

明 細 書

発明の名称：

超音波洗浄ヘッド、基板洗浄方法、基板洗浄装置、基板の製造方法、およびEUVL用マスクブランクの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、超音波洗浄ヘッド、基板洗浄方法、基板洗浄装置、基板の製造方法、およびEUVL用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0.2nm～100nm程度の光のことである。現時点では、13.5nm程度の波長のEUVが主に検討されている。

[0003] EUVLでは、反射型マスクが用いられる。反射型マスクは、ガラス基板などの基板と、EUVを反射する多層反射膜と、EUVを吸収する吸収膜と、をこの順で有する。吸収膜には、開口パターンが形成される。EUVLでは、吸収膜の開口パターンを半導体基板などの対象基板に転写する。転写することは、縮小して転写することを含む。

[0004] EUVL用マスクブランクの製造工程の途中で、ガラス基板またはガラス基板の上に形成された機能膜を洗浄することがある。その洗浄方法の一つとして、超音波洗浄が行われることがある。

[0005] 特許文献1に記載の洗浄方法は、回転する基板の上面に対し、予め超音波を印可した洗浄液をノズルから噴射することを有する。特許文献2に記載の洗浄方法は、回転する基板の上面と超音波洗浄ヘッドの下面との間に洗浄液を供給し、この洗浄液に対して超音波洗浄ヘッドの下面から超音波を付与することで、基板の上面を洗浄する。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開 2 0 1 3 - 1 5 8 6 6 4 号公報

特許文献2：日本国特開 2 0 0 1 - 8 7 7 2 5 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1に記載の洗浄方法を用いた場合でも、なお基板に付着したパーティクルの数を十分に低減することができていなかった。本願発明者は、超音波洗浄後の基板に付着しているパーティクルを調査した結果、酸化セリウム粒子がパーティクルの一原因となっていることを突き止めた。また、酸化セリウム粒子の発生源として、超音波洗浄ヘッドに付着していた酸化セリウム粒子が洗浄中に脱離し、基板へ付着していることも突き止めた。酸化セリウム粒子は機械研磨に一般的に用いられるものであるため、超音波洗浄ヘッドの製造工程で付着したものと考えられる。超音波洗浄ヘッドの製造工程は、一例として切削加工と機械研磨を含む。切削加工は、振動板を所望の形状に加工する。機械研磨は、振動板を酸化セリウム粒子で研磨する。

[0008] 本開示の一態様は、超音波洗浄によって基板に付着するパーティクルの数を低減する、技術を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本開示の一態様に係る超音波洗浄ヘッドは、基板の上面に間隔をおいて対向すると共に前記基板の上面に形成される液膜に接触する振動面を有する。前記振動面は、全反射蛍光X線分析法で検出されるCe元素の面密度が $3.0 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下である。

発明の効果

[0010] 本開示の一態様の超音波洗浄ヘッドは、振動面のCe元素の面密度が $3.0 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であるので、振動面に付着している酸化セリウム粒子の面密度が低い。よって、超音波洗浄ヘッドの振動面から脱離するパーティクルの数を低減でき、超音波洗浄によって基板に付着するパーティ

クルの数を低減できる。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]図 1 は、一実施形態に係る基板洗浄装置を示す側面図である。
- [図2]図 2 は、洗浄ヘッドの内部構造の一例を示す断面図である。
- [図3]図 3 は、洗浄ヘッドの内部構造の別の一例を示す断面図である。
- [図4]図 4 は、洗浄ヘッドの移動軌跡の一例を示す平面図である。
- [図5]図 5 は、洗浄ヘッドの前処理の一例を示す断面図である。
- [図6]図 6 は、洗浄ヘッドの前処理の別の一例を示す断面図である。
- [図7]図 7 は、ダミー基板の処理枚数と、パーティクル数との関係の一例を示す図である。
- [図8]一実施形態に係る E U V L 用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9]図 9 は、基板の一例を示す断面図である。
- [図10]図 1 0 は、図 9 の基板の平面図である。
- [図11]図 1 1 は、E U V L 用マスクブランクの一例を示す断面図である。
- [図12]図 1 2 は、E U V L 用マスクの一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

- [0012] 以下、本開示を実施するための形態について図面を参照して説明する。各図面において同一の又は対応する構成には同一の符号を付し、説明を省略することがある。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。
- [0013] 図 1 ～図 4 を参照して、一実施形態に係る基板洗浄装置 1 について説明する。基板洗浄装置 1 は、基板 W の上に形成された液膜 F に対して超音波振動を付与することで、基板 W を洗浄する。基板 W に付着したパーティクルを除去できる。基板洗浄装置 1 は、保持部 1 0 と、ノズル 2 0 と、洗浄ヘッド 3 0 と、回転部 4 0 と、第 1 移動部 5 0 と、第 2 移動部 6 0 と、制御部 9 0 と、を備える。洗浄ヘッド 3 0 は、超音波洗浄ヘッドの一例である。
- [0014] 保持部 1 0 は、基板 W を水平に保持する。上方から見たときに、基板 W は

、矩形であるが（図4参照）、円形であってもよい。基板Wは、ガラス基板、シリコンウエハ、又は化合物半導体ウエハを含む。基板Wは、ガラス基板などの上に形成される機能膜を含んでもよい。機能膜は、例えば光反射膜、光吸収膜、導電膜、または絶縁膜などである。

[0015] 保持部10は、例えば図1に示すように、基板Wの周縁に沿って間隔をおいて配置される複数本のピン11を含む。複数本のピン11は、基板Wの周縁を保持する。基板Wは、複数本のピン11の上に載置される。基板Wの下には空間が存在するので、基板Wの下面にセンサを取り付けることも可能である。なお、保持部10は、基板Wを吸着してもよい。

[0016] ノズル20は、保持部10で保持している基板Wの上面Waに洗浄液を供給することで液膜Fを形成する。基板Wの上面Waを、基板上面Waとも記載する。ノズル20は、例えば、基板上面Waの中心付近に洗浄液を供給する。基板Wは回転しており、基板W上の洗浄液は遠心力によって基板Wの中心から周縁に向けて濡れ広がる。その結果、基板上面Waの全体に液膜Fが形成される。ノズル20は、図1に示すように洗浄ヘッド30の外部に設けられてもよいし、図示しないが洗浄ヘッド30の内部に設けられてもよい。

[0017] ノズル20は、供給ライン21を介して洗浄液の供給源22と接続されている。供給ライン21の途中には、バルブ23が設けられている。バルブ23は、供給ライン21の流路を開閉する。バルブ23が供給ライン21の流路を開放すると、洗浄液が供給源22からノズル20に供給され、ノズル20が洗浄液を吐出する。バルブ23が供給ライン21の流路を閉塞すると、ノズル20が洗浄液の吐出を停止する。

[0018] 洗浄液は、例えば、純水（例えば脱イオン水）、純水とX（塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ギ酸、酢酸からなる群から選択される少なくとも1つの成分）の混合物、純水とY（アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエタノールアミン、コリン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムからなる群から選択される少なくとも1つの成分）の混合物、純水とZ（過酸化水素、過塩素酸イオン、過ヨウ素酸イオンからなる群か

ら選択される少なくとも1つの成分)の混合物、純水とXとZの混合物、または純水とYとZの混合物である。

[0019] 洗浄液は、 H_2 ガス、 CO_2 ガス、 N_2 ガス、 O_2 ガス、 O_3 ガス、及びArガスからなる群から選択される少なくとも1つのガスを溶存してもよい。ガスの溶存量を制御することで、キャビテーションの発生効率を向上でき、パーティクルの除去効率を向上できる。洗浄液に溶存するガスは、好ましくは H_2 ガス、 CO_2 ガスまたは N_2 ガスであり、より好ましくは CO_2 ガスである。

[0020] 洗浄ヘッド30は、図2に示すように、液膜Fに接触する振動面31aと、振動面31aを振動させる超音波振動子32とを含む。洗浄ヘッド30は、振動板31を含む。振動板31は、液膜Fに接触する下向きの振動面31aと、超音波振動子32が取り付けられる上向きの取付面31bと、を有する。

[0021] 振動面31aは、基板上面Waに対して平行に設置される。振動面31aの大きさは、例えば基板上面Waの大きさよりも小さい。振動面31aの形状は、例えば円形である。なお、ノズル20が洗浄ヘッド30の内部に設けられる場合、ノズル20の吐出口が振動面31aに形成される。

[0022] 取付面31bは、図2に示すように振動面31aに対して平行に設置されてもよいし、図3に示すように振動面31aに対して斜めに設置されてもよい。図3において、 θ は、振動面31aの法線と、取付面31bの法線とのなす角である。取付面31bの法線方向が、超音波振動子32の振動方向である。

[0023] 超音波振動子32は、振動面31aを振動させることで液膜Fに超音波振動を付与し、基板Wに音圧を付与する。これにより、基板上面Waに付着したパーティクルを剥離できる。超音波振動子32の出力は、制御部90によって制御する。洗浄ヘッド30と基板Wの距離Dが一定の場合、超音波振動子32の出力が大きくなるほど、基板Wに作用する音圧が大きくなる。

[0024] 回転部40は、保持部10と共に基板Wを回転させる。保持部10の回転中心線10Rは、鉛直に設置される。保持部10は、その回転中心線10R

が基板Wの中心を通るように基板Wを保持する。回転部40は、例えばサーボモータ41を含む。サーボモータ41の回転駆動力は、図示しないプーリとベルト、またはギヤを介して保持部10に伝達されてもよい。サーボモータ41は、保持部10の回転位置に関する情報を制御部90に送信する。保持部10の回転位置は、回転角で表される。サーボモータ41の代わりに、ステッピングモータが用いられてもよい。

[0025] 第1移動部50は、保持部10の回転中心線10Rと直交する水平方向に洗浄ヘッド30を移動させる。洗浄ヘッド30は、例えば、基板Wの中心の真上の位置と、基板Wの周縁の真上の位置との間で移動させられる。第1移動部50は、例えばサーボモータ51を含む。サーボモータ51は、洗浄ヘッド30の水平方向位置に関する情報を制御部90に送信する。サーボモータ51の代わりに、ステッピングモータが用いられてもよい。

[0026] 第1移動部50は、例えば回転軸52を回転させることで、保持部10の回転中心線10Rと直交する水平方向に洗浄ヘッド30を移動させる。回転軸52は回転アーム53の一端に固定されており、洗浄ヘッド30は回転アーム53の他端に固定されている。洗浄ヘッド30の回転中心線30Rは、鉛直に設置される。

[0027] なお、図示しないが、第1移動部50は、水平なガイドレールに沿って、保持部10の回転中心線10Rと直交する水平方向に洗浄ヘッド30を移動させてもよい。

[0028] 第2移動部60は、洗浄ヘッド30を鉛直方向に移動させる。例えば、第2移動部60は、回転軸52を鉛直方向に移動させることで、洗浄ヘッド30を鉛直方向に移動させる。第2移動部60は、サーボモータ61を含む。第2移動部60は、例えばサーボモータ61の回転運動を直線運動に変換するボールねじを含んでもよい。サーボモータ61は、洗浄ヘッド30の鉛直方向位置に関する情報を制御部90に送信する。サーボモータ61の代わりに、ステッピングモータが用いられてもよい。第2移動部60は、モータの代わりに、エアシリンダで洗浄ヘッド30を鉛直方向に移動させてもよい。

- [0029] なお、図示しないが、第2移動部60は、洗浄ヘッド30を鉛直方向に移動させる代わりに、保持部10を鉛直方向に移動させてもよい。いずれにしても、基板Wと洗浄ヘッド30の距離Dを変更できる。
- [0030] 制御部90は、バルブ23と超音波振動子32と回転部40と第1移動部50と第2移動部60とを制御する。制御部90は、例えばコンピュータであり、CPU (Central Processing Unit) 91と、メモリ等の記憶媒体92とを備える。記憶媒体92には、基板洗浄装置1において実行される各種の処理を制御するプログラムが格納される。制御部90は、記憶媒体92に記憶されたプログラムをCPU91に実行させることにより、基板洗浄装置1の動作を制御する。
- [0031] 次に、基板洗浄装置1の動作、つまり基板洗浄方法について説明する。まず、図示しない搬送ロボットが、基板洗浄装置1の内部に進入し、搬送ロボットが保持している基板Wを保持部10に渡す。保持部10が基板Wを水平に保持した後、搬送ロボットが基板洗浄装置1から退出する。このようにして基板Wの搬入が行われる。
- [0032] 次に、回転部40が保持部10と共に基板Wを回転させると共に、ノズル20が基板Wの中心付近に洗浄液を供給する。基板W上の洗浄液は遠心力によって基板Wの中心から周縁に向けて濡れ広がる。その結果、基板上面Waの全体に液膜Fが形成される。洗浄液の供給量は、例えば0.1 L/min ~ 5.0 L/min、好ましくは0.8 L/min ~ 1.6 L/minである。
- [0033] 次に、洗浄ヘッド30の振動面31aが液膜Fに接触するように、第1移動部50が洗浄ヘッド30の水平方向位置を調整すると共に、第2移動部60が洗浄ヘッド30の鉛直方向位置を調整する。洗浄ヘッド30と基板Wの間には、所望の間隔が形成される。その間隔は、例えば0.1 mm ~ 5.0 mm、好ましくは1.0 mm ~ 4.0 mmである。
- [0034] 次に、超音波振動子32が洗浄ヘッド30の振動面31aを振動させることで液膜Fに超音波振動を付与し、基板上面Waに音圧を付与する。

- [0035] 次に、第1移動部50が洗浄ヘッド30を保持部10の回転中心線10Rと直交する水平方向に移動させる。洗浄ヘッド30は、基板Wの中心の真上の位置と、基板Wの周縁の真上の位置との間を往復移動させられる。基板Wは回転しており、基板上面Waの全体が洗浄される。
- [0036] 次に、第2移動部60が洗浄ヘッド30を上昇させた後、第1移動部50が洗浄ヘッド30の水平方向位置を待機位置まで移動させる。上方から見たときに、待機位置は、基板Wの周縁よりも外側の位置である。また、超音波振動子32が振動面31aの振動を停止し、ノズル20が洗浄液の供給を停止する。
- [0037] 次に、ノズル20が洗浄液の供給を停止した状態で、回転部40が保持部10と共に基板Wを回転させることで、基板W上の洗浄液が遠心力によって基板Wの周縁から振り切られる。基板Wから液膜Fが除去され、基板Wが乾燥させられる。
- [0038] 次に、図示しない搬送ロボットが基板洗浄装置1の内部に進出し、保持部10から基板Wを受け取る。搬送ロボットが基板Wを保持した後、搬送ロボットが基板洗浄装置1から退出する。このようにして基板Wの搬出が行われる。
- [0039] 次に、図5と図6を参照して、洗浄ヘッド30の前処理の一例について説明する。洗浄ヘッド30の前処理は、洗浄ヘッド30を基板洗浄装置1に組み込む前に行われる。洗浄ヘッド30が基板洗浄装置1に組み込まれた後、基板洗浄装置1によるダミー基板の洗浄が行われ、その後、製品である基板Wの洗浄が行われる。なお、洗浄ヘッド30の前処理は、ダミー基板の洗浄の前に行われればよく、洗浄ヘッド30を基板洗浄装置1に組み込んだ後に行うことも可能である。
- [0040] ダミー基板は、製品である基板Wと同様に構成され、基板Wと同様に洗浄される。具体的には、図示しないが、互いに対向する洗浄ヘッド30の振動面31aとダミー基板の上面の間に液膜Fを形成しながら、振動面31aから液膜Fに超音波振動を付与することで、ダミー基板を洗浄する。以下、ダ

ミー基板の洗浄を、ダミー洗浄とも呼ぶ。ダミー洗浄は、洗浄ヘッド30からの発塵を抑制する目的で行われる。

[0041] 図5と図6に示すように、洗浄ヘッド30の振動面31aには、パーティクルPが付着している。洗浄ヘッド30の振動面31aとダミー基板の上面との距離が短く、洗浄ヘッド30の振動面31aから脱離したパーティクルPがダミー基板の上面に付着しやすい。なお、パーティクルPの付着数をゼロにすることは実質的に困難である。

[0042] ダミー洗浄は、ダミー基板を取り替えながら繰り返し行われる。図7に示すように、ダミー基板の処理枚数が多くなるほど、つまり、ダミー洗浄時間が長くなるほど、洗浄ヘッド30からの発塵が抑制され、超音波洗浄によってダミー基板に付着するパーティクルPの数が減る。

[0043] 図7に示すように、ダミー洗浄時間がある程度長くなると、ダミー基板に付着するパーティクルPの数が一定値に落ち着く。その後、製品である基板Wの洗浄が行われる。基板Wに付着するパーティクルPの数は、最後のダミー基板に付着するパーティクルPの数と同程度になる。

[0044] ところで、ダミー洗浄前に洗浄ヘッド30の振動面31aに付着しているパーティクルPの数が少ないほど、ダミー基板に付着するパーティクルPの数が一定値に落ち着くまでの時間が短くなるだけでなく、その一定値が少なくなる。よって、ダミー洗浄前に洗浄ヘッド30の振動面31aに付着しているパーティクルPの数が少ないほど、基板Wに付着するパーティクルPの数が少なくなる。

[0045] 本願発明者は、洗浄ヘッド30の振動面31aにパーティクルPが付着する原因を検討した。パーティクルPは、洗浄ヘッド30の製造工程、梱包工程、および輸送工程のいずれかで付着すると考えられる。本願発明者は、洗浄ヘッド30の製造工程で使用する酸化セリウム粒子に着目した。

[0046] 洗浄ヘッド30の振動面31aは、図2及び図3に示すように、振動板31に形成される。振動板31の材質は、例えば石英ガラス(SiO_2)である。なお、振動板31の材質は、サファイアガラス(Al_2O_3)であってもよ

い。また、振動板 31 の材質は、結晶質と非結晶質のどちらでもよい。

[0047] 洗浄ヘッド 30 の製造工程は、一例として切削加工と機械研磨を含む。切削加工は、振動板 31 を所望の形状に加工する。機械研磨は、切削加工の後で、振動板 31 を酸化セリウム粒子で研磨する。機械研磨において、酸化セリウム粒子が振動板 31 に付着していると考えられる。なお、洗浄ヘッド 30 の製造工程は、一例として切削加工と機械研磨の間に、火炎研磨を含んでもよい。

[0048] 本願発明者は、ダミー洗浄前に、後述する第 1 薬液 L1 と第 2 薬液 L2 の少なくとも一方を振動板 31 に対して供給することで、振動板 31 に付着する酸化セリウム粒子を除去することを検討した。酸化セリウム粒子を除去すれば、ダミー基板に付着するパーティクル P の数が一定値に落ち着くまでの時間を短縮できるだけではなく、その一定値を低減できる。

[0049] 第 1 薬液 L1 は、振動板 31 に付着した酸化セリウム粒子を溶解することで、酸化セリウム粒子を除去する。第 1 薬液 L1 は、酸化セリウムを溶解するものであれば、特に限定されないが、例えば、硫酸 (H_2SO_4) と過酸化水素 (H_2O_2) の混合水溶液（いわゆる SPM）、または硫酸を含む水溶液である。第 1 薬液 L1 は、酸化セリウムの溶解を促進するため、加熱されてもよい。

[0050] 第 1 薬液 L1 は、例えば図 5 に示すように、第 1 薬液槽 101 に貯留されている。第 1 薬液槽 101 に貯留されている第 1 薬液 L1 に振動板 31 を浸漬することで、振動板 31 に対して第 1 薬液 L1 を供給することができる。なお、第 1 薬液 L1 の供給方法は、特に限定されない。例えば、第 1 薬液 L1 は、スプレーを用いて振動板 31 に吹き付けてもよい。

[0051] 第 2 薬液 L2 は、振動板 31 の表面を溶解することで、振動板 31 から酸化セリウム粒子を脱離させる。第 2 薬液 L2 は、振動板 31 の材質に応じて適宜選択されるが、例えば、フッ酸 (HF) を含む水溶液、またはアルカリ洗剤を含む水溶液である。アルカリ洗剤を含む水溶液は、pH が 9 以上のものが好ましい。pH が 9 以上であれば、Si-O 結合を切断でき、 SiO_2 を

エッチングできる。アルカリ洗剤は、例えばNaOHまたはKOHを含む。
第2薬液L2は、洗浄ヘッド30の溶解を促進するため、加熱されてもよい。

[0052] 第2薬液L2は、例えば図6に示すように、第2薬液槽102に貯留されている。第2薬液槽102に貯留されている第2薬液L2に振動板31を浸漬することで、振動板31に対して第2薬液L2を供給することができる。なお、第2薬液L2の供給方法は、特に限定されない。例えば、第2薬液L2は、スプレーを用いて振動板31に吹き付けてもよい。

[0053] 第1薬液L1と第2薬液L2は、振動板31の振動面31aだけではなく、側面31cにも供給されてもよい。また、図示しないがノズル20の吐出口が振動板31の振動面31aに形成される場合、ノズル20の内部にも第1薬液L1と第2薬液L2を供給することが好ましい。振動板31の洗浄液に接触する部位に、第1薬液L1と第2薬液L2を供給することが好ましい。

[0054] 第1薬液L1と第2薬液L2は、いずれか一方のみを使用してもよいが、両方を使用することが好ましい。第1薬液L1と第2薬液L2の両方を使用する場合、第1薬液L1を振動板31に対して供給した後で、第2薬液L2を振動板31に対して供給することが好ましい。

[0055] 第1薬液L1を振動板31に対して供給した後で第2薬液L2を振動板31に対して供給すれば、順番が逆の場合に比べて、振動板31の表面荒れを抑制できる。振動板31の表面に付着するパーティクルPを溶解した後で、振動板31の表面を溶解すれば、振動板31の表面を均一に溶解できるからである。

[0056] 第1薬液L1又は第2薬液L2として酸性の薬液を振動板31に対して供給した後は、アルカリ性の薬液を振動板31に供給することが好ましい。アルカリ性の薬液は、洗浄ヘッド30とパーティクルPの両方のゼータ電位を同じ極性（例えば負）に調整でき、パーティクルPの再付着を抑制できる。アルカリ性の薬液は、例えばアルカリ洗剤を含む水溶液、または水酸化アン

モニウム (NH_4OH) と過酸化水素 (H_2O_2) の混合水溶液 (いわゆる $\text{SC}-1$) である。

- [0057] 第1薬液L1又は第2薬液L2を振動板31に対して供給した後は、リンス液を振動板31に対して供給し、薬液の残渣を除去することが好ましい。リンス液として、DIW (脱イオン水) などの純水が用いられる。
- [0058] なお、振動板31の表面をドライエッチングすることで、振動板31から酸化セリウム粒子を脱離させることも可能である。振動板31のドライエッチングには、例えばフッ素プラズマが用いられる。
- [0059] 洗浄ヘッド30の振動面31aに付着する酸化セリウム粒子の数は、振動面31aの全反射蛍光X線分析 (TXRF: Total Reflection X-ray Fluorescence) 法で検出されるCe元素の面密度で表すことができる。Ce元素の面密度が低いほど、酸化セリウム粒子の数が少ない。
- [0060] 本願発明者は、詳しくは実施例の欄で説明するが、薬液を用いて洗浄ヘッド30の振動面31aのTXRF法で検出されるCe元素の面密度を $30 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下にすれば、超音波洗浄によって基板Wに付着するパーティクルPの数を低減できることを見出した。
- [0061] 洗浄ヘッド30の振動面31aのCe元素の面密度が $30 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であれば、振動面31aに付着している酸化セリウム粒子の面密度が低い。よって、洗浄ヘッド30の振動面31aから脱離するパーティクルPの数を低減でき、超音波洗浄によって基板Wに付着するパーティクルPの数を低減できる。
- [0062] なお、洗浄ヘッド30の振動面31aのCe元素の面密度が $30 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下にする方法は、第1薬液L1と第2薬液L2の少なくとも一方を振動板31に対して供給する方法には限定されない。例えば、ブラシまたはスポンジを用いたスクラブ洗浄によって、酸化セリウム粒子の密度を所定範囲にしてもよい。
- [0063] 洗浄ヘッド30の振動面31aのCe元素の面密度は、超音波洗浄によっ

て基板Wに付着するパーティクルPの数を低減する観点から、好ましくは $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であり、より好ましくは $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下である。洗浄ヘッド30の振動面31aのCe元素の面密度は、 0 atoms/cm^2 以上であればよい。

[0064] 洗浄ヘッド30の振動面31aは、TXRF法で検出される原子番号13～30および33～72の元素のうち、最も多い元素の面密度を100%とすると、最も多い元素を除く残り全ての元素の面密度の合計が1.0%以下であることが好ましい。振動面31aの材質が SiO_2 である場合、前記最も多い元素はSiである。また、振動面31aの材質が Al_2O_3 である場合、前記最も多い元素はAlである。なお、Ceの原子番号は58である。

[0065] 原子番号13の元素は、Alである。原子番号30の元素は、Znである。原子番号33の元素は、Asである。原子番号72の元素は、Hfである。ここでは、TXRF法のX線源として、W（タングステン）ビームを使用することを想定している。Wビームを使用する場合、原子番号31のGaと、原子番号32のGeは検出困難である。

[0066] 最も多い元素を除く残り全ての元素の面密度の合計が1.0%以下であれば、振動面31aに付着するパーティクルPの数が少ない。よって、洗浄ヘッド30の振動面31aから脱離するパーティクルPの数を低減でき、超音波洗浄によって基板Wに付着するパーティクルPの数を低減できる。

[0067] 最も多い元素を除く残り全ての元素の面密度の合計は、基板Wに付着するパーティクルPの数を低減する観点から、好ましくは0.5%以下である。最も多い元素を除く残り全ての元素の面密度の合計は、0.0%以上であればよいが、生産性の観点から、好ましくは0.1%以上である。

[0068] 次に、図8を参照して、図11に示すEUVL用マスクブランク200の製造方法について説明する。EUVL用マスクブランク200の製造方法は、ステップS101～S107を有する。例えば図9及び図10に示す基板210が予め準備される。ステップS101～S104は、基板の製造方法に含まれる。

- [0069] 基板210は、第1主面211と、第1主面211とは反対向きの第2主面212とを含む。第1主面211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主面212は、第1主面211とは反対向きである。第2主面212も、第1主面211と同様に、矩形状である。
- [0070] また、基板210は、4つの端面213と、4つの第1面取面214と、4つの第2面取面215とを含む。端面213は、第1主面211及び第2主面212に対して垂直である。第1面取面214は、第1主面211と端面213の境界に形成される。第2面取面215は、第2主面212と端面213の境界に形成される。第1面取面214及び第2面取面215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。
- [0071] 基板210は、例えばガラス基板である。基板210のガラスは、 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、 SiO_2 を80質量%～95質量%、 TiO_2 を4質量%～17質量%含んでよい。 TiO_2 含有量が4質量%～17質量%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 以外の第三成分又は不純物を含んでもよい。
- [0072] 平面視にて基板210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。
- [0073] 基板210は、第1主面211に中央領域211Aと周縁領域211Bとを有する。中央領域211Aは、その中央領域211Aを取り囲む矩形枠状の周縁領域211Bを除く、正方形の領域であり、ステップS101～S104によって所望の平坦度に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、例えば縦142mm、横142mmのサイズを有する。中央領域211Aの4つの辺は、4つの端面213に平行である。中央領域211Aの中心は、第1主面211の中心に一致する。

- [0074] なお、図示しないが、基板210の第2主面212も、第1主面211と同様に、中央領域と、周縁領域とを有する。第2主面212の中央領域は、第1主面211の中央領域と同様に、正方形の領域であって、図8のステップS101～S104によって所望の平坦度に加工作られる領域であり、品質保証領域である。品質保証領域は、例えば縦142mm、横142mmのサイズを有する。
- [0075] ステップS101は、基板210の第1主面211及び第2主面212を研磨することを含む。第1主面211及び第2主面212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S101では、研磨パッドと基板210の間に研磨スラリーを供給しながら、基板210を研磨する。
- [0076] 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、又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、例えば水又は有機溶剤である。第1主面211及び第2主面212は、異なる材質又は粒度の研磨剤で、複数回研磨されてもよい。
- [0077] なお、ステップS101で用いられる研磨剤は、酸化セリウム粒子には限定されず、例えば、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、又は炭化珪素粒子などであってもよい。
- [0078] ステップS102は、基板210の第1主面211及び第2主面212の表面形状を測定することを含む。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主面211の中央領域211A、及び第2主面212の中央領域の表面形状を測定する。
- [0079] ステップS103は、ステップS102の測定結果を参照し、平坦度を向上すべく、基板210の第1主面211及び第2主面212を局所加工することを含む。第1主面211と第2主面212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。

- [0080] 局所加工には、例えば、GCIB (Gas Cluster Ion Beam) 法、PCVM (Plasma Chemical Vaporization Machining) 法、磁性流体による研磨法、及び回転研磨工具による研磨から選ばれる少なくとも1つが用いられる。
- [0081] ステップS104は、基板210の第1主面211及び第2主面212の仕上げ研磨を行うことを含む。第1主面211及び第2主面212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S104では、研磨パッドと基板210の間に研磨スラリーを供給しながら、基板210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。
- [0082] ステップS105は、基板210の第2主面212の中央領域に、図11に示す導電膜240を形成することを含む。導電膜240は、EUVL用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240は、例えば窒化クロム (CrN) などで形成される。導電膜240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。
- [0083] ステップS106は、基板210の第1主面211の中央領域211Aに、図11に示す多層反射膜220を形成することを含む。多層反射膜220は、EUVを反射する。多層反射膜220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シリコン (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220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。
- [0084] ステップS107は、ステップS106で形成された多層反射膜220の上に、図11に示す吸収膜230を形成することを含む。吸収膜230は、EUVを吸収する。吸収膜230は、位相シフト膜であってもよく、EUVの位相をシフトさせてもよい。吸収膜230は、例えばタンタル (Ta)、クロム (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 230 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。

[0085] なお、ステップ S106～S107 は、本実施形態ではステップ S105 の後に実施されるが、ステップ S105 の前に実施されてもよい。

[0086] 上記ステップ S101～S107 により、図 11 に示す EUVL 用マスクブランク 200 が得られる。EUVL 用マスクブランク 200 は、導電膜 240 と、基板 210 と、多層反射膜 220 と、吸収膜 230 とをこの順番で有する。なお、EUVL 用マスクブランク 200 は、導電膜 240 と、基板 210 と、多層反射膜 220 と、吸収膜 230 とに加えて、別の膜を含んでもよい。

[0087] 例えば、EUVL 用マスクブランク 200 は、更に、低反射膜を含んでもよい。低反射膜は、吸収膜 230 上に形成される。その後、低反射膜と吸収膜 230 の両方に、開口パターン 231 が形成される。低反射膜は、開口パターン 231 の検査に用いられ、検査光に対して吸収膜 230 よりも低反射特性を有する。低反射膜は、例えば TaN または 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。

[0088] また、EUVL 用マスクブランク 200 は、更に、保護膜を含んでもよい。保護膜は、多層反射膜 220 と吸収膜 230 との間に形成される。保護膜は、吸収膜 230 に開口パターン 231 を形成すべく吸収膜 230 をエッチングする際に、多層反射膜 220 がエッチングされないように、多層反射膜 220 を保護する。保護膜は、例えば Ru、Si、または TiO₂ など形成される。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。

[0089] 図 12 に示すように、EUVL 用マスク 201 は、EUVL 用マスクブランク 200 の吸収膜 230 に開口パターン 231 を形成することで得られる。開口パターン 231 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 231 の形成に用いられるレジスト膜が、EUVL 用マスクブランク 200 に含まれてもよい。

[0090] ところで、EUVL用マスクブランク200の製造工程の途中で、基板210または基板210の上に形成された各種の機能膜を洗浄することがある。酸またはアルカリによる化学反応を利用する洗浄、物理作用を利用する洗浄、またはこれらの組み合わせの洗浄などが行われる。物理作用を利用する洗浄は、超音波洗浄、スクラブ洗浄、または二流体洗浄などである。二流体洗浄は、洗浄液とガスを混合しながら噴射する。

[0091] 超音波洗浄は、例えば図1に示す基板洗浄装置1を用いて行われる。超音波洗浄は、好ましくは、ステップS104とS105の間、ステップS105とS106の間、ステップS106とS107の間、ステップS107の後のうちの少なくとも1つで実施される。また、超音波洗浄は、図示しないが、低反射膜、ハードマスク膜または保護膜の前後で実施されてもよい。

実施例

[0092] 以下、実験データについて説明する。下記の例1が比較例であり、下記の例2～例4が実施例である。例1～例4の実験条件および評価結果を表1に示す。

[0093]

[表1]

		例1	例2	例3	例4
洗浄ヘッド	1	純水	純水	純水	純水
	2	-	HF	SPM	SPM
	3	-	純水	純水	純水
	4	-	-	HF	アルカリ洗剤
	5	-	-	純水	純水
	6	-	-	SC1	-
	7	-	-	純水	-
前処理					
Ceの面密度 [10 ¹⁰ atoms/cm ²]		380	16	0.8以下	1.2
Siを除く残り全ての 元素の面密度 [%]		3.2	-	0.1	0.4
ダミー洗浄時間 [hr]		30	3	16	-
基板のパターナル数 [個]		15.0	1.0	1.5	-

[0094] 例1～例4では、表1に記載の各種の洗浄液を表1に記載の番号の順番で洗浄ヘッドの振動板に対して供給することで洗浄ヘッドの前処理を実施した後、ダミー洗浄を実施し、その後、基板洗浄を行った。洗浄ヘッドの振動板の材質は、石英ガラスであった。振動板には、予め切削加工と機械研磨をこ

の順番で施した。機械研磨では、酸化セリウム粒子を用いて振動板を研磨した。

[0095] 表1において、「Ceの面密度」と「Siを除く残り全ての元素の面密度」は、洗浄ヘッドの前処理の後、ダミー洗浄の前に、TXRF法で測定した。TXRF法のX線源としてW（タングステン）ビームを使用し、原子番号13～30および33～72の元素の面密度を測定した。最も多い元素はSiであった。「Siを除く残り全ての元素の面密度」は、Siの面密度を100%としたときの、Siを除く残り全ての元素の面密度の合計である。各種元素の面密度をTXRF法で測定する測定装置の検出限界（検出下限）は、 $0.8 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ であった。

[0096] なお、TXRF法で洗浄ヘッドの振動面における各種元素の面密度を測定すると、洗浄ヘッドを破壊することになるので、洗浄ヘッドとは別に石英ガラス板を用意した。石英ガラス板は、洗浄ヘッドの振動板と同様に、予め切削加工と機械研磨をこの順番で施した。機械研磨では、酸化セリウム粒子を用いて石英ガラス板を研磨した。石英ガラス板に対して表1に記載の各種の洗浄液を表1に記載の番号の順番で供給した後、石英ガラス板の表面における各種元素の面密度をTXRF法で測定した。

[0097] 表1において、「ダミー洗浄時間」は、超音波洗浄によってダミー基板に付着するパーティクルの数が一定値に落ち着くまでの時間である。超音波洗浄によってダミー基板に付着するパーティクルの数は、超音波洗浄の前後にダミー基板上的パーティクル数を測定し、その差分を計算することで測定した。

[0098] 表1において、「基板のパーティクル数」は、ダミー洗浄後に、超音波洗浄によって基板に付着するパーティクルの数の平均値である。超音波洗浄によって基板に付着するパーティクルの数は、超音波洗浄の前後に基板上的パーティクル数を測定し、その差分を計算することで測定した。

[0099] パーティクル数は、Lasertec社のMAGICSシリーズで測定した。パーティクル数は、 SiO_2 粒子40nmサイズに換算した欠陥数である。

。

- [0100] 表1に示すように、例1では、洗浄ヘッドの前処理において第1薬液（酸化セリウムを溶解する薬液）も第2薬液（石英ガラスを溶解する薬液）も洗浄ヘッドの振動板に対して供給しなかったため、「ダミー洗浄時間」が長く、「基板のパーティクル数」も多かった。洗浄ヘッドと同じ前処理を施した石英ガラス板の表面は、「Ceの面密度」が $30 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ を超えており、「Siを除く残り全ての元素の面密度」が1.0%を超えていた。
- [0101] 一方、例2では、洗浄ヘッドの前処理において「HF」を洗浄ヘッドの振動板に対して供給したので、「ダミー洗浄時間」が短く、「基板のパーティクル数」も少なかった。「HF」は、第2薬液（石英ガラスを溶解する薬液）に相当する。洗浄ヘッドと同じ前処理を施した石英ガラス板の表面は、「Ceの面密度」が $30 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であった。
- [0102] 例3では、洗浄ヘッドの前処理において「SPM」と「HF」をこの順番で洗浄ヘッドの振動板に対して供給したので、「ダミー洗浄時間」が短く、「基板のパーティクル数」も少なかった。「SPM」が第1薬液（酸化セリウムを溶解する薬液）に相当し、「HF」が第2薬液（石英ガラスを溶解する薬液）に相当する。洗浄ヘッドと同じ前処理を施した石英ガラス板の表面は、「Ceの面密度」が $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であって、「Siを除く残り全ての元素の面密度」が1.0%以下であった。
- [0103] 例4では、洗浄ヘッドの前処理において「SPM」と「アルカリ洗剤」をこの順番で洗浄ヘッドの振動板に対して供給した。「SPM」が第1薬液（酸化セリウムを溶解する薬液）に相当し、「アルカリ洗剤」が第2薬液（石英ガラスを溶解する薬液）に相当する。洗浄ヘッドと同じ前処理を施した石英ガラス板の表面は、「Ceの面密度」が $10 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であって、「Siを除く残り全ての元素の面密度」が1.0%以下であった。
- [0104] 上記の実施形態に関し、下記の付記を開示する。

[付記 1]

基板の上面に間隔をおいて対向すると共に前記基板の上面に形成される液膜に接触する振動面を有する超音波洗浄ヘッドであって、

前記振動面は、全反射蛍光X線分析法で検出されるCe元素の面密度が $30 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下である、超音波洗浄ヘッド。

[付記 2]

前記振動面は、全反射蛍光X線分析法で検出されるCe元素の面密度が $10 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下である、付記 1 に記載の超音波洗浄ヘッド。

[付記 3]

前記振動面は、全反射蛍光X線分析法で検出されるCe元素の面密度が $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下である、付記 2 に記載の超音波洗浄ヘッド。

[付記 4]

前記振動面は、全反射蛍光X線分析法で検出される原子番号13～30および33～72の元素のうち、最も多い元素の面密度を100%とすると、最も多い元素を除く残り全ての元素の面密度の合計が1.0%以下である、付記 1～3のいずれか1つに記載の超音波洗浄ヘッド。

[付記 5]

前記最も多い元素がSiである、付記 4 に記載の超音波洗浄ヘッド。

[付記 6]

前記振動面の材質が SiO_2 である、付記 4 または 5 に記載の超音波洗浄ヘッド。

[付記 7]

超音波洗浄ヘッドの振動面に対して、酸化セリウムを溶解する第1薬液と前記振動面を溶解する第2薬液の少なくとも一方を供給することで、前記振動面の全反射蛍光X線分析法で検出されるCe元素の面密度を $30 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下にすることと、

前記振動面の全反射蛍光X線分析法で検出されるCe元素の面密度を30

$\times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下にした後で、互いに対向する前記超音波洗浄ヘッドの前記振動面と基板の上面の間に液膜を形成しながら、前記振動面から前記液膜に振動を付与することと、
を有する、基板洗浄方法。

[付記 8]

付記 1～6 のいずれか 1 つに記載の超音波洗浄ヘッドと、前記基板を水平に保持する保持部と、前記保持部で保持している前記基板の上面に前記液膜を形成するノズルと、を備える、基板洗浄装置。

[付記 9]

付記 8 に記載の基板洗浄装置を用いて基板を洗浄することを有する、基板の製造方法。

[付記 10]

付記 8 に記載の基板洗浄装置を用いてガラス基板または前記ガラス基板の上に形成された機能膜を洗浄することを有する、EUVL 用マスクブランクの製造方法。

[0105] 以上、本開示に係る超音波洗浄ヘッド、基板洗浄方法、基板洗浄装置、基板の製造方法、および EUVL 用マスクブランクの製造方法について説明したが、本開示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内において、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。

[0106] 本出願は、2022 年 3 月 3 日に日本国特許庁に出願した特願 2022-032933 号に基づく優先権を主張するものであり、特願 2022-032933 号の全内容を本出願に援用する。

符号の説明

[0107] 30 洗浄ヘッド（超音波洗浄ヘッド）

31a 振動面

W 基板

Wa 基板上面

F 液膜

請求の範囲

- [請求項1] 基板の上面に間隔をおいて対向すると共に前記基板の上面に形成される液膜に接触する振動面を有する超音波洗浄ヘッドであって、
前記振動面は、全反射蛍光X線分析法で検出されるCe元素の面密度が $30 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下である、超音波洗浄ヘッド。
- [請求項2] 前記振動面は、全反射蛍光X線分析法で検出されるCe元素の面密度が $10 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下である、請求項1に記載の超音波洗浄ヘッド。
- [請求項3] 前記振動面は、全反射蛍光X線分析法で検出されるCe元素の面密度が $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下である、請求項2に記載の超音波洗浄ヘッド。
- [請求項4] 前記振動面は、全反射蛍光X線分析法で検出される原子番号13～30および33～72の元素のうち、最も多い元素の面密度を100%とすると、最も多い元素を除く残り全ての元素の面密度の合計が1.0%以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の超音波洗浄ヘッド。
- [請求項5] 前記最も多い元素がSiである、請求項4に記載の超音波洗浄ヘッド。
- [請求項6] 前記振動面の材質が SiO_2 である、請求項4に記載の超音波洗浄ヘッド。
- [請求項7] 超音波洗浄ヘッドの振動面に対して、酸化セリウムを溶解する第1薬液と前記振動面を溶解する第2薬液の少なくとも一方を供給することで、前記振動面の全反射蛍光X線分析法で検出されるCe元素の面密度を $30 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下にすることと、
前記振動面の全反射蛍光X線分析法で検出されるCe元素の面密度を $30 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以下にした後で、互に対向する前記超音波洗浄ヘッドの前記振動面と基板の上面の間に液膜を形成し

ながら、前記振動面から前記液膜に振動を付与することと、
を有する、基板洗浄方法。

[請求項8] 請求項1～3のいずれか1項に記載の超音波洗浄ヘッドと、前記基板を水平に保持する保持部と、前記保持部で保持している前記基板の上面に前記液膜を形成するノズルと、を備える、基板洗浄装置。

[請求項9] 請求項8に記載の基板洗浄装置を用いて基板を洗浄することを有する、基板の製造方法。

[請求項10] 請求項8に記載の基板洗浄装置を用いてガラス基板または前記ガラス基板の上に形成された機能膜を洗浄することを有する、EUVL用マスクブランクの製造方法。