンパッド)

上記研磨工程後、ガラス基板に付着した研磨砥粒を除去するため、ガラス基板を洗浄槽に浸漬した状態で、超音波印加して洗浄を行った。

[0087] (2) 第2研磨(精密研磨)工程

第1研磨を終えたガラス基板を両面研磨装置に10枚セットし、以下の研磨条件で精密研磨を行った。10枚セットを5回行い合計50枚のガラス基板の精密研磨を行った。尚、加工荷重、研磨時間は適宜調整して行った。

スラリー：酸化セリウム(平均粒径1 μ m)を含有する水溶液

研磨パッド：軟質ポリシャ(スウェードタイプ)

上記研磨工程後、ガラス基板に付着した研磨砥粒を除去するため、ガラス基板を洗浄槽に浸漬した状態で、超音波印加して洗浄を行った。

[0088] (3) 第3研磨(超精密研磨)工程

第2研磨を終えたガラス基板を両面研磨装置に10枚セットし、以下の研磨条件で超精密研磨を行った。10枚セットを5回行い合計50枚のガラス基板の超精密研磨を行った。尚、加工荷重、研磨時間は適宜調整して行った。

スラリー：コロイダルシリカ(平均粒径100nm)を含有するアルカリ

性水溶液（ $\text{pH} 10.2$ ）

研磨パッド：超軟質ポリシャ（スウェードタイプ）

超精密研磨工程後、ガラス基板を、水酸化ナトリウムのアルカリ水溶液を含む洗浄液が入った洗浄槽に浸漬した状態で、超音波印加して洗浄を行った。

[0089]（CARE工程）

次に、上述のような複数段階の研磨工程を終えたガラス基板の転写パターン形成用薄膜を形成する主表面のみに対して、CAREを行った。

尚、このCARE工程による加工取り代は、上述の図2に示すAFMによる基板欠落部分の深さ65nmの測定値から、100nmに設定した。

処理流体として純水を用い、白金からなる加工基準面を用いた。ガラス基板と触媒定盤を互いに逆方向に回転させ、ガラス基板の回転数を10.3回転／分に設定し、触媒定盤の回転数を10回転／分に設定した。加工中にガラス基板の主表面に印加される加工圧力を250hPaに設定した。

[0090] 次に、上述のCARE工程後、ガラス基板の端面をスクラブ洗浄した後、当該ガラス基板を王水（温度：約65℃）が入った洗浄槽に約10分間、浸漬させ、その後、純水によるリンス及び乾燥を行った。

このようにして、マスクブランク用ガラス基板を得た。

[0091] 上述のCARE工程を終えて得られたガラス基板の主表面の表面粗さをAFM（原子間力顕微鏡）で測定した結果、Rms（二乗平均平方根粗さ）で0.09nmと良好であった。

[0092]（成膜工程）

次に、上述の基板処理を終えたガラス基板上に、転写パターン形成用薄膜として、モリブデン（Mo）とシリコン（Si）と窒素（N）を含む単層の光半透過膜をDCスパッタリング法により成膜して、ハーフトーン型位相シフトマスクブランクを作製した。

[0093] 即ち、モリブデン（Mo）とシリコン（Si）との混合ターゲット（原子％比、Mo：Si＝8：92）を用い、アルゴン（Ar）と窒素（N₂）と酸

素 (O_2) との混合ガス雰囲気、反応性スパッタリング (DCスパッタリング) を行い、ガラス基板上に、窒化されたモリブデンシリサイド ($MoSiON$) からなる光半透過膜 (膜組成 (原子%)、 $Mo:Si:O:N=5:30:39:26$ 、膜厚: 約 880 オングストローム) を成膜した。尚、光半透過膜の組成分析は、ラザフォード後方散乱分析法を用いた。

得られたハーフトーン型位相シフトマスクブランクは、露光光に対する透過率が 6%、位相角はほぼ 180° であった。

[0094] 次に、上述の光半透過膜上に、その光半透過膜を形成した装置と同様の DCスパッタ装置を用い、クロム (Cr) ターゲット、アルゴン (Ar) と二酸化炭素 (CO_2) と窒素 (N_2) とヘリウム (He) との混合ガス雰囲気、反応性スパッタリング (DCスパッタリング) を行い、酸化窒化炭化されたクロム ($CrOCN$) と、クロム (Cr) ターゲット、アルゴン (Ar) と窒素 (N_2) との混合ガス雰囲気、反応性スパッタリング (DCスパッタリング) を行い、窒化されたクロム (CrN) の積層からなる遮光層を形成した。尚、 $CrOCN$ 層の膜厚は 30 nm、 CrN 層の膜厚は 4 nm とした。

次に、上述の遮光層上に、その遮光層を形成した装置と同様の DCスパッタ装置を用い、クロム (Cr) ターゲット、アルゴン (Ar) と二酸化炭素 (CO_2) と窒素 (N_2) とヘリウム (He) との混合ガス雰囲気、反応性スパッタリング (DCスパッタリング) を行い、酸化窒化炭化されたクロム $CrOCN$ からなる表面反射防止層 (膜厚: 14 nm) を形成した。

このようにして、ガラス基板上に光半透過膜、遮光層及び表面反射防止層を順に積層してなる ArF エキシマレーザー露光用ハーフトーン型位相シフトマスクブランクを得た。

[0095] (ハーフトーン型位相シフトマスク (評価用マスク) の作製)

次に、得られたハーフトーン型位相シフトマスクブランク上に、電子線描画 (露光) 用化学増幅型ポジレジスト ($PRLO09$: 富士フイルムエレクトロニクス材料ズ社製) をスピコート法により、膜厚が 150 nm

となるように塗布した。形成されたレジスト膜に対し、電子線描画装置を用いて所望のパターン描画を行った後、所定の現像液で現像してレジストパターンを形成した。

次に、上記レジストパターンに沿って、遮光層及び表面反射防止層からなる遮光膜のドライエッチングを行って、遮光膜パターンを形成した。遮光膜パターンを形成する際に使用したドライエッチングガスは、 Cl_2 と O_2 との混合ガスを用いた。

得られた遮光膜パターンについてSEM（走査型電子顕微鏡）を用いて遮光膜パターンを断面観察したところ、遮光膜の断面の角度が基板に対して垂直に形成され良好であった。

次に、上記レジストパターン及び遮光膜パターンをマスクとして、光半透過膜のエッチングを行って、光半透過膜パターンを形成した。光半透過膜パターンを形成する際に使用したドライエッチングガスは、六フッ化硫黄（ SF_6 ）とヘリウム（ He ）との混合ガスを用いた。この光半透過膜のエッチングにおいては、上記遮光膜パターンの断面形状が影響するが、遮光膜パターンの断面形状が良好であるために、光半透過膜パターンの断面形状も良好となった。

その後、残存するレジストパターンを剥離して、再度レジスト膜を塗布し、転写領域内の不要な遮光膜パターンを除去するためのパターン露光を行った後、該レジスト膜を現像してレジストパターンを形成した。次いで、ウェットエッチングを行って、不要な遮光膜パターンを除去し、残存するレジストパターンを剥離して、ハーフトーン型位相シフトマスク（評価用マスク）を得た。

この評価用マスクのパターンの最小線幅は、そのSRAF（補助パターン）のパターン寸法で50nmであった。

[0096] 次に、評価用マスクについて、以下のような物理洗浄を行った。

まず、上記評価マスクを、メガソニックノズル（発振周波数：1MHz、最大出力：48W）を備えた枚葉式スピン洗浄機に導入し、飽和水素水に最

大出力の20%の発振周波数を印加する条件で、低パワーメガソニック洗浄を行った。

この低パワーメガソニック洗浄後の評価用マスクについて、マスク欠陥検査装置（TeraScan：KLATencor社製）を使用し、透光性ガラス基板上の132mm×132mm領域の欠陥検査を行った。その結果、パターン欠損数は0個であり、黒欠陥数（遮光膜の不要箇所の数）は143個であった。

その後、黒欠陥数の低減を目的として、再度、マスク洗浄（高パワーメガソニック洗浄）を行った。このときの洗浄には、上記と同様の枚葉式スピン洗浄機を使用し、飽和水素水に最大出力の60%の発振周波数を印加する条件で、高パワーメガソニック洗浄を行った。

この高パワーメガソニック洗浄後の評価用マスクについて、上記と同様に欠陥検査を行った。その結果、パターン欠損数は0個であり、黒欠陥数は45個と良好であった。

[0097] 次に、上述の評価用マスクの結果を受けて、上述と同様に、DRAM用途の36nmハーフピッチ（hp）のArFエキシマレーザー露光用ハーフトーン型位相シフトマスクブランクを作製し、このマスクブランクを用いて位相シフトマスク（パターン最小線幅：70nm）を作製した。得られた位相シフトマスクについて、上述の高パワーメガソニック条件でマスク洗浄を行い、上述と同様の欠陥検査を行った結果、パターン欠損数は0個と良好であり、また、黒欠陥数も実用上問題ないレベルで良好であった。

[0098] 比較例1.

（マスクブランク用ガラス基板、ArFエキシマレーザー露光用ハーフトーン型位相シフトマスクブランク及びハーフトーン型位相シフトマスク（評価用マスク）の作製）

上述の実施例1において、CARE工程を行わなかった以外は、実施例1と同様に、マスクブランク用ガラス基板を作製し、その主表面の表面粗さをAFM（原子間力顕微鏡）で測定したところ、Rms（二乗平均平方根粗さ

)で0.12nmであった。

得られたマスクブランク用ガラス基板を用いて、実施例1と同様に、ArFエキシマレーザー露光用ハーフトーン型位相シフトマスクブランクを作製した。

[0099] 次に、得られたマスクブランクを用いて、ハーフトーン型位相シフトマスク（評価用マスク）を実施例1と同様に、作製した。

低パワーメガソニック洗浄後の評価用マスクについて、上述と同様の欠陥検査を行ったところ、パターン欠損数は0個であり、黒欠陥数は152個であった。その後の高パワーメガソニック洗浄後のパターン欠損数は115個であり、黒欠陥数は34個となった。これらの結果は、いずれも、実施例1の結果と比べて、悪いものであった。

さらに、上述と同様に、DRAM用途の36nmハーフピッチ(hp)のArFエキシマレーザー露光用ハーフトーン型位相シフトマスクブランクを作製し、このマスクブランクを用いて、位相シフトマスク（パターン最小線幅：70nm）を作製した。

得られた位相シフトマスクについて、上述の高パワーメガソニック条件でマスク洗浄を行い、上述と同様の欠陥検査を行った結果、パターン欠損数は38個であった。これらの結果も、実施例1の結果と比べて、悪いものであった。

[0100] 実施例2.

（ArFエキシマレーザー露光用MoSi系バイナリーマスクブランク及び転写用マスクの作製）

上述の実施例1で得られたガラス基板を使用し、以下の方法で、ArFエキシマレーザー露光用バイナリーマスクブランクを作製した。

まず、DCスパッタ装置を用いて、当該ガラス基板上に、スパッタリングターゲットとしてモリブデン(Mo)とシリコン(Si)との混合ターゲット（原子%比、Mo:Si=13:87）を用い、アルゴン(Ar)と窒素(N₂)との混合ガス雰囲気中、反応性スパッタリング(DCスパッタリング

）により、窒化されたモリブデンシリサイド（ MoSiN ）からなる遮光層（遮光膜の下層を構成する遮光層）を膜厚 47 nm で成膜し、引き続き、上述の混合ターゲット（原子％比、 $\text{Mo}:\text{Si}=13:87$ ）を用い、アルゴン（ Ar ）と窒素（ N_2 ）との混合ガス雰囲気で、反応性スパッタリング（ DC スパッタリング）により、 MoSiN 膜（遮光膜の上層を構成する表面反射防止層）を膜厚 13 nm で成膜することにより、下層（膜組成比（原子％比）、 $\text{Mo}:\text{Si}:\text{N}=9.9:66.1:24.0$ ）と上層（膜組成比（原子％比）、 $\text{Mo}:\text{Si}:\text{N}=7.5:50.5:42.0$ ）との積層からなる ArF エキシマレーザー（波長： 193 nm ）用遮光膜（総膜厚： 60 nm ）を形成した。尚、遮光膜の各層の組成分析は、ラザフォード後方散乱分析法を用いた。

[0101] 次に、遮光膜の上面に、以下の方法で、エッチングマスク膜を形成した。

まず、 DC スパッタ装置で、クロム（ Cr ）ターゲットを用い、アルゴン（ Ar ）と窒素（ N_2 ）との混合ガス雰囲気で、反応性スパッタリング（ DC スパッタリング）により、窒化されたクロムからなる CrN 膜（膜組成比（原子％比）、 $\text{Cr}:\text{N}=75.3:24.7$ ）を膜厚 5 nm で成膜した。以上の手順により、バイナリーマスクブランクを得た。

[0102] 次に、上記のようにして作製したバイナリーマスクブランクを用いてバイナリー型の転写用マスク（評価用マスク）を作製した。

まず、バイナリーマスクブランク上に、電子線描画用化学増幅型ポジレジスト膜（ PRL009 ：富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）を膜厚 150 nm で形成した。

次に、上記レジスト膜に対し、電子線描画装置を用いて所望のパターン描画（ DRAM 用途のハーフピッチ（ hp ） 36 nm のライン＆スペースパターンを含む回路パターン）を行った後、所定の現像液で現像してレジストパターンを形成した。

[0103] 次に、上記レジストパターンをマスクとして、 CrN 膜からなるエッチングマスク膜のドライエッチングを行ってエッチングマスク膜パターンを形成

した。ドライエッチングガスとして、塩素 (Cl_2) と酸素 (O_2) との混合ガスを用いた。

次に、残存している上記レジストパターンをアッシング処理等により除去した後、エッチングマスク膜パターンをマスクとして、遮光膜のドライエッチングを行って遮光膜パターンを形成した。ドライエッチングガスとして、六フッ化硫黄 (SF_6) とヘリウム (He) との混合ガスを用いた。最後に、塩素 (Cl_2) と酸素 (O_2) との混合ガスを用いてエッチングマスク膜パターンを除去し、バイナリー型の転写用マスク (評価用マスク) を得た。

[0104] 次に、実施例 1 と同様に、上記評価用マスクについて、その欠陥評価を行った。

低パワーメガソニック条件で、上記評価用マスクを洗浄した後のパターン欠損数は 0 個であり、黒欠陥数は 167 個であった。その後、高パワーメガソニック条件で、再度、上記評価用マスクを洗浄した後のパターン欠損数は 0 個であり、黒欠陥数は 50 個と良好であった。

さらに、DRAM 用途の 36 nm ハーフピッチ (hp) の ArF エキシマレーザー露光用バイナリーマスクブランクを作製し、このマスクブランクを用いて、バイナリーマスク (パターン最小線幅: 70 nm) を作製した。

得られたバイナリーマスクについて、上述の高パワーメガソニック条件でマスク洗浄を行い、上述と同様の欠陥検査を行った結果、パターン欠損数は 0 個と良好であり、黒欠陥数も実用上問題ないレベルで良好であった。

[0105] 実施例 3.

(ArF エキシマレーザー露光用 Ta 系バイナリーマスクブランク及び転写用マスクの作製)

上述の実施例 1 で得られたガラス基板を使用し、以下の方法で、ArF エキシマレーザー露光用バイナリーマスクブランクを作製した。

まず、当該ガラス基板上に、スパッタリングターゲットとしてタンタル (Ta) ターゲットを用い、アルゴン (Ar) と窒素 (N_2) との混合ガス雰囲気、反応性スパッタリング (DC スパッタリング) により、窒化されたタ

ンタル (Ta₂N₅) からなる遮光層 (膜組成 (原子%)、Ta : N = 84 : 16、膜厚 : 42.4 nm) を成膜し、引き続き、上述のタンタル (Ta) ターゲットを用い、アルゴン (Ar) と酸素 (O₂) との混合ガス雰囲気、反応性スパッタリング (DCスパッタリング) により、酸化されたタンタル (Ta₂O₅) からなる表面反射防止層 (膜組成 (原子%)、Ta : O = 42 : 58、膜厚 : 11 nm) を積層した。これにより、Ta₂N₅の遮光層とTa₂O₅の表面反射防止層からなる遮光膜を有するArFエキシマレーザー露光用バイナリーマスクブランクを作製した。尚、遮光膜の組成分析は蛍光X線分析法を用いた。

次に、上記のようにして作製したバイナリーマスクブランクを用いてバイナリー型の転写用マスク (評価用マスク) を作製した。

まず、バイナリーマスクブランク上に、電子線描画用化学増幅型ポジレジスト膜 (PRL009 : 富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製) を膜厚150 nmで形成した。

次に、上記レジスト膜に対し、電子線描画装置を用いて所望のパターン描画 (DRAM用途のハーフピッチ (hp) 36 nmのライン&スペースパターンを含む回路パターン) を行った後、所定の現像液で現像してレジストパターンを形成した。

次に、上記レジストパターンをマスクとして、Ta₂O₅の表面反射防止層のドライエッチングを行って、表面反射防止層パターンを形成した。ドライエッチングガスとして、フッ素系 (CHF₃) ガスを用いた。続いて、表面反射防止層パターンをマスクにして、Ta₂N₅の遮光層のドライエッチングを行って、遮光層パターンを形成し、最後にレジストパターンを剥離してバイナリー型の転写用マスク (評価用マスク) を得た。尚、遮光層パターンのドライエッチングガスとして、塩素系 (Cl₂) ガスを用いた。

[0106] 次に、実施例1と同様に、上記評価用マスクについて、その欠陥評価を行った。

低パワーメガソニック条件で、上記評価用マスクを洗浄した後のパターン

欠損数は0個であり、黒欠陥数は132個であった。その後、高パワーメガソニック条件で、再度、上記評価用マスクを洗浄した後のパターン欠損数は0個であり、黒欠陥数は32個と良好であった。

さらに、DRAM用途の36nmハーフピッチ(hp)のArFエキシマレーザー露光用バイナリーマスクブランクを作製し、このマスクブランクを用いて、バイナリーマスク(パターン最小線幅:70nm)を作製した。

得られたバイナリーマスクについて、上述の高パワーメガソニック条件でマスク洗浄を行い、上述と同様の欠陥検査を行った結果、パターン欠損数は0個と良好であり、黒欠陥数も実用上問題ないレベルで良好であった。

[0107] 実施例4.

(ナノインプリント用マスクブランク及びナノインプリント用モールドの作製)

この実施例4において、実施例1のマスクブランク用基板に代えて、円盤状の合成石英ガラス基板(外径:150mm、厚み:0.7mm)を用いた以外は、実施例1と同様の方法で、マスクブランク用ガラス基板を作製し、以下の方法で、ナノインプリント用マスクブランク及びナノインプリント用モールドを作製した。

まず、DCスパッタ装置を用いて、当該ガラス基板上に、スパッタリングターゲットとしてクロム(Cr)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)と窒素(N₂)との混合ガス雰囲気中、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、窒化されたクロム(CrN)層を膜厚2.3nmで成膜し、引き続き、大気中で200℃、15分間のベーク処理を行って、CrN層の表面側を酸化させてハードマスク層を形成した。以上の手順により、ナノインプリント用マスクブランクを得た。

次に、上記のようにして作製したナノインプリント用マスクブランクを用いてナノインプリント用モールドを作製した。

まず、ナノインプリント用マスクブランク上に、電子線描画用ポジレジスト膜(ZEP520A:日本ゼオン社製)を膜厚45nmで形成した。

次に、上記レジスト膜に対し、電子線描画装置（加圧電圧：100 kV）を用いて、ドットパターン（ホール径：13.4 nm、ピッチ：25 nm）を描画した後、レジスト層を現像して微細パターンに対応するレジストパターンを形成した。

次に、上記レジストパターンをマスクとして、ハードマスク層のドライエッチングを行ってハードマスクパターンを形成した。ドライエッチングガスとして、塩素（Cl₂）と酸素（O₂）との混合ガスを用いた。次に、残存している上記レジストパターンを硫酸過水（体積比、濃硫酸：過酸化水素水＝2：1）を用いて除去した。

実施例1の低パワーメガソニック条件と同一条件によるマスク洗浄後のパターン欠損数は0個であった。その後、再度、実施例1の高パワーメガソニック条件と同一条件によるマスク洗浄を行った後のパターン欠損数は0個と良好であった。

さらに、ハードマスク層に対するドライエッチングで用いられた上記混合ガスを真空排気した後、同じエッチング装置内で、残存するハードマスク層をマスクとしながら、ガラス基板に対して、フッ素系ガスを用いたドライエッチングを行った。ここでは、残存するハードマスク層をマスクとしてエッチング加工し、当該ガラス基板に微細パターンに対応したホールを形成した。

このようにしてガラス基板にホール加工がなされた後、当該ガラス基板上に残存するハードマスク層に対して、硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸を含むCr用エッチング液を用いたウェットエッチングを行い、ハードマスク層を剥離した。

以上の工程を経て、適宜、上記エッチング液等を洗浄するための洗浄処理や乾燥処理等を行うことによって、ナノインプリント用モールドを作製した。

[0108] 実施例5.

（マスクブランク用ガラス基板、ArFエキシマレーザー露光用ハーフトー

ン型位相シフトマスクブランク及びハーフトーン型位相シフトマスクの作製
)

上述の実施例1において、第3研磨（超精密研磨）工程で使用したスラリーを、添加剤としてヒドロキシエチルセルロース、アルカリ化合物としてアンモニアを添加したコロイダルシリカ研磨液（pH 10.6）に代えた以外は実施例1と同様にして、マスクブランク用ガラス基板を作製した。CARE工程を終えて得られたガラス基板の主表面の表面粗さは、Rms（二乗平均平方根粗さ）で0.07nmと良好であった。

また、得られたマスクブランク用ガラス基板を用いて、実施例1と同様に、ArFエキシマレーザー露光用ハーフトーン型位相シフトマスクブランク、ハーフトーン型位相シフトマスクを作製した。得られた位相シフトマスクについて、実施例1と同様にマスク洗浄を行い、欠陥検査を行った結果、パターン欠損数は0個と良好であり、黒欠陥数も実用上問題ないレベルで良好であった。

[0109] 実施例6.

（マスクブランク用ガラス基板、ArFエキシマレーザー露光用ハーフトーン型位相シフトマスクブランク及びハーフトーン型位相シフトマスクの作製
)

上述の実施例1において、第3研磨（超精密研磨）工程で使用したコロイダルシリカを、化学修飾されたコロイダルシリカに代えた以外は実施例1と同様にしてマスクブランク用ガラス基板を作製した。CARE工程を終えて得られたガラス基板の主表面の表面粗さは、Rms（二乗平均平方根粗さ）で0.07nmと良好であった。

また、得られたマスクブランク用ガラス基板を用いて、実施例1と同様に、ArFエキシマレーザー露光用ハーフトーン型位相シフトマスクブランク、ハーフトーン型位相シフトマスクを作製した。得られた位相シフトマスクについて、実施例1と同様にマスク洗浄を行い、欠陥検査を行った結果、パターン欠損数は0個と良好であり、黒欠陥数も実用上問題ないレベルで良好

であった。

産業上の利用可能性

[0110] 上述の実施例 1 乃至 6 は、合成石英ガラス基板を用いて、マスクブランク用基板、ハーフトーン型位相シフトマスクブランク、MoSi 系及びTa系のバイナリーマスクブランク、並びに、ナノインプリント用マスクブランク及びナノインプリント用モールドの作製例を説明したが、本発明は、これに限られず、他の材料からなる基板、例えばSiO₂-TiO₂系ガラス基板等の多成分系ガラス基板を用いてもよい。

符号の説明

[0111] X 基板、 X 1 第 1 主表面、 X 2 第 2 主表面、 Y 垂直軸、
1 マスクブランク用基板処理装置、 2 基板支持手段、 3 触媒定盤、
3 a 加工基準面、 4 相對運動手段、 5 処理流体供給手段、
6 回転軸、 7 回転体、 8 基板支持部、 8 a 上面、
9 基板収容部、 10 回転軸、 6 アーム、 12 旋回軸、
13 供給管、 14 噴射ノズル

請求の範囲

- [請求項1] マスクブランク用基板の主表面上に、転写パターン形成用薄膜が形成されたマスクブランクに使用されるマスクブランク用基板の製造方法であって、
- 研磨砥粒を含む研磨液を用いてマスクブランク用基板を研磨する工程と、
- 前記研磨工程の後、前記基板に対して、常態では溶解性を示さない処理流体を前記主表面に接触させ、且つ触媒定盤の加工基準面を前記主表面に接触又は接近させた状態で、前記基板と前記加工基準面を相対運動させることにより、前記主表面を触媒基準エッチングして、前記主表面の加工変質部を除去する触媒基準エッチング工程と、
- を有することを特徴とするマスクブランク用基板の製造方法。
- [請求項2] 前記研磨する工程において前記主表面上に付着した研磨液を除去した後であって、前記触媒基準エッチング工程を行う前に、前記主表面上に付着した異物を除去する洗浄工程を行うことを特徴とする請求項1記載のマスクブランク用基板の製造方法。
- [請求項3] 前記基板はガラス材料からなることを特徴とする請求項1又は2記載のマスクブランク用基板の製造方法。
- [請求項4] 研磨砥粒を含む研磨液を用いて研磨されたマスクブランク用基板の主表面上に、転写パターン形成用薄膜を形成してマスクブランクを製作するマスクブランクの製造方法であって、
- 研磨砥粒を含む研磨液を用いて研磨されたマスクブランク用基板を準備する工程と、
- 前記基板に対して、常態では溶解性を示さない処理流体を前記主表面に接触させ、且つ触媒定盤の加工基準面を前記主表面に接触又は接近させた状態で、前記基板と前記加工基準面を相対運動させることにより、前記主表面を触媒基準エッチングして、前記主表面の加工変質部を除去する触媒基準エッチング工程と、

前記触媒基準エッチング工程を行った後に、前記主表面上に転写パターン形成用薄膜をスパッタリング法により成膜する転写パターン形成用薄膜成膜工程と、

を行うことを特徴とするマスクブランクの製造方法。

[請求項5] 前記基板はガラス材料からなることを特徴とする請求項4記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項6] 前記触媒定盤の少なくとも前記加工基準面は、アルミニウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金から選ばれる遷移金属及びこれらのうち少なくとも一つを含む合金からなる群より選ばれる少なくとも一種の材料からなることを特徴とする請求項4又は5記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項7] 前記処理流体は、純水であることを特徴とする請求項4乃至6のいずれか一項記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項8] 前記基板はガラス材料からなり、前記加工基準面は白金からなり、及び、前記処理流体は純水であることを特徴とする請求項7記載のマスクブランクの製造方法。

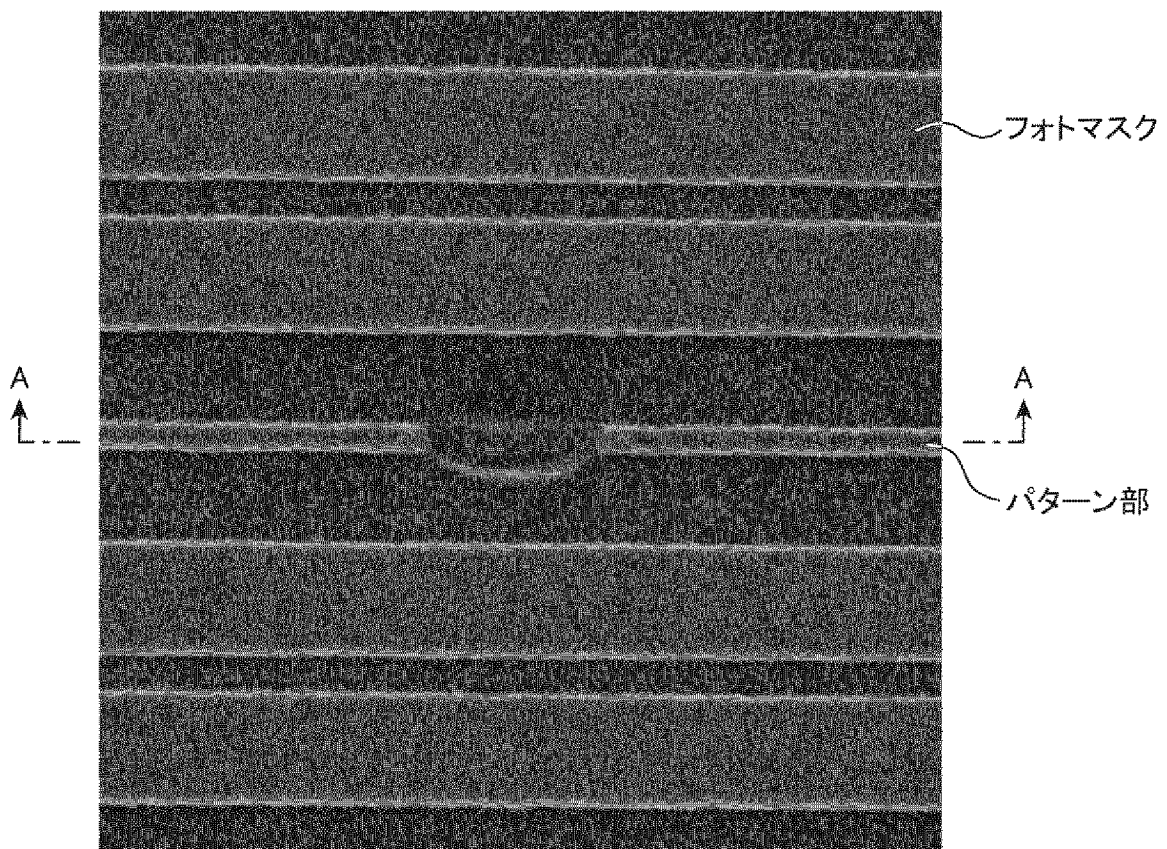
[請求項9] 前記ガラス材料は合成石英ガラスであることを特徴とする請求項5又は8記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項10] 前記研磨する工程において前記主表面上に付着した研磨液を除去した後であって、前記触媒基準エッチング工程を行う前に、前記主表面上に付着した異物を除去する洗浄工程を行うことを特徴とする請求項4乃至9のいずれか一項記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項11] 前記転写パターン形成用薄膜は、ケイ素を含む材料からなることを特徴とする請求項4乃至10のいずれか一項記載のマスクブランクの製造方法。

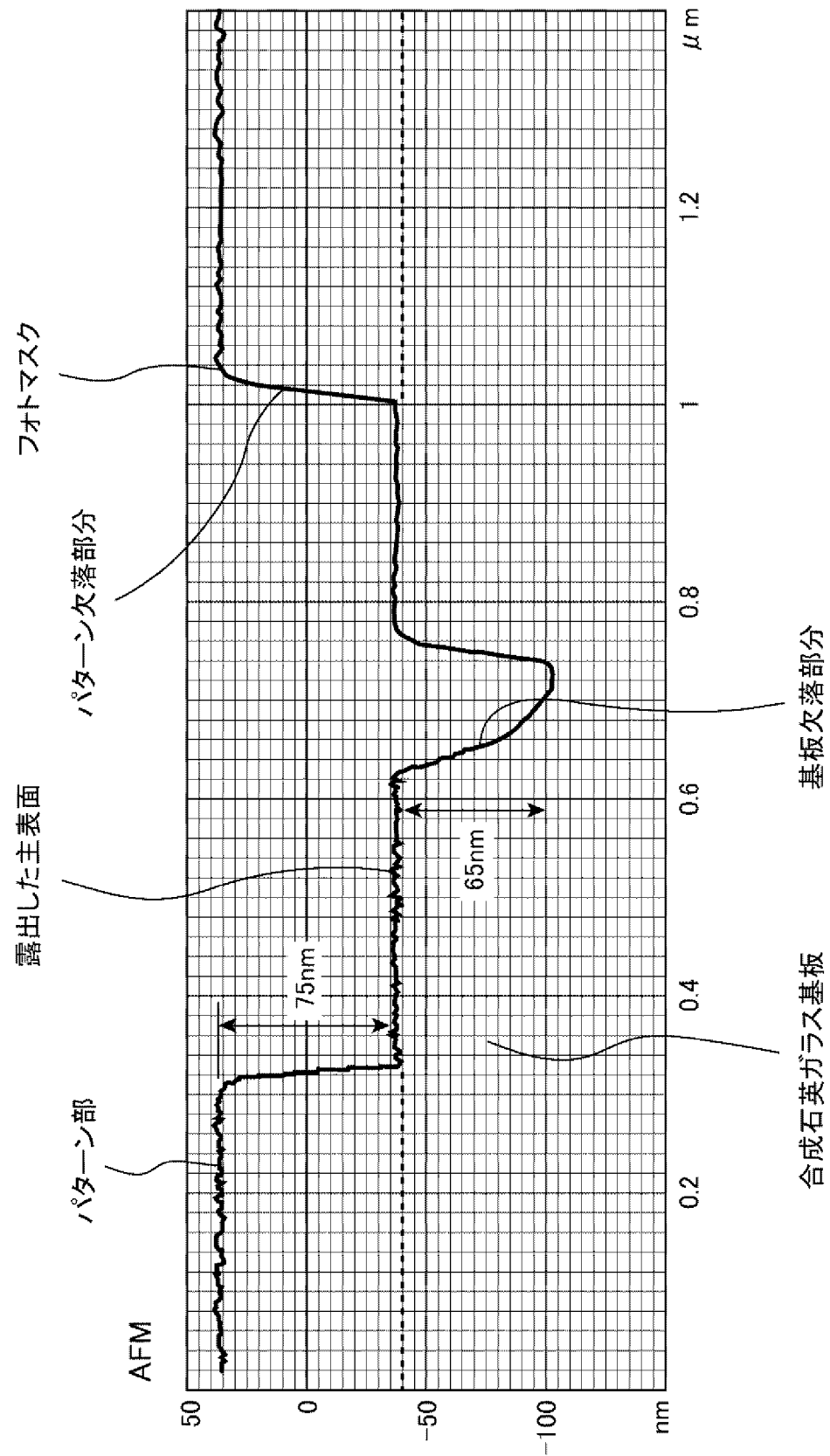
- [請求項12] 請求項4乃至11のいずれか一項記載のマスクブランクの製造方法によって得られたマスクブランクの前記転写パターン形成用薄膜をパターンニングして、前記主表面上に転写パターンを形成することを特徴とする転写用マスクの製造方法。
- [請求項13] 前記転写パターン形成後に、物理洗浄を行うことを特徴とする請求項12記載の転写用マスクの製造方法。
- [請求項14] 前記転写用マスクは、パターン線幅が100nm以下である転写パターンを有することを特徴とする請求項12又は13記載の転写用マスクの製造方法。

[図1]

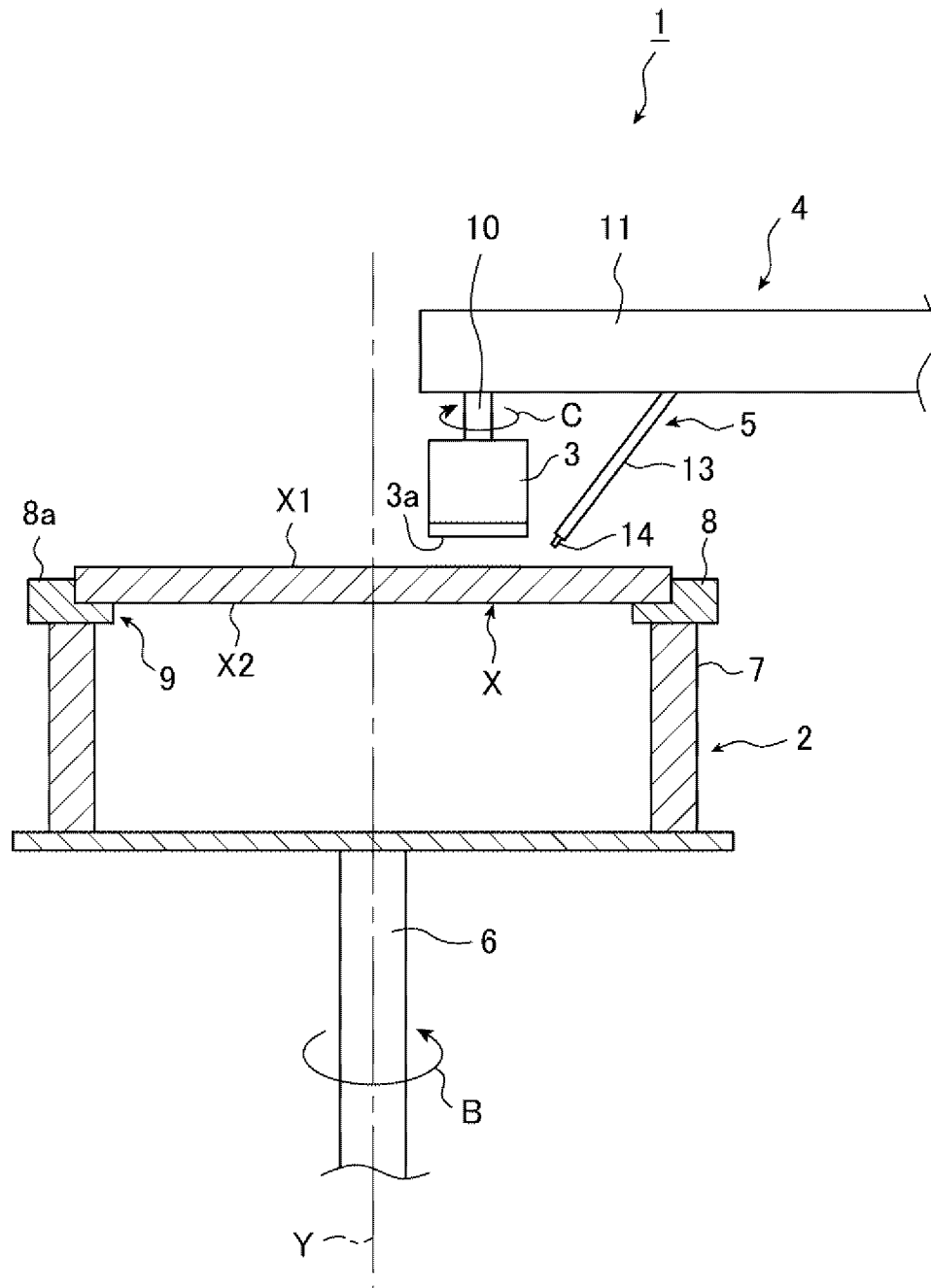


SRAF(補助)パターン線幅:106nm

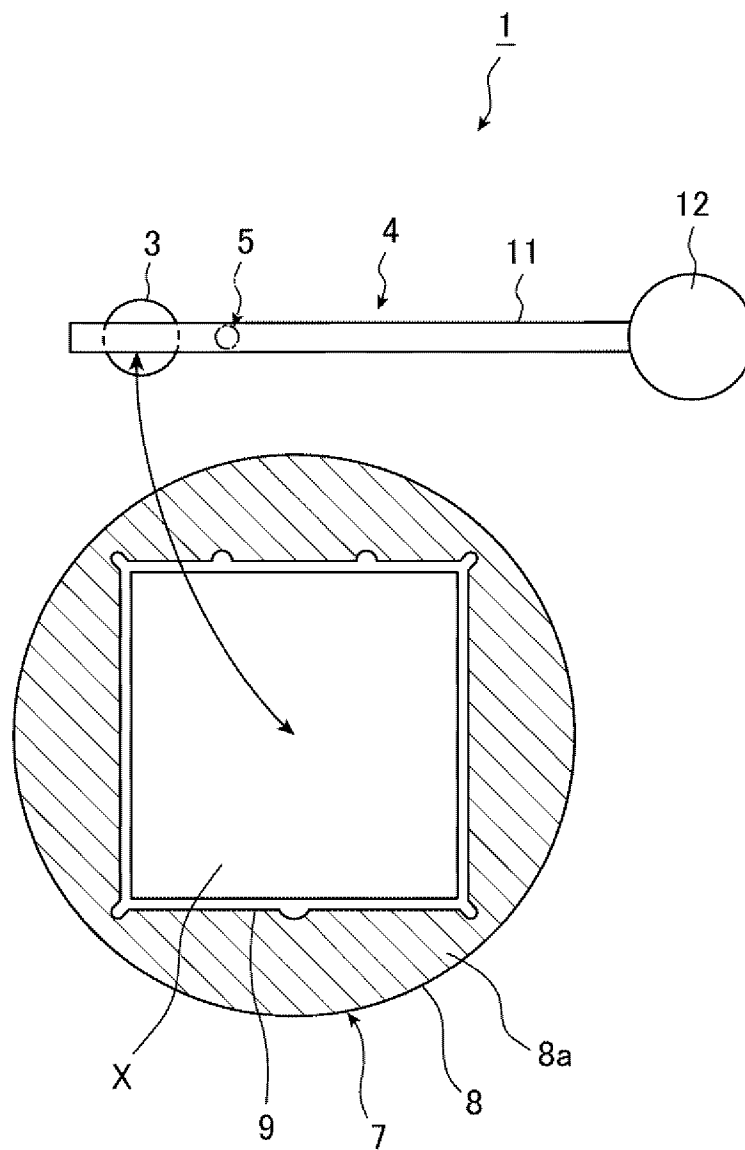
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F1/82(2012.01)i, B01J23/42(2006.01)i, G03F1/50(2012.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F1/82, B01J23/42, G03F1/50, H01L21/027

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-64972 A (Ebara Corp.), 29 March 2012 (29.03.2012), claim 1; paragraphs [0020] to [0101]; fig. 1 to 16 & JP 5248671 B2 & US 2009/095712 A1	1-14
A	JP 2010-188487 A (National University Corporation Kumamoto University), 02 September 2010 (02.09.2010), claim 1; paragraphs [0027] to [0046]; fig. 1 to 7 & JP 5343250 B2	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 March, 2014 (25.03.14)

Date of mailing of the international search report
01 April, 2014 (01.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050110

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-81389 A (Osaka University), 10 April 2008 (10.04.2008), claim 1; paragraphs [0024] to [0061]; fig. 1 to 4, 7 to 24 & JP 5007384 B2 & EP 1894900 A2 & US 7651625 B2 & US 2008/073222 A1 & US 2010/0147463 A1	1-14
A	JP 2008-71857 A (National University Corporation Kumamoto University), 27 March 2008 (27.03.2008), claim 1; paragraphs [0019] to [0038]; fig. 1 to 5 & JP 4982742 B2	1-14
A	JP 2006-114632 A (Kazuto YAMAUCHI), 27 April 2006 (27.04.2006), claim 1; paragraphs [0013] to [0037]; fig. 1 to 12 & JP 4506399 B2 & US 7776228 B2 & US 2007/0238275 A1 & US 2010/0273381 A1 & US 2012/0241087 A1	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G03F1/82(2012.01)i, B01J23/42(2006.01)i, G03F1/50(2012.01)i, H01L21/027(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G03F1/82, B01J23/42, G03F1/50, H01L21/027		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 1 9 7 1－2 0 1 4 年 1 9 9 6－2 0 1 4 年 1 9 9 4－2 0 1 4 年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-64972 A（株式会社荏原製作所）2012.03.29, [請求項1], [0020]～[0101], 図1～図16 & JP 5248671 B2 & US 2009/095712 A1	1-14
A	JP 2010-188487 A（国立大学法人 熊本大学）2010.09.02, [請求項1], [0027]～[0046], 図1～図7 & JP 5343250 B2	1-14
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 2 5 . 0 3 . 2 0 1 4	国際調査報告の発送日 0 1 . 0 4 . 2 0 1 4	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 植木 隆和 電話番号 03-3581-1101 内線 3274	2M 3706

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-81389 A (国立大学法人 大阪大学) 2008.04.10, [請求項1], [0024]～[0061], 図1～図4, 図7～図24 & JP 5007384 B2 & EP 1894900 A2 & US 7651625 B2 & US 2008/073222 A1 & US 2010/0147463 A1	1-14
A	JP 2008-71857 A (国立大学法人 熊本大学) 2008.03.27, [請求項1], [0019]～[0038], 図1～図5 & JP 4982742 B2	1-14
A	JP 2006-114632 A (山内 和人) 2006.04.27, [請求項1], [0013] ～[0037], 図1～図12 & JP 4506399 B2 & US 7776228 B2 & US 2007/0238275 A1 & US 2010/0273381 A1 & US 2012/0241087 A1	1-14