

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4433860号  
(P4433860)

(45) 発行日 平成22年3月17日(2010.3.17)

(24) 登録日 平成22年1月8日(2010.1.8)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO3C</b>	<b>15/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO3C 15/00 A
<b>CO3C</b>	<b>19/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO3C 19/00 Z
<b>G03F</b>	<b>1/08</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 1/08 A
<b>G03F</b>	<b>1/14</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 1/14 A

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-109891 (P2004-109891)	(73) 特許権者	000000044 旭硝子株式会社
(22) 出願日	平成16年4月2日(2004.4.2)		東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(65) 公開番号	特開2005-289762 (P2005-289762A)	(74) 代理人	100102716 弁理士 在原 元司
(43) 公開日	平成17年10月20日(2005.10.20)	(72) 発明者	三代 均 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
審査請求日	平成19年1月15日(2007.1.15)	審査官	山崎 直也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス基板の製造方法並びにフォトマスク用ブランクス<sub>1</sub>の製造方法及びフォトマスクの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

等方性ウエットエッチングにより製品を得るためのガラス基板の製造方法であって、精密研磨工程後に、異方性ドライエッチングにより表層を所定量除去し、表面に存在する潜傷を除去することを特徴とするガラス基板の製造方法。

【請求項2】

請求項1記載のガラス基板の製造方法において、前記異方性エッチングは、ガスクラスターイオンビーム法で実施されることを特徴とするガラス基板の製造方法。

【請求項3】

請求項1または請求項2記載のガラス基板の製造方法により製造されたガラス基板を使用したことを特徴とするフォトマスク用ブランクス<sub>1</sub>の製造方法。

【請求項4】

請求項3記載のフォトマスク用ブランクス<sub>1</sub>の製造方法により製造されたフォトマスク用ブランクス<sub>1</sub>を使用したことを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項5】

請求項4記載のフォトマスクの製造方法において、製造されたフォトマスクが、基板上に遮光部と開口部とが交互に繰り返し存在し、前記開口部の一部には、通過する透過光の位相を反転させる堀込部が設けられ、該堀込部にアンダーカットが形成されているレベンソン型位相シフトマスクであることを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、LSI製造に使用されるフォトマスク用ガラス基板並びにこれを使用したフォトマスク用ブランクス及びフォトマスクの改良に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来より、LSIの製造工程で使用されるフォトマスクは、所定のガラス素材を使用して、シート状のガラスを切断し、またはブロック状のガラスをスライスした後、外周部の面取り加工、表面の研磨加工を実施し、洗浄及び検査をすることによって得たガラス基板の表面に酸化クロム等の金属による遮光膜をスパッタリング法等で成膜し、フォトレジストを塗布して所定の部分を感光させた後不要なフォトレジストの部分をエッチングし、次いで不要な遮光膜部分をエッチングにより除去することにより製造される。一方、LSIの高集積化が進みパターンの微細化が進むにつれ新しい技術を用いたフォトマスクが提案されている。例えば、フォトマスクの隣接する開口部を透過する投影光に位相差を持たせることにより転写パターンの解像度を向上させようという技術がIBM社のLevensonらによって提唱され、このように位相反転させるフォトマスクを一般にレベンソン型位相シフトマスクと呼んでいる。位相シフト部を形成する方法には、シフトと呼ばれる透過性の薄膜パターンを形成するシフト型と、合成石英ガラス基板に掘り込みを形成する掘り込み型の2通りがある。

10

## 【0003】

20

この掘り込み型のレベンソン型シフトマスクは、フォトマスク上に隣接する開口部の一方に、透過光の位相差を180度とする掘り込み部が形成されたものである。このような掘り込み部は、例えば、異方性エッチングにより形成される。

## 【0004】

ところが、この場合、掘り込み部を透過する光量は掘り込み部の側壁の影響により、非掘り込み部を透過する光量より低下し、掘り込み部と非掘り込み部にそれぞれ対応する転写パターンに寸法差を生じさせる。これを回避するために、掘り込み部において遮光膜の下に十分なアンダーカットを設けることが提案されている。即ち、掘り込み部の側壁の位置が遮光部側にずれることにより、掘り込み部を透過する光量と非掘り込み部を透過する光量は略等しくし、掘り込み部と非掘り込み部に対応する転写パターンの寸法差を小さくすることができる。

30

## 【0005】

このような、アンダーカットの付いた掘り込み部を形成するためには、フッ酸などによる等方性のウエットエッチングが使用される。このウエットエッチングには、酸性またはアルカリ性の反応性を有する薬液が使用される。このような薬液の例としては、例えばフッ素イオンを含む各種化合物、硫酸、硝酸、塩酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の薬液またはそれらの混合液、あるいはそれらに界面活性剤やキレート剤を混合した液体等があり、エッチングする膜やガラス素材にあわせて適宜選択される。

## 【0006】

下記特許文献1にも、等方性のウエットエッチングを使用したレベンソン型位相シフトマスクが開示されている。

40

## 【0007】

また、安価なフォトマスクの場合、不要な遮光膜部分を除去する際にウエットエッチングを用いるのが一般的である。

【特許文献1】特開2003-241360号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

しかし、上記従来技術においては、等方性のウエットエッチングにより基板を加工する際に、検査工程で検出できずに基板表面に存在していた傷やクラック(以後、潜傷とい

50

う)が基板表面に顕在化し、これらがガラス表面のエッチピット、膜の欠損、溝部の寸法異常等の原因となり、製品の歩留まりを低下させるという問題があった。

【0009】

図4(a)~(e)には、上記潜傷が発生する機構の説明図が示される。図4(a)は、スライス工程またはラップ工程後のガラス基板10の模式的な部分断面図であり、基板表面には大小の傷やクラックが存在する。これらの傷やクラックは、精密研磨工程により、図4(b)に破線で示される予想表面12までガラス基板10の表面が研磨されることにより除去される。しかし、精密研磨工程における基板表面の研磨が不十分であると、あるものはその深さが浅くなるだけで、ガラス基板10の表面に傷やクラックの一部が残留する。

10

【0010】

図4(c)には、精密研磨工程後にガラス基板10の表面に存在する傷またはクラックの例が示される。図4(c)において、傷またはクラック14aは、精密研磨工程でガラス基板10の表面に起こる塑性流動により開口部が埋まり潜傷化した、ラップ工程に起因する傷またはクラックである。傷またはクラック15aは、開口部が開いているが開口が狭く、検出が困難で潜傷化したラップ工程に起因する傷またはクラックである。傷またはクラック16aは、開口部が広く開いており、検出が容易なので潜傷化しにくいラップ工程に起因する傷またはクラックである。傷またはクラック17aは、開口部が広く開いており、検出が容易なので潜傷化しにくい精密研磨工程に起因する傷またはクラックである。傷またはクラック18aは、精密研磨工程でガラス基板10の表面に起こる塑性流動により開口部が埋まり潜傷化した、精密研磨工程に起因する傷またはクラックである。以上のうち、傷またはクラック16a、17aは、精密研磨工程後に洗浄工程を実施し、その後の検査工程で検出して、当該傷またはクラックのあるガラス基板10を製造工程から除去することも可能である。なお、ラップ工程または精密研磨工程に起因するとは、ラッピングまたは精密研磨に使用する研磨剤中に巨大粒子が存在した場合に発生する傷またはクラック、あるいは基板の取り扱い時に基板表面に異物をぶつけることにより発生したクラックという意味である。また、ガラス基板10の表面には、上記洗浄工程で使用される超音波洗浄機によっても傷またはクラックや、エッチングすることで始めて顕在化する潜傷が発生する場合がある。

20

【0011】

以上のようなガラス基板10の表面に等方性ウエットエッチングを実施した場合の予想表面20が、図4(d)に破線で示される。また、図4(e)には、等方性ウエットエッチング後のガラス基板10の表面の様子が示される。図4(d)及び図4(e)に示されるように、等方性ウエットエッチングにより、開口が狭くて潜傷化していた傷またはクラックは、その開口が拡大され、また塑性流動により開口部が埋まって潜傷化していた傷またはクラックも、塑性流動層が除去され、いずれもガラス基板10の表面に顕在化する。図4(e)において、傷またはクラック14bは、等方性ウエットエッチングにより塑性流動層が除去されて顕在化したラップ工程に起因する傷またはクラックである。傷またはクラック15bは、等方性ウエットエッチングにより開口が広くなり、顕在化したラップ工程に起因する傷またはクラックである。傷またはクラック16bは、等方性ウエットエッチングにより開口がさらに広くなったラップ工程に起因する傷またはクラックである。傷またはクラック17bは、等方性ウエットエッチングにより開口がさらに広くなった精密研磨工程に起因する傷またはクラックである。傷またはクラック18bは、等方性ウエットエッチングにより塑性流動層が除去されて顕在化した精密研磨工程に起因する傷またはクラックである。

30

40

【0012】

このように、従来の技術では、潜傷の発生原因が種々あり、その除去が困難であった。

【0013】

本発明は、上記従来の課題に鑑みなされたものであり、その目的は、等方性のウエットエッチングによって潜傷が発生しないガラス基板並びにこれを使用したフォトマスク用ブ

50

ランクス及びフォトマスクを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記目的を達成するために、本発明は、等方性ウエットエッチングにより製品を得るためのガラス基板の製造方法であって、精密研磨工程後に、異方性ドライエッチングにより表層を所定量除去し、表面に存在する潜傷を除去することを特徴とする。上記異方性エッチングは、ガスクラスタライオンビーム法で実施されることが好適である。

【0015】

また、本発明は、上記ガラス基板の製造方法により製造されたガラス基板を使用したフォトマスク用ブランクス<sub>の製造方法及びこれにより製造されたフォトマスク用ブランクス</sub>を使用したフォトマスク<sub>の製造方法</sub>であることを特徴とする。

10

【0016】

また、本発明は、上記フォトマスクが、基板上に遮光部と開口部とが交互に繰り返し存在し、前記開口部の一部には、通過する透過光の位相を反転させる堀込部が設けられ、該堀込部にアンダーカットが形成されているレベンソン型位相シフトマスクであることを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、異方性エッチングによりガラス基板の表層に存在する潜傷を除去することができ、等方性のウエットエッチングを行っても潜傷が顕在化することを防止できる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を実施するための最良の形態（以下、実施形態という）を、図面に従って説明する。

【0019】

図1(a)～(e)には、本発明にかかるガラス基板の製造工程を説明するための、ガラス基板10の模式的な部分断面が示され、前述した図4と同一要素には同一符号が付されている。なお、図1(a)、(b)、(c)は、図4(a)、(b)、(c)と同一であり、図1(a)は、スライス工程またはラップ工程後のガラス基板10の模式的な部分断面図であり、基板表面には大小の傷やクラックが存在する。また、図1(b)には、精密研磨工程により研磨された後のガラス基板10の予想表面12が破線により示されており、図1(c)には、精密研磨工程後にガラス基板10の表面に存在する傷またはクラック14a、15a、16a、17a、18aの例が示される。

30

【0020】

図1(d)には、異方性エッチングにより、精密研磨工程及び洗浄工程後のガラス基板10の表層を所定量除去した場合の予想表面22が破線により示される。本発明の特徴的な点は、精密研磨工程後に、異方性エッチングによりガラス基板10の表層を所定量除去し、表面に存在する傷またはクラック14a、15a、16a、17a、18a等を除去することにある。これにより、潜傷をほとんど全て除去することができる。従って、図1(e)に示されるように、後工程で等方性ウエットエッチングを実施しても、傷またはクラックが顕在化することを防止できる。なお、本実施形態にかかるガラス基板10には、例えばソーダライムガラス、アルミナシリケートガラス、ボロシリケート、合成石英ガラス等種々のガラス素材を使用することができる。

40

【0021】

上記異方性エッチングの例としては、反応性イオンビームエッチングその他のイオンビームエッチング、プラズマエッチング、スパッタエッチング、光エッチング、ガスクラスタライオンビーム法等のドライエッチングがある。

【0022】

これらのうち、反応性イオンビームエッチングは、磁場を発生するための磁気コイルを

50

備え、エッチングガスとしての反応性ガスを反応管に導入し、マイクロ波による電力を用いて反応性ガスによるプラズマを発生させ、反応性ガスイオンとしてガラス基板に照射し、ガラス基板表面をエッチングする方法である。

【0023】

また、図2には、ガスクラスタイオンビーム法に使用する装置の構成の概略図が示される。図2において、本装置は、ガスポンプ24より供給されたソースガスを、真空室26内に配置された超音速でノズル28より噴出させることによって、断熱膨張によりガスクラスタを形成する。生成したガスクラスタはスキマー30を通過させ、ビーム形状を整えてイオン化部32に供給される。このイオン化部32では、フィラメントによる電子衝突によりガスクラスタがイオン化される。イオン化されたガスクラスタは、加速部34において、電界により加速される。加速されたガスクラスタイオンは、高電圧を印加されたガラス基板10へ照射され、ガラス基板10の表面との衝突で壊れる。その際、ガラス基板10の表面に対して図の横方向の切削が行われる。このようなガスクラスタイオンビーム法によれば、ガラス基板10の表面の凸部が主に削られ、原子サイズでの平坦な超精密研磨を行うことができる。

10

【0024】

上記ガスクラスタイオンビーム法に使用されるソースガスとしては、不活性ガス、たとえばアルゴンや、窒素ガス、酸素ガス等の他、化合物の炭酸ガス等、必要に応じて1種または2種以上のガスを単独にあるいは混合して使用することができる。

【0025】

以上に説明した本実施形態にかかるガラス基板10は、フォトマスク用ブランク及びこれを等方性ウエットエッチングすることにより得られるフォトマスクに加工することができる。また、情報記録媒体用樹脂基板を製造するためのスタンプ、高温または低温ポリシリコン表示素子、ガラス製情報記録媒体等も、本実施形態にかかるガラス基板10から等方性ウエットエッチングすることにより得ることができる。さらに、ガラス基板上に微細な溝やくぼみを刻んだチップに、化学反応、細胞培養や分離検出等のラボプロセスを集積化させたLab-on-a-chip(実験室チップ)やDNAチップ等も、本実施形態にかかるガラス基板10から等方性ウエットエッチングすることにより得ることができる。

20

【0026】

また、図3には、本実施形態にかかるガラス基板を使用したレベンソン型位相シフトマスクの例の部分断面図が示される。図3において、ガラス基板10上には、金属による遮光膜36を介して隣接する開口部38に、1つおきに透過光の位相差を180度反転させるための堀込み部40が形成されている。この堀込み部40には、遮光膜36の下にアンダーカット42が形成されている。これにより、堀込み部40が形成された開口部38を透過する光量と、堀込み部40が形成されていない開口部38を透過する光量とが略等しくなり、それぞれの開口部38に対応する転写パターンの寸法差を小さくすることができる。

30

【0027】

上記アンダーカット42を有する堀込み部40を形成するには、フッ酸等を使用した等方性ウエットエッチングが利用される。本実施形態にかかるガラス基板10では、前述の通り、ガスクラスタイオンビーム法等の異方性エッチングにより潜傷の除去が行われているので、堀込み部40の形成に等方性ウエットエッチングを使用しても、傷やクラックが顕在化することを防止でき、高品質のレベンソン型位相シフトマスクを製造することができる。

40

【0028】

なお、ガラス基板10の表面の傷やクラックは、様々な工程及び経緯で発生するので、その深さも区々である。従って、以上に説明した本発明では、異方性エッチングによるガラス基板10の表面の除去量を具体的に規定するものではなく、それらの傷やクラックを適切に除去できるように表面除去量を適宜決定する。

50

## 【実施例】

## 【0029】

以下、本発明の実施例を説明する。なお、本発明は、本実施例に限定されるものではない。

## 【0030】

公知の方法で製造された合成石英ガラスのインゴットを準備し、これを内周刃スライサーを用いて縦153.0mm×横153.0mm×厚さ6.75mmの板状に切断し、30枚の合成石英ガラスの板材試料を作製した。次に、これらの板材試料に対して、市販のNC面取り機により120メッシュのダイヤモンド砥石を用い、外形寸法が152mmで面取り幅が0.2~0.4mmになるように面取り加工を実施した。

10

## 【0031】

次に、この板材試料を、スピードファム製20B両面ラップ機を使用し、研磨材としてGC#400(商品名、フジミコーポレーション製)を濾過水に18~20質量%懸濁させたスラリーを用いて、厚さ6.63mmになるまで加工した。

## 【0032】

さらに、別の20B両面ラップ機を使用し、研磨材としてFO#1000(商品名、フジミコーポレーション製)を濾過水に18~20質量%懸濁させたスラリーを用いて、厚さ6.51mmになるまで加工した。その後、酸化セリウムを主体としたスラリーとパフを用いて外周30μmを研磨し、端面に鏡面加工を施した。

20

## 【0033】

次に、これらの板材試料を、一次ポリッシュとして20B両面ポリッシュ機を使用し、研磨布としてLP66(商品名、ロードス社製)、研磨材としてミレーク801A(商品名、三井金属社製)を10~12質量%懸濁させたスラリーを用いて両面で50μmを研磨した。

## 【0034】

さらに、上記板材試料を20B両面ポリッシュ機を使用し、研磨布としてシーガル7355(商品名、東レコーテックス社製)を用いて両面で10μm研磨した後、別の研磨機でコロイダルシリカを用いて最終研磨を行った。

## 【0035】

次に、上記板材試料を、第一槽目を硫酸と過酸化水素水の熱溶液、第三槽目を中性界面活性剤溶液とした多段式自動洗浄機で洗浄した後、フォトマスク用表面欠点検査機M1320(商品名、レーザーテック社製)で150nm以上の大きさの欠点について数と位置の情報を把握した合成石英ガラス製基板30枚を得た。その後、この30枚の合成石英ガラス製基板について欠点の総数がほぼ等しくなるように15枚ずつ2グループに分け、それぞれをグループ1及びグループ2とした。

30

## 【0036】

グループ1は、本発明の比較例として、フッ酸5重量%溶液に5分間浸漬し、エッチングをした後、前述の自動洗浄機で洗浄を行い、同様に表面欠点検査を実施した。その後、表面欠点検査の結果である欠点のマップを、フッ酸処理の前後で照合したところ、新たに発生したと判断される欠点(傷)が検出された。この欠点のうち、代表的なものについて4箇所をサンプリングして傷を横断するように基板を割断し、断面をSEMで観察したところ、新たに発生した傷、即ち潜傷の深さは最大0.8μmであった。また、フッ酸5重量%溶液での合成石英ガラス基板のエッチングスピードを別途計測したところ、浸漬時間が5分では、凡そ0.1μmであった。

40

## 【0037】

グループ2は、本発明の実施例として、ガスクラスタイオンビーム法(米国エピオン社製の装置を使用)により、合成石英ガラス基板の表層を1μm除去した。次いで、グループ1と同様のフッ酸エッチングを実施した。

## 【0038】

両グループのフッ酸エッチング前の欠点検出数とエッチング後の欠点検出数を表1に示

50

す。

【 0 0 3 9 】

【表 1】

グループ	基板No	エッチング前欠点数	エッチング後欠点数	増加数
1	1	3	12	9
	2	2	8	6
	3	2	4	2
	4	1	3	2
	5	1	1	0
	6	1	15	14
	7	1	8	7
	8	1	1	0
	9	0	2	2
	10	0	1	1
	11	0	0	0
	12	0	2	2
	13	0	0	0
	14	0	0	0
	15	0	3	3
グループ1平均値		0.80	4.00	3.2
2	16	3	3	0
	17	3	3	0
	18	2	4	2
	19	1	2	1
	20	1	1	0
	21	1	1	0
	22	1	1	0
	23	1	2	1
	24	0	1	1
	25	0	0	0
	26	0	0	0
	27	0	1	1
	28	0	0	0
	29	0	0	0
	30	0	0	0
グループ2平均値		0.87	1.27	0.4

【 0 0 4 0 】

表 1 に示された結果は、各グループ 15 枚の合成石英ガラス製基板の平均値の比較である。表 1 からわかるように、本発明の実施例であるグループ 2 に比べ、比較例であるグループ 1 の欠点数の増加が非常に多い。これにより、本発明が潜傷の除去に効果的であることが示されている。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 1 】

【図 1】本発明にかかるガラス基板の製造工程を説明するための、ガラス基板の模式的な部分断面である。

【図 2】ガスクラスタイオンビーム法に使用する装置の構成の概略図である。

【図 3】本発明にかかるガラス基板を使用したレベンソン型位相シフトマスクの例の部分断面図である。

【図 4】ガラス基板表面に潜傷が発生する機構の説明図である。

【符号の説明】

【 0 0 4 2 】

1 0 ガラス基板、1 2 , 2 0 , 2 2 予想表面、1 4 a , 1 4 b , 1 5 a , 1 5 b ,

10

20

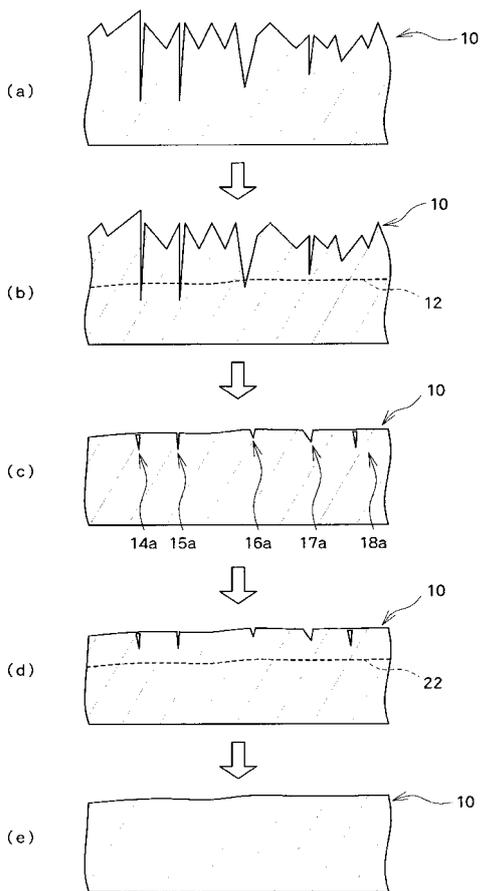
30

40

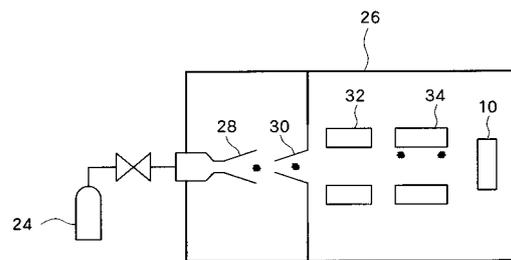
50

16a, 16b, 17a, 17b, 18a, 18b 傷またはクラック、24 ガスボンベ、26 真空室、28 ノズル、30 スキマー、32 イオン化部、34 加速部、36 遮光膜、38 開口部、40 堀込み部、42 アンダーカット。

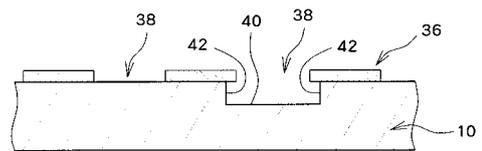
【図1】



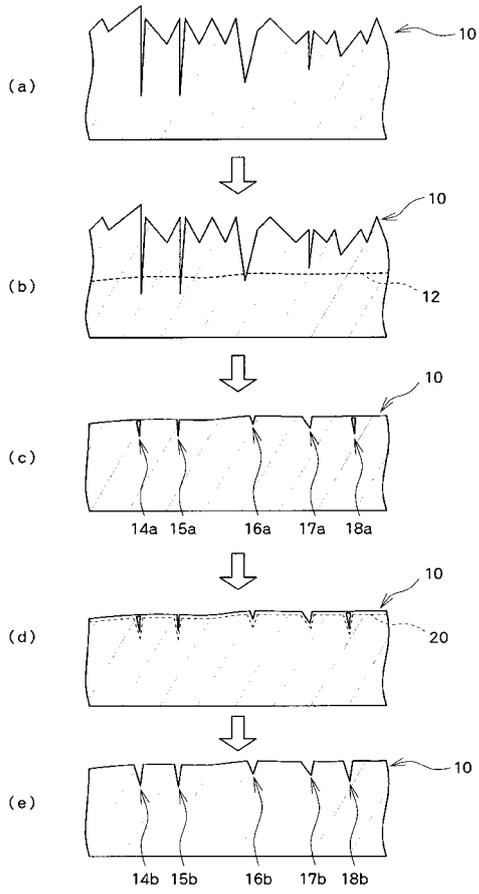
【図2】



【図3】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-316835(JP,A)  
特開2002-201042(JP,A)  
特開2003-020255(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C03C 15/00-23/00