

明 細 書

発明の名称：

薬液、膜付き基板の再生方法、膜付き基板の製造方法、および反射型マスクブランクの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、薬液、膜付き基板の再生方法、膜付き基板の製造方法、および反射型マスクブランクの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体デバイスの微細化に伴い、極端紫外線（Extreme Ultraviolet：EUV）を用いた露光技術であるEUVリソグラフィ（EUVL）が開発されている。EUVとは、軟X線および真空紫外線を含み、具体的には波長が0.2 nm～100 nm程度の光のことである。現時点では、13.5 nm程度の波長のEUVが主に検討されている。

[0003] EUVLでは、反射型マスクの開孔パターンを半導体基板に転写する。反射型マスクは、反射型マスクブランクの吸収膜に開孔パターンを形成することで得られる。反射型マスクブランクは、ガラス基板などの基板と、基板の上に形成される多層反射膜と、多層反射膜の上に形成される吸収膜と、を含む。

[0004] ところで、反射型マスクにおいて、開孔パターンの近傍に凹凸が存在すると、転写されるパターンの位置精度やコントラストが悪化し問題となる。凹凸は、傷や異物などの欠陥により生じる。

[0005] 従って、開孔パターンの近傍に凹凸が存在することのないよう、膜付き基板に対し、工程ごとに表面欠陥検査や膜中欠陥検査などの検査を実施する。検査の結果、許容できないサイズの欠陥が発見されたときは、洗浄等により欠陥を除去する。一方で、洗浄等によっても除去できない欠陥がある場合は、少なくとも多層反射膜を剥離して基板を再生するか、または不良品として破棄する。

[0006] 特許文献1には、多層反射膜を有する多層膜が基板上に形成された多層膜付き基板の再生方法が開示されている。この再生方法では、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよびアンモニアから選択される少なくとも1つと過酸化水素とを含む水溶液からなる薬液に、多層膜付基板を接触させて基板から多層膜を剥離し、基板を再生する。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開2017-181733号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1に記載の方法では、膜付き基板の基板から膜を剥離する際の処理時間が長く、また、剥離された面の基板ダメージが依然として大きいという問題があった。

[0009] 本発明の一態様は、膜付き基板の基板から膜を剥離する際の処理時間を短縮することを目的とする。また、剥離された面の基板ダメージを抑制することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、以下の[1]～[12]である。

[0011] [1] ガラス基板の一方の面にケイ素およびモリブデンを含有する多層反射膜を有する膜が形成された膜付き基板の前記ガラス基板から、少なくとも前記多層反射膜を剥離するために用いられる薬液であって、pH調整剤と、メタ過ヨウ素酸、メタ過ヨウ素酸塩、オルト過ヨウ素酸、オルト過ヨウ素酸塩、過マンガン酸、過マンガン酸塩、およびN-メチルモルホリンN-オキシドからなる群から選択される少なくとも1つの酸化剤と、を含む、薬液。

[0012] [2] pHが10以上16以下である、[1]に記載の薬液。

[0013] [3] 前記pH調整剤は、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムであ

る、〔１〕に記載の薬液。

[0014] 〔４〕 前記酸化剤は、メタ過ヨウ素酸、メタ過ヨウ素酸塩、オルト過ヨウ素酸またはオルト過ヨウ素酸塩である、〔１〕に記載の薬液。

[0015] 〔５〕 前記酸化剤は、過マンガン酸または過マンガン酸塩である、〔１〕に記載の薬液。

[0016] 〔６〕 クロム（Ⅴ）の酸化還元電位よりも高い酸化還元電位を有する金属およびそのイオンからなる群から選択される少なくとも１つを、前記酸化剤に対して０．０００１モル当量～１０モル当量さらに含む、〔１〕に記載の薬液。

[0017] 〔７〕 キレート剤としてアミノカルボン酸系キレート剤、ヒドロキシ酸系キレート剤またはホスホン酸系キレート剤をさらに含む、〔１〕に記載の薬液。

[0018] 〔８〕 ガラス基板の一方の面にケイ素およびモリブデンを含有する多層反射膜を有する膜が形成された膜付き基板を、ｐＨ調整剤と、メタ過ヨウ素酸、メタ過ヨウ素酸塩、オルト過ヨウ素酸、オルト過ヨウ素酸塩、過マンガン酸、過マンガン酸塩、およびＮ－メチルモルホリンＮ－オキシドからなる群から選択される少なくとも１つの酸化剤と、を含む薬液に接触させて、前記ガラス基板から少なくとも前記多層反射膜を剥離し、前記ガラス基板の前記多層反射膜が形成されていた面を再生することを特徴とする、膜付き基板の再生方法。

[0019] 〔９〕 前記膜付き基板は、前記多層反射膜の上に、ルテニウムを含有する保護膜を有する、〔８〕に記載の膜付き基板の再生方法。

[0020] 〔１０〕 前記膜付き基板は、前記多層反射膜の上に、ルテニウム、タンタル、ニオブおよびホウ素からなる群から選択される少なくとも１つを含有する吸収膜を有する、〔８〕に記載の膜付き基板の再生方法。

[0021] 〔１１〕 前記膜付き基板は、前記多層反射膜が形成された面とは反対の面に、クロムまたはタンタルを含有する導電膜を有する、〔８〕に記載の膜付き基板の再生方法。

[0022] [12] [8]～[11]のいずれか1つに記載の膜付き基板の再生方法により再生された前記ガラス基板の一方の面に、少なくとも、ケイ素およびモリブデンを含有する多層反射膜を形成することを含む、膜付き基板の製造方法。

[0023] [13] [8]～[11]のいずれか1つに記載の膜付き基板の再生方法により再生された前記ガラス基板の一方の面にケイ素およびモリブデンを含有する多層反射膜を形成することと、前記多層反射膜の上にルテニウムまたはロジウムを含有する保護膜を形成することと、前記保護膜の上にルテニウム、タンタル、クロム、イリジウム、ホウ素、ニオブ、レニウムおよびパラジウムからなる群から選択される少なくとも1つを含有する吸収膜を形成することと、前記ガラス基板の前記反射多層膜が形成された面とは反対の面にクロム、タンタルおよびホウ素からなる群から選択される少なくとも1つを含有する導電膜を形成することと、を含む、反射型マスクブランクの製造方法。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、一実施形態に係る反射型マスクブランクの製造方法を示すフローチャートである。

[図2]図2は、基板の一例を示す断面図である。

[図3]図3は、図2の基板の平面図である。

[図4]図4は、反射型マスクブランクの一例を示す断面図である。

[図5]図5は、反射型マスクの一例を示す断面図である。

[図6]図6は、参考実験の結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の実施するための形態（以下、単に本実施形態という。）について、図面を参照して説明する。図面中、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。なお、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。また、明細書中、数値範囲を示す「～」は、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含むこと

を意味する。前記下限値及び前記上限値は、四捨五入の範囲を含む。さらに、「%」、「ppm」および「ppb」は、質量分率を表すものとし、「当量」はモル当量を表すものとする。

[0026] (反射型マスクブランクの製造方法)

図1に示すように、反射型マスクブランクの製造方法は、ステップS1～S7を有する。反射型マスクブランクの製造には、例えば図2及び図3に示す基板2を用いる。基板2は、第1主表面21と、第1主表面21とは反対向きの第2主表面22とを含む。第1主表面21は、矩形状である。本明細書において、矩形状とは、角に面取加工を施した形状を含む。また、矩形は、正方形を含む。第2主表面22は、第1主表面21とは反対向きである。第2主表面22も、第1主表面21と同様に、矩形状である。

[0027] また、基板2は、4つの端面23と、4つの第1面取面24と、4つの第2面取面25とを含む。端面23は、第1主表面21及び第2主表面22に対して垂直である。第1面取面24は、第1主表面21と端面23の境界に形成される。第2面取面25は、第2主表面22と端面23の境界に形成される。第1面取面24及び第2面取面25は、本実施形態では、いわゆるC面取面であるが、R面取面であってもよい。

[0028] 基板2は、例えばガラス基板である。基板2のガラスは、酸化チタン(TiO_2)を含有する石英ガラスが好ましい。石英ガラスは、一般的なソーダライムガラスに比べて、線膨張係数が小さく、温度変化による寸法変化が小さい。石英ガラスは、酸化ケイ素(SiO_2)を80%～95%、 TiO_2 を4%～17%含んでよい。 TiO_2 含有量が4%～17%であると、室温付近での線膨張係数が略ゼロであり、室温付近での寸法変化がほとんど生じない。石英ガラスは、 SiO_2 および TiO_2 以外の第三成分や不純物を含んでもよい。このような石英ガラスとして、例えば、Corning社のULE(登録商標)7973シリーズを用いてもよい。

[0029] 平面視にて基板2のサイズは、例えば縦152mm、横152mmである。縦寸法及び横寸法は、152mm以上であってもよい。

- [0030] 基板2は、第1主表面21に中央領域27と周縁領域28とを有する。中央領域27は、その中央領域27を取り囲む矩形枠状の周縁領域28を除く、縦142mm、横142mmの正方形の領域であり、ステップS1～S4によって所望の平坦度加工される領域であり、品質保証領域である。品質保証領域は、縦寸法及び横寸法が142mm以上であってもよい。中央領域27の4つの辺は、4つの端面23に平行である。中央領域27の中心は、第1主表面21の中心に一致する。
- [0031] なお、図示しないが、基板2の第2主表面22も、第1主表面21と同様に、中央領域と、周縁領域とを有する。第2主表面22の中央領域は、第1主表面21の中央領域と同様に、縦142mm、横142mmの正方形の領域であって、図1のステップS1～S4によって所望の平坦度加工される領域であり、品質保証領域である。品質保証領域は、縦寸法及び横寸法が142mm以上であってもよい。
- [0032] まず、ステップS1では、基板2の第1主表面21及び第2主表面22を研磨する。第1主表面21及び第2主表面22は、本実施形態では不図示の両面研磨機で同時に研磨されるが、不図示の片面研磨機で順番に研磨されてもよい。ステップS1では、研磨パッドと基板2の間に研磨スラリーを供給しながら、基板2を研磨する。
- [0033] 研磨パッドとしては、例えばウレタン系研磨パッド、不織布系研磨パッド、またはスウェード系研磨パッドなどが用いられる。研磨スラリーは、研磨剤と分散媒とを含む。研磨剤は、例えば酸化セリウム粒子である。分散媒は、例えば水または有機溶剤である。第1主表面21及び第2主表面22は、異なる材質または粒度の研磨剤で、複数回研磨されてもよい。
- [0034] なお、ステップS1で用いられる研磨剤は、酸化セリウム粒子には限定されない。例えば、ステップS1で用いられる研磨剤は、酸化シリコン粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化チタン粒子、ダイヤモンド粒子、または炭化珪素粒子などであってもよい。
- [0035] 次に、ステップS2では、基板2の第1主表面21及び第2主表面22の

表面形状を測定する。表面形状の測定には、例えば、表面が傷付かないように、レーザー干渉式などの非接触式の測定機が用いられる。測定機は、第1主表面21の中央領域27、及び第2主表面22の中央領域の表面形状を測定する。

[0036] 次に、ステップS3では、ステップS2の測定結果を参照し、平坦度を向上すべく、基板2の第1主表面21および第2主表面22を局所加工する。第1主表面21と第2主表面22は、順番に局所加工される。その順番は、どちらが先でもよく、特に限定されない。局所加工の方法は、例えばGCI B (Gas Cluster Ion Beam) 法、またはPCVM (Plasma Chemical Vaporization Machining) 法である。局所加工の方法は、磁性流体による研磨法、回転研磨ツールによる研磨法、または触媒基準エッチング法等であってもよい。なお、ステップS1後の平坦度が十分であれば、ステップS3の局所加工はしなくてもよい。

[0037] 次に、ステップS4では、基板2の第1主表面21及び第2主表面22の仕上げ研磨を行う。第1主表面21及び第2主表面22は、本実施形態では不図示の両面研磨機で同時に研磨されるが、不図示の片面研磨機で順番に研磨されてもよい。ステップS4では、研磨パッドと基板2の間に研磨スラリーを供給しながら、基板2を研磨する。研磨スラリーは、研磨剤を含む。研磨剤は、例えばコロイダルシリカ粒子である。

[0038] 次に、ステップS5では、基板2の第1主表面21の中央領域27に、図4に示す導電膜5を形成する。導電膜5は、反射型マスクを露光装置の静電チャックに吸着するのに用いられる。導電膜5は、クロム (Cr)、タンタル (Ta)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr) およびニオブ (Nb) からなる群より選ばれた1種以上の元素を含む金属窒化物または金属ホウ化物で形成されることが好ましい。このような導電膜5の具体例としては、CrN膜、Ta₂N膜、TaB膜、CrTa₂N膜、TiN膜およびZrN膜が例示される。導電膜5は、クロム、タンタルおよびホウ素からなる群から選択

される少なくとも1つを含有してもよい。

[0039] 次に、ステップS6では、基板2の第2主表面22の中央領域に、図4に示す多層反射膜3を形成する。多層反射膜3は、EUV光を反射する。多層反射膜3は、例えば高屈折率層と低屈折率層とを交互に積層したものである。高屈折率層は例えばケイ素(Si)で形成され、低屈折率層は例えばモリブデン(Mo)で形成される。多層反射膜3の成膜方法としては、例えばイオンビームスパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法などのスパッタリング法が用いられる。

[0040] 最後に、ステップS7では、ステップS6で形成された多層反射膜3の上に、図4に示す吸収膜4を形成する。吸収膜4は、EUVを吸収する。吸収膜4は、例えばTa、Cr、パラジウム(Pd)から選ばれる少なくとも1つの元素を含む単金属、合金、窒化物、酸化物、酸窒化物などで形成される。吸収膜4の成膜方法としては、例えばイオンビームスパッタリング法、スパッタリング法が用いられる。吸収膜4は、ルテニウム、タンタル、クロム、イリジウム、ホウ素、ニオブ、レニウム、およびパラジウムからなる群から選択される少なくとも1つを含有してもよい。吸収膜4は、ルテニウム、タンタル、ニオブおよびホウ素からなる群から選択される少なくとも1つを含有してもよい。

[0041] なお、ステップS6～S7は、本実施形態ではステップS5の後に実施されるが、ステップS5の前に実施されてもよい。

[0042] 上記ステップS1～S7により、図4に示す反射型マスクブランク1が得られる。反射型マスクブランク1は、第1主表面11と、第1主表面11とは反対向きの第2主表面12とを有し、第1主表面11の側から第2主表面12の側に、導電膜5と、基板2と、多層反射膜3と、吸収膜4とをこの順番で有する。

[0043] 反射型マスクブランク1は、図示しないが、基板2と同様に、第1主表面11に中央領域と周縁領域とを有する。中央領域は、その中央領域を取り囲む矩形枠状の周縁領域を除く、縦142mm、横142mmの正方形の領域

であり、品質保証領域である。また、反射型マスクブランク 1 は、基板 2 と同様に、第 2 主表面 1 2 にも中央領域と周縁領域とを有する。中央領域は、その中央領域を取り囲む矩形枠状の周縁領域を除く、縦 1 4 2 m m、横 1 4 2 m m の正方形の領域であり、品質保証領域である。品質保証領域は、縦寸法及び横寸法が 1 4 2 m m 以上であってもよい。

[0044] なお、反射型マスクブランク 1 は、導電膜 5 と、基板 2 と、多層反射膜 3 と、吸収膜 4 とに加えて、別の膜を含んでもよい。

[0045] 例えば、反射型マスクブランク 1 は、更に、保護膜を含んでもよい。保護膜は、多層反射膜 3 と吸収膜 4 との間に形成される。保護膜は、吸収膜 4 に開口パターン 4 1 を形成すべく吸収膜 4 をエッチングする際に、多層反射膜 3 がエッチングされないように、多層反射膜 3 を保護する。保護膜は、例えばルテニウム (Ru)、Si、または TiO_2 など形成される。保護膜は、ルテニウムまたはロジウムを含有してもよい。保護膜の成膜方法としては、例えばスパッタリング法が用いられる。

[0046] また、反射型マスクブランク 1 は、更に、低反射膜を含んでもよい。低反射膜は、吸収膜 4 上に形成される。その後、低反射膜と吸収膜 4 の両方に、開口パターン 4 1 が形成される。低反射膜は、開口パターン 4 1 の検査に用いられ、検査光に対して吸収膜 4 よりも低反射特性を有する。低反射膜は、例えば酸窒化タンタル ($TaON$) または酸化タンタル (TaO) など形成される。低反射膜の成膜方法としては、例えばスパッタリング法が用いられる。

[0047] 図 5 に示すように、反射型マスクは、吸収膜 4 に開口パターン 4 1 を形成して得られる。開口パターン 4 1 の形成には、フォトリソグラフィ法およびエッチング法が用いられる。従って、開口パターン 4 1 の形成に用いられるレジスト膜が、反射型マスクブランク 1 に含まれてもよい。

[0048] (膜付き基板の再生方法)

ところで、反射型マスクにおいて、開口パターン 4 1 の近傍に凹凸が存在すると、転写されるパターンの位置精度やコントラストが悪化し問題となる

。凹凸は、傷や異物などの欠陥により生じる。

[0049] 従って、開口パターン41の近傍に凹凸が存在することのないよう、膜付き基板に対し、工程ごとに表面欠陥検査を実施する。表面欠陥検査の結果、許容できないサイズの欠陥が発見されたときは、洗浄により欠陥を除去する。一方で、洗浄によっても除去できない欠陥がある場合は、少なくとも多層反射膜3を剥離して、基板2の第2主表面22を再生するか、または不良品として破棄する。

[0050] ここで、膜付き基板とは、図1のステップS6以降に得られる、少なくとも多層反射膜3が形成された基板2を意味する。なお、ステップS6～S7がステップS5の前に実施される場合は、基板2に導電膜5が形成されていなくてもよい。すなわち、膜付き基板は、多層反射膜3が形成された基板2、多層反射膜3と吸収膜4とが形成された基板2、導電膜5と多層反射膜3とが形成された基板2、導電膜5と多層反射膜3と吸収膜4とが形成された基板2（反射型マスクブランク1）などである。また、膜付き基板は、導電膜5、多層反射膜3および吸収膜4以外にも別の膜を含んでもよく、例えば、上述した保護膜や低反射膜を含んでもよい。さらに、膜付き基板は、開口パターン41が形成された反射型マスクであってもよい。

[0051] 本実施形態では、膜付き基板の基板2から少なくとも多層反射膜3を剥離して、基板2の第2主表面22を再生するために、膜付き基板を薬液と接触させる。このとき、膜付き基板が多層反射膜3の上に他の膜を含む場合は、その膜をも同時に剥離する必要がある。また、膜付き基板が導電膜5を含む場合は、多層反射膜3と同時に導電膜5をも剥離することが好ましいが、同時に導電膜5をも剥離することができないときは、本発明に係る薬液とは異なる薬液を用いる等、別の方法によって導電膜5を剥離してもよい。

[0052] 膜付き基板を薬液と接触させる方法としては、特に限定されないが、例えば処理槽に溜めた薬液に膜付き基板を浸漬する方法（以下、浸漬法という。）、または膜付き基板の表面に薬液を噴き付ける方法が用いられる。これらの方法のうち、浸漬法は、生産性やコストの観点からより好ましい。浸漬法

の場合は、薬液を繰り返し使用することが容易である。性能が低下した薬液は、交換されることが好ましい。

[0053] 膜付き基板と薬液を接触させる際の処理時間は、生産性の観点から、短ければ短いほど好ましい。処理時間は、膜付き基板の基板2から多層反射膜3を剥離するのに要する時間（以下、 T_3 という。）よりも長く設定される。薬液によって多層反射膜3と同時に導電膜5をも剥離することができる場合は、処理時間は、 T_3 および導電膜5を剥離するのに要する時間（以下、 T_5 という。）のうちいずれか長い方よりも長く設定される。 T_3 および T_5 はいずれも、短ければ短いほど、処理時間が短くなるので好ましい。

[0054] 膜付き基板と薬液を接触させる際の温度は、 $20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ であり、 $40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましい。温度が 20°C 以上であれば、処理時間を十分に短くすることができる。また、温度が 150°C 以下であれば、薬液により基板2が過度にダメージを受ける恐れが少ない。

[0055] 再生された基板2は、少なくとも図1のステップS6～S7に再び供され、反射型マスクブランク1が製造される。このとき、基板2の状態により、必要に応じてステップS1～S5を実施してもよい。例えば、全ての膜が剥離された基板2において、平坦度が十分でない場合は、所望の平坦度とするために、局所研磨や仕上げ研磨を実施した後に、膜を形成してもよい。

[0056] また、以上のように基板2を再生して反射型マスクブランク1を製造したときに、洗浄によっても除去できない欠陥が再度発生した場合は、そのような欠陥が発生しなくなるまで、以上の操作を繰り返し行ってもよい。

[0057] （薬液）

続いて、本実施形態に係る薬液について、詳細に説明する。

[0058] 薬液は、溶媒と添加剤とを含む。添加剤は、少なくともpH調整剤および酸化剤を含み、さらに任意添加物を含んでもよい。任意添加物とは、例えば特定金属類またはキレート剤である。

[0059] 溶媒は、水または有機溶媒であり、水が好ましい。水としては、蒸留水、イオン交換水、超純水が好ましい。

- [0060] pH調整剤は、有機塩基または無機塩基であり、無機塩基が好ましい。pH調整剤が無機塩基であれば、膜付き基板がTaを含む導電膜5を有する場合に導電膜5を剥離することができる。さらに、無機塩基としては、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物が挙げられる。これらの中でも、塩基性度および水溶性の観点から水酸化ナトリウム(NaOH)、水酸化カリウム(KOH)または水酸化ルビジウム(RbOH)が好ましく、コストの観点からNaOHまたはKOHがより好ましく、T₅を短縮することができる点からKOHがさらに好ましい。
- [0061] pH調整剤の濃度は、薬液のpHが所望の値となるような範囲に調整される。薬液のpHは、10～16であり、12～15が好ましく、13～15がより好ましい。pHが10以上であれば、多層反射膜3がSiおよびMoを含む場合に、T₃を十分に短くすることができる。また、pHが16以下であれば、反射型マスクブランク1がRuを含む保護膜を有する場合に、保護膜を十分に短い時間で剥離することができる。
- [0062] 酸化剤は、少なくとも多層反射膜3を剥離する目的で含まれる。従って、酸化剤は、少なくとも多層反射膜3を構成する成分の酸化還元電位よりも高い酸化還元電位を有する。例えば、多層反射膜3がSiおよびMoを含むときは、酸化剤の標準電極電位が0.8V～2.0Vであることが好ましく、具体的には、メタ過ヨウ素酸(HIO₄)、メタ過ヨウ素酸塩、オルト過ヨウ素酸(H₅IO₆)、オルト過ヨウ素酸塩、過マンガン酸(HMnO₄)、過マンガン酸塩、およびN-メチルモルホリンN-オキシド(略：NMO)からなる群から選択される少なくとも1つである。
- [0063] 上記の酸化剤の中でも、T₃を短縮することができる点からメタ過ヨウ素酸、メタ過ヨウ素酸塩、オルト過ヨウ素酸、オルト過ヨウ素酸塩、過マンガン酸または過マンガン酸塩が好ましく、pH10～16においても高い活性を示し、かつ副生成物が水溶性であることから、メタ過ヨウ素酸、メタ過ヨウ素酸塩、オルト過ヨウ素酸またはオルト過ヨウ素酸塩がより好ましい。また、膜付き基板がCrを含む導電膜5を有する場合には導電膜5を剥離できる

点から、過マンガン酸または過マンガン酸塩も好ましい。

[0064] また、薬液が酸化剤を含むとき、膜付き基板がTaを含む導電膜5を有する場合にT₅を短縮することができる。

[0065] 酸化剤の濃度は、薬液に対して0.1ppm～40%であり、好ましくは0.1%～10%であり、より好ましくは0.1%～2%である。酸化剤の濃度が0.1ppm以上であれば、多層反射膜3を剥離することができる。また、酸化剤の濃度が40%以下であれば、難溶性の副生成物が析出する恐れが小さい。

[0066] 任意添加物は、例えば特定金属類またはキレート剤である。

[0067] 特定金属類とは、Cr(VI)の酸化還元電位よりも高い酸化還元電位を有する金属およびそのイオンからなる群から選択される少なくとも1つである。このような金属の具体例としては、Ruまたはセリウム(Ce)が挙げられる。薬液が特定金属類を含むとき、膜付き基板がCrを含む導電膜5を有する場合に導電膜5を剥離できる。なお、RuイオンまたはCeイオンは、薬液を調製する際に加えられてもよく、剥離された膜(例えば、Ruを含む保護膜)から溶出したものであってもよい。

[0068] 以下に、特定金属類により、Crを含む導電膜5が剥離されるメカニズムを、Ruを例にして説明する。薬液中に添加されたRuまたはRuイオンは、薬液中の酸化剤によりRu(VII)またはRu(VIII)まで酸化され、RuO₄⁻またはRuO₄の状態となる。これらのRu酸化物イオンが、導電膜5に含まれるCrを酸化し、水溶性のCrO₄²⁻とすることで、Crを含む導電膜5が剥離される。

[0069] 特定金属類の濃度は、酸化剤に対して0.0001当量～10当量であり、好ましくは0.001当量～1当量であり、より好ましくは0.01当量～0.1当量である。特定金属類の濃度が0.0001当量以上であれば、Crを含む導電膜5の剥離が十分に進行する。また、特定金属類の濃度が10当量以下であれば、基板ダメージを十分に抑制することができる。

[0070] キレート剤は、アミノカルボン酸系キレート剤、ヒドロキシ酸系キレート

剤またはホスホン酸系キレート剤である。アミノカルボン酸系キレート剤としては、例えばエチレンジアミン四酢酸（略：EDTA）、トリエチレンテトラミン六酢酸（略：TTHA）、ニトリロトリスメチレンホスホン酸（略：NTPO）またはN，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）グリシン（略：Bicine）が挙げられる。ヒドロキシ酸キレート剤は、例えば酒石酸が挙げられる。ホスホン酸系キレート剤としては、例えばヒドロキシエチリレンジホスホン酸（略：HEDP）またはホスホノ酢酸が挙げられる。薬液が上記のキレート剤を含むとき、処理時間を短縮することができる。

[0071] 上記のキレート剤の中でも、処理時間がより短縮される点からEDTAまたはホスホノ酢酸が、基板2へのダメージの少なさの観点からTTHAが、より好ましい。

[0072] キレート剤の濃度は、薬液に対して0.01%～10%であり、好ましくは0.1%～5%であり、より好ましくは0.5%～2%である。キレート剤の濃度が0.01%以上であれば、処理時間を有意に短縮することができる。また、キレート剤の濃度が10%以下であれば、難溶性の副生成物が析出する恐れが小さい。

[0073] 以上の添加剤を溶媒と混合し、薬液を調製する。このとき、添加剤は、溶媒に溶解、かつ難溶性の副生成物が析出しないように選択される。pH調整剤および酸化剤は、それぞれ1種類以上含まれる。特定金属類は、含まなくてもよく、1種類以上含まれてもよい。キレート剤は、含まなくてもよく、1種類以上含まれてもよい。

実施例

[0074] 次に、表1を参照して、実験データについて説明する。なお、表1において、例1～23は実施例であり、例24および25は比較例である。

[0075]

[表1]

例	pH	添加物			導電膜	温度 [°C]	結果	
		pH調整剤	酸化剤	添加物			T ₃	T ₅ 基板ダメージ
1	13.5	NaOH (4.0%)	NaIO ₄ (1%)		CrN	55	E	x ◎
2	13.5	KOH (5.6%)	NaIO ₄ (1%)		CrN	55	D	x ◎
3	14.5	KOH (22.4%)	NaIO ₄ (1%)		CrN	45	B	x ◎
4	14.5	KOH (22.4%)	NaIO ₄ (1%)		CrN	79	A	x ○
5	15.5	KOH (44.8%)	NaIO ₄ (1%)		CrN	55	A	x ○
6	14.5	KOH (22.4%)	NaIO ₄ (1%)	RuCl ₃ (0.01当量)	CrN	45	B	E ◎
7	14.5	KOH (22.4%)	NaIO ₄ (1%)	RuCl ₃ (0.1当量)	CrN	45	C	D ◎
8	14.5	KOH (22.4%)	NaIO ₄ (1%)	Ru粉末 (10当量)	CrN	45	C	D ◎
9	13.5	KOH (5.6%)	NaIO ₄ (1%)	EDTA (0.1%)	CrN	55	B	x ○
10	13.5	KOH (5.6%)	NaIO ₄ (1%)	TTHA (0.1%)	CrN	55	C	x ◎
11	13.5	KOH (5.6%)	NaIO ₄ (1%)	NTPO (0.1%)	CrN	55	C	x ○
12	13.5	KOH (5.6%)	NaIO ₄ (1%)	Bicine (0.1%)	CrN	55	C	x ○
13	13.0	KOH (5.6%)	NaIO ₄ (1%)	酒石酸 (0.1%)	CrN	55	C	x ○
14	13.0	KOH (5.6%)	NaIO ₄ (1%)	ホスホ/酢酸 (0.1%)	CrN	55	B	x ○
15	13.5	KOH (11.2%)	H ₃ IO ₆ (1%)		CrN	55	C	x ◎
16	14.0	KOH (22.4%)	H ₃ IO ₆ (1%)		CrN	55	A	x ◎
17	15.0	KOH (44.8%)	H ₃ IO ₆ (1%)		CrN	55	A	x ○
18	13.5	KOH (5.6%)	NaIO ₄ (1%)		Ta系	55	D	B ◎
19	14.5	KOH (22.4%)	NaIO ₄ (1%)		Ta系	55	A	A ◎
20	14.5	KOH (22.4%)	H ₃ IO ₆ (1%)		Ta系	55	A	A ◎
21	14.5	KOH (22.4%)	KMnO ₄ (3%)		CrN	55	B	A ◎
22	14.5	KOH (22.4%)	KMnO ₄ (3%)		CrN	79	A	A ○
23	14.5	KOH (22.4%)	NMO (5%)		CrN	55	E	x ◎
24	13.0	KOH (22.4%)	H ₂ O ₂ (15%)		CrN	55	x	x -
25	13.0	KOH (22.4%)	H ₂ O ₂ (15%)	EDTA (0.1%)	CrN	55	E	x ○

(実験方法)

TiO₂を含有する石英ガラスからなる基板2の第1主表面21に、スパッタリング法により導電膜5を形成した。導電膜5は、CrN膜またはTaを

主成分とする膜（表 1 中、T a 系と表記する。）であった。続いて、基板 2 の第 2 主表面 2 2 に、イオンビームスパッタリング法により多層反射膜 3 を形成した。多層反射膜 3 は、約 4 nm の Si 膜と約 3 nm の Mo 膜とを交互に 40 周期積層した後、最後に約 4 nm の Si 膜を積層したものであった。続いて、多層反射膜 3 の上に、スパッタリング法により Ru からなる保護膜を約 2.5 nm 形成した。以上により、膜付き基板を得た。この膜付き基板から、1 辺の長さが約 10 mm の小片を切り出し、試験片とした。

[0076] 次に、薬液を調製し、容器に満たした後、この容器をスターラー機能付きホットプレートに設置し、約 30 分間加熱して所定の温度に保たれるようにした。続いて、容器に試験片を投入し、薬液を攪拌しながら最大で 600 分浸漬し、その後試験片を取り出した。ただし、多層反射膜 3 および導電膜 5 の全ての剥離が確認された場合は、その時点で試験片を取り出した。多層反射膜 3 または導電膜 5 の剥離は、試験片を取り出す前は目視にて確認し、試験片を取り出した後にも、蛍光 X 線分析（リガク社製：ZSX Primus II）を用いて膜成分が残存していないことを再度確認した。なお、多層反射膜 3 が剥離されたときは、保護膜も同時に剥離されていた。

[0077] （薬液）

溶媒として、超純水を用いた。

[0078] pH 調整剤として、例 1 では NaOH を、例 2～25 では KOH をそれぞれ所定の濃度として用いた。

[0079] 酸化剤として、例 1～14、18 および 19 ではメタ過ヨウ素酸ナトリウム (NaIO_4) を、例 15～17 および 20 では H_5IO_6 を、例 21 および 22 では過マンガン酸カリウム (KMnO_4) を、例 23 では NMO を、例 24 および 25 では過酸化水素 (H_2O_2) をそれぞれ所定の濃度として用いた。

[0080] 特定金属類として、例 6 および 7 では RuCl_3 を、例 8 では Ru 粉末を、それぞれ酸化剤に対して所定の当量だけ添加した。

[0081] キレート剤として、例 9 では EDTA を、例 10 では TTHA を、例 11

ではN T P Oを、例12ではB i c i n eを、例13では酒石酸を、例14ではホスホノ酢酸をそれぞれ0.1%添加した。

[0082] なお、例1～25の薬液のpHは、ポータブル型pH・ORP・イオンメータ（堀場アドバンステクノ社製：D-73）を用いて測定した。

[0083] （実験結果）

表1中、容器に試験片を投入してから多層反射膜3の剥離を目視で確認するまでの時間（ T_3 ）が30分以内のときを「A」、30分超45分以下のときを「B」、45分超60分以下のときを「C」、60分超120分以下のときを「D」、120分超600分未満のときを「E」とし、また、600分時点で剥離していなかったときを「X」と表すこととする。なお、多層反射膜3が剥離されたときは、保護膜も同時に剥離されていたので、保護膜の剥離に要した時間は評価していない。

[0084] 表1中、容器に試験片を投入してから導電膜5の剥離を目視で確認するまでの時間（ T_5 ）については、 T_3 と同様に評価した。

[0085] また、表1中、原子間力顕微鏡（B r u k e r社製：D i m e n s i o n I c o n）によって測定した、基板2の第2主表面22の二乗平均粗さ（RMS）が実験後に0.15nm以下であったときを「◎」、0.15nm超0.5nm以下であったときを「○」と表すことで、基板ダメージを評価した。RMSが0.5nm以下であれば、基板2を再生した後に再研磨する際の工程負荷を十分に軽減することができる。

[0086] 例1～23の結果が示すように、本発明に係る薬液により、少なくとも多層反射膜3を剥離することができた。

[0087] 例1および例2より、pH調整剤としてKOHを用いた方が、NaOHの場合よりも T_3 を短縮できることが明らかとなった。

[0088] 例3と例6～8との比較より、特定金属類としてRuまたはRuイオンを添加すると、基板ダメージを抑制したまま、多層反射膜3に加えて、CrNからなる導電膜5をも剥離できることが明らかとなった。

[0089] 例2と例9～例14との比較により、キレート剤を添加すると、 T_3 を短縮

できることが明らかとなった。

[0090] 一方で、例24のように、酸化剤が H_2O_2 であるときは、600分経過しても多層反射膜3を剥離することができなかった。また、例25のように、例24の薬液にキレート剤を加えると多層反射膜3を剥離することができたものの、例1～例22と比較して剥離に要した時間が長かった。また、例23は、例25と比較して T_3 は同等であったが、基板ダメージの点で優れていた。

[0091] また、ルテニウム系、タンタル系、ニオブ系またはホウ素系の吸収膜を成膜したSiウエハの試験片についても上記実験方法にて膜の剥離を試みたところ、これらの吸収膜についても剥離できることが明らかとなった。ガラス基板上の多層反射膜の最上層はケイ素を含有する膜であるため、この結果から、ガラス基板上に形成された多層反射膜上の、ルテニウム系、タンタル系、ニオブ系またはホウ素系の吸収膜も剥離できることがわかった。

[0092] (参考実験)

TiO_2 を含有する石英ガラスからなる基板2の第2主表面22に、スパッタリング法により多層反射膜3を形成した。多層反射膜3は、約4nmのSi膜と約3nmのMo膜とを交互に40周期積層した後、最後に約4nmのSi膜を積層したものであった。続いて、多層反射膜3の上に、スパッタリング法によりRuからなる保護膜を約2.5nm形成した。以上により、膜付き基板を得た。

[0093] 次に、pH調整剤として22.4%のKOH、酸化剤として1%の NaIO_4 を用いた薬液1L（リットル）で満たされた反応槽を、60～65℃に保った後、反応槽を攪拌させながら上記の膜付き基板を投入した。多層反射膜3の剥離を目視で確認した時点で膜付き基板を取り出し、同様に作製した別の膜付き基板を新たに投入した。これを連続で8回行った。

[0094] 以上の参考実験の結果を図6に示す。図1より、膜付き基板の投入回数が増えるほど、 T_3 はわずかに増加する傾向が見られたが、薬液を交換しなければいけないほどの変化ではなかった。このことから、本発明に係る薬液は、

十分に繰り返し使用できることが示唆された。

[0095] 以上、本発明に係る薬液、膜付き基板の再生方法、膜付き基板の製造方法、および反射型マスクブランクの製造方法について説明したが、本発明は上記実施形態などに限定されない。特許請求の範囲に記載された範囲において、各種の変更、修正、置換、付加、削除、及び組み合わせが可能である。それらについても当然に本開示の技術的範囲に属する。

[0096] 本出願は、2021年6月4日に日本国特許庁に出願した特願2021-094724号に基づく優先権を主張するものであり、特願2021-094724号の全内容を本出願に援用する。

符号の説明

- [0097] 1 反射型マスクブランク
2 基板
3 多層反射膜
4 吸収膜
5 導電膜
41 開口パターン

請求の範囲

- [請求項1] ガラス基板の一方の面にケイ素およびモリブデンを含有する多層反射膜を有する膜が形成された膜付き基板のガラス基板から、少なくとも前記多層反射膜を剥離するために用いられる薬液であって、
 pH調整剤と、
 メタ過ヨウ素酸、メタ過ヨウ素酸塩、オルト過ヨウ素酸、オルト過ヨウ素酸塩、過マンガン酸、過マンガン酸塩、およびN-メチルモルホリンN-オキシドからなる群から選択される少なくとも1つの酸化剤と、を含む、薬液。
- [請求項2] pHが10以上16以下である、請求項1に記載の薬液。
- [請求項3] 前記pH調整剤は、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムである、請求項1に記載の薬液。
- [請求項4] 前記酸化剤は、メタ過ヨウ素酸、メタ過ヨウ素酸塩、オルト過ヨウ素酸またはオルト過ヨウ素酸塩である、請求項1に記載の薬液。
- [請求項5] 前記酸化剤は、過マンガン酸または過マンガン酸塩である、請求項1に記載の薬液。
- [請求項6] クロム(VI)の酸化還元電位よりも高い酸化還元電位を有する金属およびそのイオンからなる群から選択される少なくとも1つを、前記酸化剤に対して0.0001モル当量～10モル当量さらに含む、請求項1に記載の薬液。
- [請求項7] キレート剤としてアミノカルボン酸系キレート剤、ヒドロキシ酸系キレート剤またはホスホン酸系キレート剤をさらに含む、請求項1に記載の薬液。
- [請求項8] ガラス基板の一方の面にケイ素およびモリブデンを含有する多層反射膜を有する膜が形成された膜付き基板を、pH調整剤と、メタ過ヨウ素酸、メタ過ヨウ素酸塩、オルト過ヨウ素酸、オルト過ヨウ素酸塩、過マンガン酸、過マンガン酸塩、およびN-メチルモルホリンN-オキシドからなる群から選択される少なくとも1つの酸化剤と、を含

む薬液に接触させて、前記ガラス基板から少なくとも前記多層反射膜を剥離し、前記ガラス基板の前記多層反射膜が形成されていた面を再生することを特徴とする、膜付き基板の再生方法。

[請求項9] 前記膜付き基板は、前記多層反射膜の上に、ルテニウムを含有する保護膜を有する、請求項8に記載の膜付き基板の再生方法。

[請求項10] 前記膜付き基板は、前記多層反射膜の上に、ルテニウム、タンタル、ニオブおよびホウ素からなる群から選択される少なくとも1つを含有する吸収膜を有する、請求項8に記載の膜付き基板の再生方法。

[請求項11] 前記膜付き基板は、前記多層反射膜が形成された面とは反対の面に、クロムまたはタンタルを含有する導電膜を有する、請求項8に記載の膜付き基板の再生方法。

[請求項12] 請求項8～11のいずれか1項に記載の膜付き基板の再生方法により再生された前記ガラス基板の一方の面に、少なくとも、ケイ素およびモリブデンを含有する多層反射膜を形成することを含む、膜付き基板の製造方法。

[請求項13] 請求項8～11のいずれか1項に記載の膜付き基板の再生方法により再生された前記ガラス基板の一方の面にケイ素およびモリブデンを含有する多層反射膜を形成することと、

前記多層反射膜の上にルテニウムまたはロジウムを含有する保護膜を形成することと、

前記保護膜の上にルテニウム、タンタル、クロム、イリジウム、ホウ素、ニオブ、レニウムおよびパラジウムからなる群から選択される少なくとも1つを含有する吸収膜を形成することと、

前記ガラス基板の前記多層反射膜が形成された面とは反対の面にクロム、タンタルおよびホウ素からなる群から選択される少なくとも1つを含有する導電膜を形成することと、
を含む、反射型マスクブランクの製造方法。