

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4000247号

(P4000247)

(45) 発行日 平成19年10月31日(2007.10.31)

(24) 登録日 平成19年8月17日(2007.8.17)

(51) Int. Cl.	F I	
B O 8 B 3/08 (2006.01)	B O 8 B 3/08	Z
B O 8 B 3/12 (2006.01)	B O 8 B 3/12	A
C 1 1 D 7/08 (2006.01)	C 1 1 D 7/08	
C 1 1 D 7/18 (2006.01)	C 1 1 D 7/18	
C 1 1 D 17/00 (2006.01)	C 1 1 D 17/00	

請求項の数 7 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-119950 (P2001-119950)	(73) 特許権者	503121103
(22) 出願日	平成13年4月18日(2001.4.18)		株式会社ルネサステクノロジ
(65) 公開番号	特開2002-316107 (P2002-316107A)		東京都千代田区大手町二丁目6番2号
(43) 公開日	平成14年10月29日(2002.10.29)	(74) 代理人	100082175
審査請求日	平成16年12月15日(2004.12.15)		弁理士 高田 守
		(74) 代理人	100106150
			弁理士 高橋 英樹
		(74) 代理人	100120569
			弁理士 大阿久 敦子
		(74) 代理人	100120499
			弁理士 平山 淳
		(74) 代理人	100117695
			弁理士 大塚 環

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトマスクの洗浄方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス基板の表面に MoSi系の遮光膜を有するハーフトーンフォトマスク を洗浄するための方法であって、

前記フォトマスクを O_3 ガス溶解水で洗浄する第1工程と、

前記フォトマスクの表面に付着している異物を アルカリ性の薬液にて洗浄し除去する 第2工程と、

前記フォトマスクを乾燥させる第3工程と、

を含むことを特徴とするフォトマスクの洗浄方法。

【請求項2】

前記 O_3 ガス溶解水は、p h 4 ~ 5 の酸性に調合されている ことを特徴とする請求項1に記載のフォトマスクの洗浄方法。

【請求項3】

前記 O_3 ガス溶解水は、酸性の電解物質を含むことにより酸性に調合されている ことを特徴とする請求項1または2に記載のフォトマスクの洗浄方法。

【請求項4】

前記 O_3 ガス溶解水は、酸性のガスを含むことにより酸性に調合されている ことを特徴とする請求項1または2に記載のフォトマスクの洗浄方法。

【請求項5】

前記 O_3 ガス溶解水の液温度を 室温 ~ 80 としたことを特徴とする請求項1乃至4の

10

20

何れか 1 項に記載のフォトマスクの洗浄方法。

【請求項 6】

前記アルカリ性の薬液を、 H_2 ガス溶解液、アンモニア水を添加した H_2 溶解液、またはアルカリイオン水としたことを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載のフォトマスク洗浄方法。

【請求項 7】

前記第 1 工程および前記第 2 工程の少なくとも一方で超音波処理が行われることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項記載のフォトマスクの洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、フォトマスクの洗浄方法に係り、特に、ガラス基板の表面に遮光膜を備えるフォトマスクを洗浄するうえで好適な洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、ガラス基板の表面に、Cr系或いはMoSi系の材料で形成された遮光膜を有するフォトマスクが知られている。図 4 は、上記構成を有するフォトマスクを洗浄するための第 1 の従来方法の一例のフローチャートである。

【0003】

図 4 に示すように、フォトマスクを洗浄するための従来の方法では、先ず、フォトマスクの表面に付着している有機物を除去するために、硫酸または硫酸過水を用いた洗浄工程が行われる (S100)。フォトマスクの有機物汚染度は、その表面に滴下された水などの濡れ性により評価することができる。すなわち、フォトマスク上に滴下された水などの濡れ性は、フォトマスクの有機汚染度が低いほど良好となる。このため、S100の洗浄工程の目的は、図 4 中に示すように、フォトマスクの濡れ性を改善すること、と換言することができる。

20

【0004】

次に、フォトマスク上に付着している硫酸または硫酸過水を洗い流すために、純水によるリンス工程が行われる (S102)。フォトマスクの清浄度を高めるためには、この工程において、十分なリンス(すすぎ)を行うことが必要である。

30

【0005】

次に、フォトマスクに付着している異物を除去するために、アンモニアまたは過酸化水素水を用いた洗浄工程が行われる (S104)。尚、この工程では、アンモニアまたは過酸化水素水の代わりに、純水、または純水に洗剤を添加した洗浄液が用いられることもある。

【0006】

硫酸または硫酸過水を用いた洗浄の場合と同様に、上記 S104 の後にも、純水によるリンス工程が行われる (S106)。フォトマスクの清浄度を十分に高めるためには、この段階でも十分なリンスを行うことが必要である。

【0007】

40

上記 S106 でフォトマスクが十分にすすがれた後、フォトマスクを乾燥させるための乾燥工程が行われる (S108)。

【0008】

図 5 は、Cr系やMoSi系の遮光膜を有するフォトマスクを洗浄するための第 2 の従来方法のフローチャートである。第 2 の従来方法では、第 1 の従来方法の場合と同様に、先ず、有機物の除去、或いは濡れ性の改善を目的とした洗浄工程、すなわち、硫酸または硫酸過水を洗浄液とする洗浄工程が実行される (S110)。

【0009】

第 2 の従来方法では、次に、フォトマスク上の硫酸或いは異物を除去するために、アンモニアや、 H_2 溶解水などのアルカリ性薬液を用いた洗浄工程が行われる (S112)。

50

【0010】

上述した2つの洗浄工程の後、フォトマスクを乾燥させるための乾燥工程が実行される(S114)。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

上述の如く、従来の洗浄方法では、Cr系或いはMoSi系の遮光膜を備えるフォトマスクが、先ず、硫酸または硫酸過水により洗浄される。このため、例えば第1の従来方法(図4)では、S102のリンス工程が不十分であると、フォトマスクの表面に硫酸イオンが残留し、フォトマスクの表面にくもりが生じ易いという問題が発生することがある。そして、第1の従来方法では、そのような問題を防ぐために、上記S102において、高温の純水を多量に使用する必要が生じていた。

10

【0012】

また、第1または第2の従来方法では、特にMoSi系の遮光膜を有するハーフトーンフォトマスクが洗浄の対象で有る場合に、次のような問題が生じていた。すなわち、ハーフトーンフォトマスクにおいては、遮光膜の光学特性(透過率および位相角)が高い重要度を有している。このため、ハーフトーンフォトマスクを洗浄する場合には、その光学特性を変化させないことが重要である。しかしながら、近年では、マスクパターンの微細化が進むに連れて、硫酸や硫酸過水による洗浄(S100やS110)に伴ってハーフトーンフォトマスクに生ずる光学特性の変化が無視できない状況になりつつある。

20

【0013】

本発明は、上記のような課題を解決するためになされたもので、フォトマスクのくもりを容易に防止することができ、かつ、ハーフトーンフォトマスクの光学特性に実質的な影響を与えることのないフォトマスクの洗浄方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

請求項1記載の発明は、ガラス基板の表面に遮光膜を備えるフォトマスクを洗浄するための方法であって、

ガラス基板の表面にMoSi系の遮光膜を有するハーフトーンフォトマスクを洗浄するための方法であって、

前記フォトマスクをO₃ガス溶解水で洗浄する第1工程と、

30

前記フォトマスクの表面に付着している異物をアルカリ性の薬液にて洗浄し除去する第2工程と、

前記フォトマスクを乾燥させる第3工程と、

を含むことを特徴とするものである。

【0016】

請求項2記載の発明は、請求項1に記載のフォトマスクの洗浄方法であって、前記O₃ガス溶解水は、pH4~5の酸性に調合されていることを特徴とするものである。

【0017】

請求項3記載の発明は、請求項1または2に記載のフォトマスクの洗浄方法であって、前記O₃ガス溶解水は、酸性の電解物質を含むことにより酸性に調合されていることを特徴とするものである。

40

【0018】

請求項4記載の発明は、請求項1または2に記載のフォトマスクの洗浄方法であって、前記O₃ガス溶解水は、酸性のガスを含むことにより酸性に調合されていることを特徴とするものである。

また、請求項5記載の発明は、請求項1乃至4の何れか1項に記載のフォトマスクの洗浄方法であって、前記O₃ガス溶解水の液温度を室温~80としたことを特徴とするものである。

また、請求項6記載の発明は、請求項1乃至5の何れか1項に記載のフォトマスク洗浄方法であって、前記アルカリ性の薬液を、H₂ガス溶解液、アンモニア水を添加したH₂

50

溶解液、またはアルカリイオン水としたことを特徴とする。

【0019】

請求項7記載の発明は、請求項1乃至6の何れか1項記載のフォトマスクの洗浄方法であって、前記第1工程および前記第2工程の少なくとも一方で超音波処理が行われることを特徴とするものである。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照してこの発明の実施の形態について説明する。尚、各図において共通する要素には、同一の符号を付して重複する説明を省略する。

【0021】

実施の形態1.

図1は、本発明の実施の形態1であるフォトマスクの洗浄方法を説明するためのフローチャートを示す。本実施形態の洗浄方法は、ガラス基板の表面に、Cr系またはMoSi系の遮光膜を備えるフォトマスクを洗浄するための方法である。

【0022】

図1に示すように、本実施形態の洗浄方法では、先ず、 O_3 ガス溶解水を用いてフォトマスクを洗浄する工程が実行される(S120)。この洗浄工程は、フォトマスクの表面に付着している有機物の除去を目的として、すなわち、フォトマスク表面の濡れ性改善を目的として行われる。

【0023】

次に、アルカリ性の薬液を用いて、より具体的には、 H_2 ガス溶解水、微量のアンモニアを添加した H_2 溶解水、或いはアルカリイオン水などを用いてフォトマスクを洗浄する工程が実行される(S122)。この洗浄工程は、フォトマスクの表面に付着している異物の除去を目的として行われる。

【0024】

最後に、上記S120およびS122の処理により洗浄されたフォトマスクを乾燥させるための工程が実行される(S124)。これらの工程が実行されることにより、Cr系やMoSi系の遮光膜を有するフォトマスクの表面を、清浄に洗浄することができる。

【0025】

ところで、上述した実施の形態1の方法では、S120において、 O_3 ガス溶解液を用いてフォトマスクの洗浄を行っているが、本発明はこれに限定されるものではない。すなわち、S120では、 O_3 ガス溶解液に代えて、炭酸ガスを溶解することにより酸性に調合された O_3 ガス溶解液、或いは、硫酸を微量に添加することで酸性に調合された O_3 ガス溶解液を用いてフォトマスクを洗浄することとしてもよい。

【0026】

また、上述した実施の形態1の方法では、常温の O_3 ガス溶解液でフォトマスクを洗浄することとしているが、本発明はこれに限定されるものではない。すなわち、 O_3 ガス溶解液、或いは、これに代えて用いられる酸性の O_3 ガス溶解液は、室温より高い温度(室温~80程度)に、より好ましくは40程度に加熱されていてもよい。

【0027】

次に、図2および図3を参照して、本実施形態の洗浄方法により得られる効果について説明する。

図2は、本実施形態の洗浄方法を含む複数の洗浄方法につき、洗浄前後のフォトマスクの清浄度を対比して表した図を示す。図2において、縦軸は、フォトマスクの表面に滴下された純水滴の接触角を示す。フォトマスク上に滴下された純水は、フォトマスクの有機汚染度が低いほど良好な濡れ性を示す。従って、その接触角は、フォトマスクの有機汚染度が低いほど小さな値となる。

【0028】

以下、図2に示す結果を得るために行った実験の方法について説明する。この測定実験では、先ず、Crの遮光膜を有する清浄なフォトマスクの上、すなわち、Cr層の上に、HMDS(

10

20

30

40

50

ヘキサメチルジシラザン)を均一に塗布することでテストピースが作成される。HMDSは、フォトマスクの表面を有機物により標準的に汚染するための評価用薬液である。

【0029】

個々のテストピースには、洗浄工程に付される前に、純水が滴下される。そして、滴下された純水の接触角が、洗浄前の接触角として測定される。洗浄前の接触角が測定された後、個々のテストピースは、所定の洗浄方法で洗浄される。その後、再びテストピースの上に純水が滴下され、洗浄後の接触角が測定される。

【0030】

図2において、符号Aを付して表す2つの結果は、上述したテストピース(標準的に汚染されたフォトマスク)が硫酸過水で洗浄される前後の接触角を示す。符号Bを付して表す2つの結果は、テストピースがO₃ガス溶解水で洗浄される前後の接触角を示す。また、符号Cを付して表す2つの結果は、テストピースが、40℃に加熱された高温のO₃ガス溶解液で洗浄される前後の接触角を示す。更に、符号Dを付して表す2つの結果は、テストピースが、酸性に調合されたO₃ガス溶解液で洗浄される前後の接触角を示す。

10

【0031】

尚、符号Dに対応するO₃ガス溶解水は、バブリングによって炭酸ガスを溶解させることにより、そのpHが4~5になるように調合された溶液である。但し、図2には表示を省略しているが、硫酸を僅かに添加することによりpH4~5に調合したO₃ガス溶解水を洗浄液として用いる場合にも、符号Dを付して示す結果と同等の結果を得ることができる。

【0032】

図2に示す結果より明らかなように、O₃ガス溶解水を用いた洗浄によれば、硫酸過水を用いた洗浄と同等の接触角を得ることができる。より具体的には、O₃ガス溶解水を用いた洗浄によれば、洗浄液として硫酸過水が用いられる場合と同等に、フォトマスクの濡れ性を改善すること、すなわち、フォトマスク上の有機物を除去することができる。

20

【0033】

また、その洗浄能力は、O₃ガス溶解水が室温より高い温度(室温~80℃程度)に加熱された場合、およびO₃ガス溶解水が弱酸性に調合された場合にも、ほぼ同様に確保される。更に、それらの溶解水による優れた洗浄能力は、洗浄の対象が、MoSi系の遮光膜を有するハーフトーンフォトマスクである場合にも同様に得られる。

【0034】

このように、本実施形態の洗浄方法において用いられる洗浄液、すなわち、O₃ガス溶解水、酸性のO₃ガス溶解水、および加熱されたO₃ガス溶解水は、Cr系またはMoSi系の遮光膜を有するフォトマスクの洗浄液として、何れも十分な有機物除去能力、すなわち、十分な濡れ性改善能力を有している。このため、本実施形態の洗浄方法によれば、硫酸または硫酸過水を用いることなく、それらが用いられる場合と同等の清浄度を確保することができる。つまり、本実施形態の洗浄方法によれば、硫酸や硫酸過水などの薬液の使用量を削減し、また、フォトマスクの表面に硫酸イオンが残留するのを防止し、更に、従来の洗浄方法(図4参照)では多量に使用されていたリンス液(純水)の使用量を大幅に削減することができる。

30

【0035】

図3は、ハーフトーンフォトマスクが洗浄されることにより、そのマスクが有するMoSi系の遮光膜に生ずる光学特性の変化を、本実施形態の洗浄方法を含む複数の洗浄方法のそれぞれについて対比して表した図を示す。図3において、縦軸は、MoSi系遮光膜の透過率変化量(%) (図中、左側に表示)と、MoSi系遮光膜の位相角変化量(deg) (図中、右側に表示)とを示す。また、図3において横軸は、洗浄の繰り返し回数を示す。

40

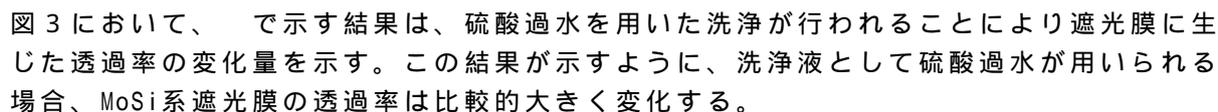
【0036】

以下、図3に示す結果を得るために行った実験の方法について説明する。この測定実験では、まず、MoSi系の遮光膜を有するハーフトーンフォトマスクをテストピースとして準備する。このテストピースを、硫酸過水、O₃ガス溶解水、および酸性に調合されたO₃ガス溶解水(炭酸ガスのバブリングによって、pH4~5とされたもの)の何れかで繰り返し

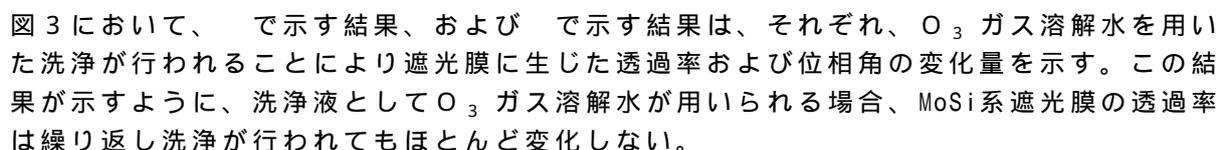
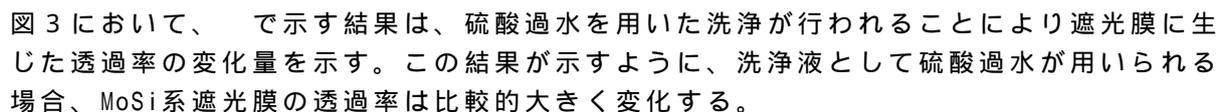
50

洗浄する。そして、個々の洗浄の前後でMoSi系遮光膜に生ずる透過率変化量と、位相角変化量とを測定する。

【0037】

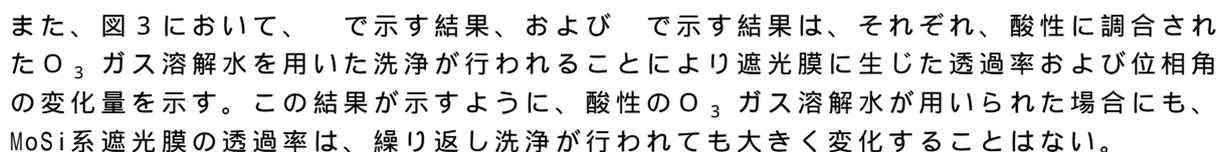
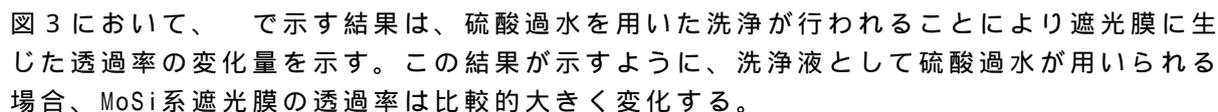
図3において、で示す結果は、硫酸過水を用いた洗浄が行われることにより遮光膜に生じた透過率の変化量を示す。この結果が示すように、洗浄液として硫酸過水が用いられる場合、MoSi系遮光膜の透過率は比較的大きく変化する。

【0038】

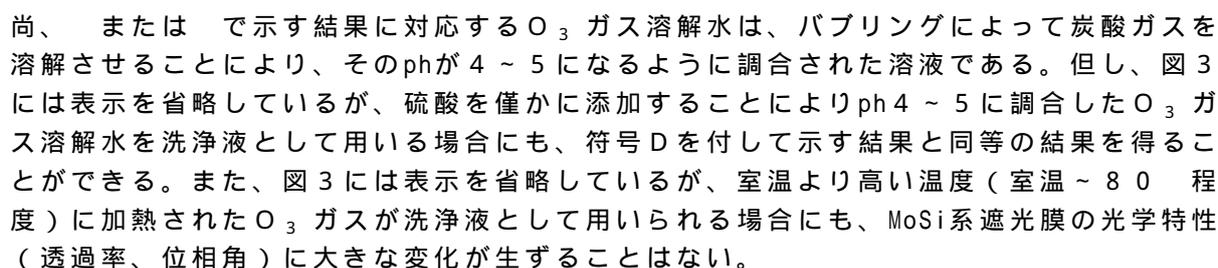
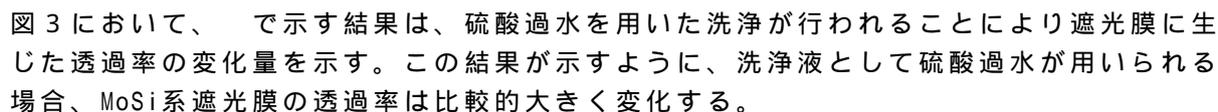
図3において、で示す結果、およびで示す結果は、それぞれ、O₃ガス溶解水を用いた洗浄が行われることにより遮光膜に生じた透過率および位相角の変化量を示す。この結果が示すように、洗浄液としてO₃ガス溶解水が用いられる場合、MoSi系遮光膜の透過率は繰り返し洗浄が行われてもほとんど変化しない。

10

【0039】

また、図3において、で示す結果、およびで示す結果は、それぞれ、酸性に調合されたO₃ガス溶解水を用いた洗浄が行われることにより遮光膜に生じた透過率および位相角の変化量を示す。この結果が示すように、酸性のO₃ガス溶解水が用いられた場合にも、MoSi系遮光膜の透過率は、繰り返し洗浄が行われても大きく変化することはない。

【0040】

尚、またはで示す結果に対応するO₃ガス溶解水は、バブリングによって炭酸ガスを溶解させることにより、そのpHが4～5になるように調合された溶液である。但し、図3には表示を省略しているが、硫酸を僅かに添加することによりpH4～5に調合したO₃ガス溶解水を洗浄液として用いる場合にも、符号Dを付して示す結果と同等の結果を得ることができる。また、図3には表示を省略しているが、室温より高い温度(室温～80程度)に加熱されたO₃ガスが洗浄液として用いられる場合にも、MoSi系遮光膜の光学特性(透過率、位相角)に大きな変化が生ずることはない。

20

【0041】

このように、本実施形態の洗浄方法において用いられる洗浄液、すなわち、O₃ガス溶解水、酸性のO₃ガス溶解水、および加熱されたO₃ガス溶解水は、MoSi系遮光膜の光学特性を安定に維持するうえで、硫酸系の溶液に比して優れている。このため、本実施形態の洗浄方法によれば、従来の洗浄方法において問題となっていた遮光膜の光学特性変化を引き起こすことなく、ハーフトーンフォトマスクを清浄に洗浄することができる。

30

【0042】

ところで、上述した実施の形態1では、O₃ガス溶解水を酸性にするために、バブリングによって炭酸ガスを溶解させる手法が用いられているが、O₃ガス溶解水を酸性にするためにその中に溶解させるガスは炭酸ガスに限定されるものではない。すなわち、O₃ガス溶解水に溶解させるガスは、その溶解水を酸性にできるものであれば、他のガスであってもよい。

【0043】

また、上述した実施の形態1では、O₃ガス溶解水を酸性にするために、硫酸を微量に添加する手法が用いられているが、O₃ガス溶解水を酸性にするための手法はこれに限定されるものではない。すなわち、O₃ガス溶解水は、硫酸の他、塩酸などの電解物質を添加することにより酸性に調合してもよい。

40

【0044】

また、上述した実施の形態1では、S120やS122の洗浄工程を、どのように行うかは特に言及していないが、それらの洗浄工程は、O₃ガス溶解水やアルカリ性の薬液などが導入されたオーバーフロー槽にフォトマスクを浸漬させることにより実現することができる。更に、オーバーフロー槽の内部で、洗浄液を介して、フォトマスクに超音波を印加することによれば、より高い洗浄効果を得ることができる。

【0045】

【発明の効果】

この発明は以上説明したように構成されているので、以下に示すような効果を奏する。

50

請求項1記載の発明によれば、フォトマスクの遮光膜に付着した有機物を、硫酸系の薬液を用いることなく除去することができる。このため、本発明によれば、フォトマスクの表面に硫酸イオンが残留するのを確実に防止し、また、フォトマスクの rins に要する純水の使用を削減することができる。また、この発明によれば、MoSi系の遮光膜を有するハーフトーンフォトマスクに付着した有機物を、ハーフトーンマスクの光学特性を変化させることなく除去することができる。

【0047】

請求項2乃至4の何れか1項に記載の発明によれば、酸性に調合されたO₃ガス溶解水を用いて、フォトマスクを清浄に洗浄することができる。

【0048】

請求項7に記載の発明によれば、O₃ガス溶解水を用いた洗浄工程(第1工程)、および異物の除去を目的とした洗浄工程(第2工程)の少なくとも一方において超音波洗浄が組み合わされるため、高い洗浄効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1のフォトマスクの洗浄方法の流れを説明するためのフローチャートである。

【図2】 フォトマスク上に滴下された純水滴の接触角と洗浄方法との関係を表す測定結果である。

【図3】 MoSi系の遮光膜を有するハーフトーンフォトマスクの光学特性と洗浄方法との関係を表す測定結果である。

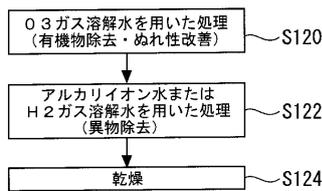
【図4】 フォトマスクを洗浄するための第1の従来方法のフローチャートである。

【図5】 フォトマスクを洗浄するための第2の従来方法のフローチャートである。

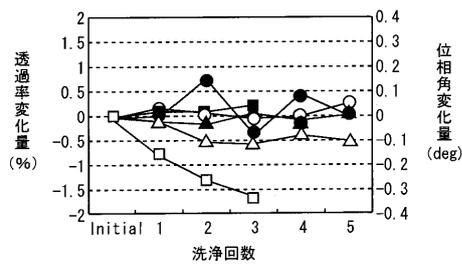
10

20

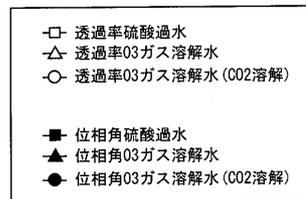
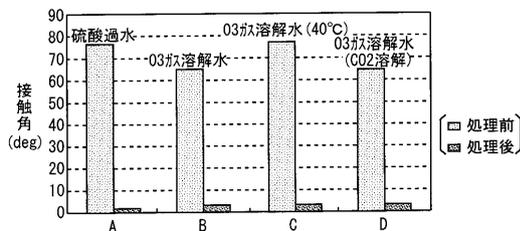
【図1】



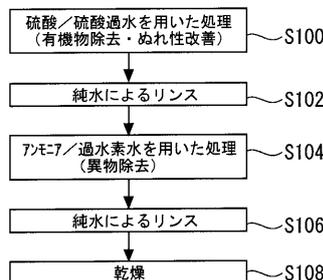
【図3】



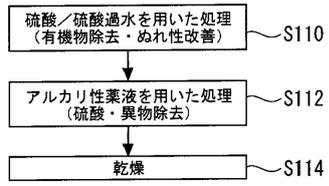
【図2】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 1 1 D 17/08 (2006.01) C 1 1 D 17/08

(73)特許権者 000003193

凸版印刷株式会社
東京都台東区台東1丁目5番1号

(74)代理人 100082175

弁理士 高田 守

(74)代理人 100106150

弁理士 高橋 英樹

(74)代理人 100108372

弁理士 谷田 拓男

(72)発明者 丹下 耕志

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72)発明者 永村 美一

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72)発明者 細野 邦博

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72)発明者 菊地 保貴

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 大政 友紀

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 木戸 光一

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

審査官 金丸 治之

(56)参考文献 特開平10-062965(JP,A)

特開平11-219927(JP,A)

特開2000-330262(JP,A)

特開平11-167195(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B08B 3/08

G03F 1/08