

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-166143

(P2018-166143A)

(43) 公開日 平成30年10月25日(2018.10.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/304 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 4 7 Z	2 H 1 9 5
GO 3 F 1/60 (2012.01)	GO 3 F 1/60	3 B 2 0 1
GO 3 F 1/82 (2012.01)	GO 3 F 1/82	4 G 0 5 9
GO 3 F 1/32 (2012.01)	GO 3 F 1/32	5 F 0 4 3
GO 3 F 1/24 (2012.01)	GO 3 F 1/24	5 F 1 5 7

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-62601 (P2017-62601)
 (22) 出願日 平成29年3月28日 (2017.3.28)

(71) 出願人 000113263
 HOYA株式会社
 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号
 (71) 出願人 513240733
 ホーヤ エレクトロニクス シンガポール
 プライベート リミテッド
 HOYA ELECTRONICS S I
 NGAPORE PTE. LTD.
 シンガポール共和国 528603 クレ
 セント インダストリアル タンピネス1
 0
 10 Tampines Industr
 ial Crescent Singap
 ore 528603

最終頁に続く

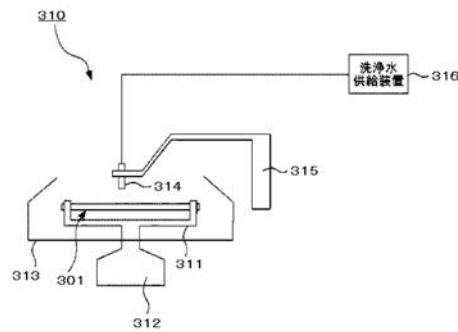
(54) 【発明の名称】 マスクブランク用基板の製造方法、マスクブランクの製造方法及び転写用マスクの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 凸欠陥を低減したマスクブランク用基板、マスクブランク及び転写用マスクを得る。具体的には、マスクブランク用基板の原料であるガラス基板の表面に付着した異物を起因とするエッチング段差の発生を低減したマスクブランク用基板の製造方法を得る。

【解決手段】 2つの主表面を有するガラス基板から製造されるマスクブランク用基板の製造方法であって、pHが9より大きく11未満であり、キレート剤を含有しない洗浄液を用いて前記ガラス基板の一方の主表面を洗浄する第1洗浄工程と、pHが11以上であり、キレート剤を含有するエッチング液で前記ガラス基板の前記一方の主表面を覆ってウェットエッチングを行う第2洗浄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である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

2つの主表面を有するガラス基板から製造されるマスクブランク用基板の製造方法であって、

pHが9より大きく11未満であり、キレート剤を含有しない洗浄液を用いて前記ガラス基板の一方の主表面を洗浄する第1洗浄工程と、

pHが11以上であり、キレート剤を含有するエッチング液で前記ガラス基板の前記一方の主表面を覆ってウェットエッチングを行う第2洗浄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】

前記第2洗浄工程で用いられる前記エッチング液は、常温よりも高い温度で前記ガラス基板の前記一方の主表面に供給される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】

前記第2洗浄工程で用いられる前記エッチング液は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及びテトラメチルアンモニウムから選ばれる1以上のアルカリ剤を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のマスクブランク用基板の製造方法。

【請求項 4】

前記第1洗浄工程で用いられる前記洗浄液は、界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のマスクブランク用基板の製造方法。

【請求項 5】

前記第1洗浄工程は、前記ガラス基板を回転させながら、洗浄ノズルから2.0MHz以上5.0MHz以下の周波数を有する超音波が印加された前記洗浄液を前記ガラス基板の前記一方の主表面に当たるように供給することを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のマスクブランク用基板の製造方法。

【請求項 6】

前記第2洗浄工程は、前記一方の主表面上のみに前記エッチング液を供給し、前記一方の主表面上の前記エッチング液を揺動させながらウェットエッチングを行うことを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載のマスクブランク用基板の製造方法。

【請求項 7】

請求項1から6のいずれかに記載のマスクブランク用基板の製造方法により得られるマスクブランク用基板の前記一方の主表面上に、転写パターンを形成するための薄膜を形成することを特徴とするマスクブランクの製造方法。

【請求項 8】

請求項7に記載のマスクブランクの製造方法により得られるマスクブランクの前記薄膜をパターンニングして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。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、マスクブランク用基板の製造方法、この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、及びこの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。特に、欠陥の少ない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に関する。

【背景技術】**【0002】**

マスクブランク用基板、マスクブランク及び転写用マスク上の欠陥が存在すると、転写用マスクを用いたウェハ露光時の転写欠陥が生じる。そのため、マスクブランク用基板、マスクブランク、及び転写用マスクに対して、近年、さらなる低欠陥化が求められている。

【0003】

10

20

30

40

50

マスクブランクは、ガラス基板の主表面にパターン形成用の薄膜をスパッタリング法等で形成する工程（薄膜形成工程）を行うことによって製造される。一般的に、その薄膜形成工程の前に、基板の主表面を洗浄する。この基板洗浄では、一般的に、基板の表面をエッチングする作用を有する洗浄液で洗浄する。

【0004】

特許文献1には、第1と第2の二つの主表面を有するマスクブランク用基板に対し、前記第1主表面にエッチング液を注液して前記第1主表面を前記エッチング液で覆ってウェットエッチングする工程（ウェットエッチング工程）を含むマスクブランク用基板の製造方法が記載されている。特許文献1には、ウェットエッチング工程に用いるエッチング液として、pHは10以上の強アルカリ性化合物の水溶液を用いることが記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2015-184523号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

一般に、マスクブランク用基板の主表面に付着する異物を除去する場合、スクラブ洗浄や超音波洗浄が行われる。スクラブ洗浄は、基板の主表面に洗浄液を掛けつつ洗浄ブラシを接触させることによって基板の主表面に付着する異物を除去する洗浄である。また、超音波洗浄は、超音波を印加させた洗浄液を基板の表面に当てることによって基板の主表面に付着する異物を除去する洗浄である。スクラブ洗浄の場合、基板の主表面から除去された異物が洗浄ブラシに付着しやすく、基板の主表面に再付着しやすいという問題がある。

20

【0007】

超音波洗浄の場合、超音波が印加された洗浄液の液流によって比較的大きな異物（例えば、直径100nm相当以上）は基板の主表面から洗い流すことが可能である。しかし、比較的小さい異物（例えば、100nm相当未満）は基板の主表面から洗い流すことが難しい。これは、液体と粘性の関係から、基板の主表面の近傍では液体の流速が大きく低下することに起因するものであるため、この問題を解決することは難しい。

【0008】

30

一方、マスクブランク用基板を製造する際に、特許文献1に開示されているようなウェットエッチング工程が実施されることがある。ウェットエッチング工程では、ガラス基板のようなマスクブランク用基板に対してエッチング作用を有する洗浄液を用い、マスクブランク用基板の表面をウェットエッチングすることにより、表面に付着している異物の除去を行う。このウェットエッチングによる洗浄の場合、基板の表層とともに異物を除去するため、上記の比較的小さい異物についても基板の主表面から除去することができる。

【0009】

このウェットエッチング工程では、エッチング作用を有する洗浄液によって異物を溶解させて除去することのほか、基板の表層を溶解させることによって表層ごと異物を除去することが行われる。ウェットエッチングは、等方性の傾向の大きいエッチングであるため、ウェットエッチングは異物の直下の基板の表層に回り込むように進行していく。そして、基板の主表面と異物の接触面積が徐々に小さくなっていくに伴って異物の付着力が小さくなっていき、やがて異物が洗浄液中に浮き上がり、基板の主表面から除去される。この作用によって、エッチング液に対して溶解性の低い成分の異物であっても除去することができる。

40

【0010】

しかし、洗浄液に対する溶解性の比較的高い成分の異物であっても、その異物のサイズが大きい場合、異物が溶解するまでの時間が掛かる。洗浄液に対する溶解性が低い成分であってもサイズが大きい異物の場合、異物の主表面に対する付着力が弱まってエッチング液中に浮き上がるまでの間の時間が大幅に長くなる。これらの場合、ウェットエッチング工

50

程中に、その異物がマスクとなり、基板の表面に異物を起因とするエッチング段差が生じることがある。このようなエッチング段差は、凸欠陥として、マスクブランク及び転写用マスクに対して悪影響を及ぼす可能性がある。

【0011】

そこで、本発明は、凸欠陥を低減したマスクブランク用基板、マスクブランク及び転写用マスクを得ることを目的とする。具体的には、本発明は、マスクブランク用基板の原料であるガラス基板の表面に付着した異物を起因とするエッチング段差の発生を低減したマスクブランク用基板の製造方法を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、マスクブランク用基板の製造工程において、マスクブランク用基板の表面の異物の除去のための洗浄（ウェットエッチング工程）を、異なる洗浄液を用いて複数回、特に2回行うことにより、多くの異物の除去ができ、異物を起因とするエッチング段差の発生を低減したマスクブランク用基板の製造方法を得ることができることを見出し本発明に至った。

【0013】

上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。すなわち、本発明は、下記の構成1～6であることを特徴とするマスクブランク用基板の製造方法、下記の構成7であることを特徴とするマスクブランクの製造方法、及び下記の構成8であることを特徴とする転写用マスクの製造方法である。

【0014】

（構成1）

本発明の構成1は、2つの主表面を有するガラス基板から製造されるマスクブランク用基板の製造方法であって、pHが9より大きく11未満であり、キレート剤を含有しない洗浄液を用いて前記ガラス基板の一方の主表面を洗浄する第1洗浄工程と、pHが11以上であり、キレート剤を含有するエッチング液で前記ガラス基板の前記一方の主表面を覆ってウェットエッチングを行う第2洗浄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である。

【0015】

本発明の構成1によれば、凸欠陥を低減したマスクブランク用基板を得ることができる。具体的には、本発明の構成1によれば、異物を起因とするエッチング段差の発生を低減したマスクブランク用基板の製造方法を得ることができる。

【0016】

（構成2）

本発明の構成2は、前記第2洗浄工程で用いられる前記エッチング液が、常温よりも高い温度で前記ガラス基板の前記一方の主表面に供給される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である。

【0017】

本発明のマスクブランク用基板の製造方法では、第2洗浄工程で用いられるエッチング液が、常温よりも高い温度でガラス基板の一方の主表面に供給されることにより、第2洗浄工程でのマスクブランク用基板のエッチングレートを高めることができる。それにより、マスクブランク用基板の表面の異物をより効果的に除去することができる。

【0018】

（構成3）

本発明の構成3は、前記第2洗浄工程で用いられる前記エッチング液が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及びテトラメチルアンモニウムから選ばれる1以上のアルカリ剤を含有することを特徴とする構成1又は2のマスクブランク用基板の製造方法である。

【0019】

本発明の構成3によれば、第2洗浄工程で用いられるエッチング液が、所定のアルカリ剤を含有することにより、第2洗浄工程のpHを所定の値にすることを容易にできる。ま

10

20

30

40

50

た、ガラス基板に対するエッチングレートを高めることができる。

【0020】

(構成4)

本発明の構成4は、前記第1洗浄工程で用いられる前記洗浄液が、界面活性剤を含有することを特徴とする構成1から3のいずれかのマスクブランク用基板の製造方法である。

【0021】

本発明の構成4によれば、第1洗浄工程で用いられる洗浄液が、界面活性剤を含有することにより、第1洗浄工程での異物の除去を、より確実に行うことができる。

【0022】

(構成5)

本発明の構成5は、前記第1洗浄工程が、前記ガラス基板を回転させながら、洗浄ノズルから2.0MHz以上5.0MHz以下の周波数を有する超音波が印加された前記洗浄液を前記ガラス基板の前記一方の主表面に当たるように供給することを特徴とする構成1から4のいずれかのマスクブランク用基板の製造方法である。

【0023】

本発明の構成5によれば、第1洗浄工程において、洗浄液に所定の周波数を有する超音波を印加することにより、第1洗浄工程での異物の除去を、より効果的に行うことができる。

【0024】

(構成6)

本発明の構成6は、前記第2洗浄工程が、前記一方の主表面上のみに前記エッチング液を供給し、前記一方の主表面上の前記エッチング液を揺動させながらウェットエッチングを行うことを特徴とする構成1から5のいずれかのマスクブランク用基板の製造方法である。

【0025】

本発明の構成6によれば、エッチング液を揺動させることにより、第2洗浄工程におけるマスクブランク用基板の表面の異物の除去を、さらに効果的に行うことができる。その結果、異物を起因とするエッチング段差の発生を、より効果的に防止することができる。

【0026】

(構成7)

本発明の構成7は、構成1から6のいずれかのマスクブランク用基板の製造方法により得られるマスクブランク用基板の前記一方の主表面上に、転写パターンを形成するための薄膜を形成することを特徴とするマスクブランクの製造方法である。

【0027】

本発明の構成7によれば、異物を起因とするエッチング段差(凸欠陥)の発生を低減したマスクブランクを得ることができる。

【0028】

(構成8)

本発明の構成8は、構成7に記載のマスクブランクの製造方法により得られるマスクブランクの前記薄膜をパターンニングして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である。

【0029】

本発明の構成8によれば、異物を起因とするエッチング段差(凸欠陥)の発生を低減した転写用マスクを得ることができる。

【発明の効果】

【0030】

本発明によれば、凸欠陥を低減したマスクブランク用基板、マスクブランク及び転写用マスクを提供することができる。具体的には、本発明によれば、マスクブランク用基板の原料であるガラス基板の表面に付着した異物を起因とするエッチング段差の発生を低減したマスクブランク用基板の製造方法を提供することができる。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明のマスクブランク用基板の製造方法の、第1洗浄工程において使用することのできる洗浄装置の一例を示す模式図である。

【図2】本発明のマスクブランク用基板の製造方法の、第2洗浄工程において使用することのできる洗浄装置（ウェットエッチング装置）の一例を示す平面模式図であり、（a）は上面模式図、（b）は下面模式図である。

【図3】本発明のマスクブランク用基板の製造方法の、第2洗浄工程において使用することのできる洗浄装置（ウェットエッチング装置）の一例を示す断面模式図である。

【図4】本発明のマスクブランク用基板の製造方法の第2洗浄工程の一例を示すフローチャートである。

【図5】pHを変化させた場合の SiO_2 等のゼータ電位を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら具体的に説明する。なお、以下の実施形態は、本発明を具体化する際の形態であって、本発明をその範囲内に限定するものではない。

【0033】

本発明の実施形態は、2つの主表面を有するガラス基板から製造されるマスクブランク用基板の製造方法である。マスクブランク用基板の製造方法は、第1洗浄工程と、第2洗浄工程とを含む。マスクブランク用基板の製造方法が、所定の第1洗浄工程及び第2洗浄工程を含むことにより、マスクブランク用基板において、異物を起因とするエッチング段差の発生を低減することができる。その結果、凸欠陥を低減したマスクブランク用基板を得ることができる。

【0034】

（マスクブランク用基板の材料）

マスクブランク用基板の製造に用いるガラス基板としては、使用する露光波長に対して透光性を有するものであれば特に制限されない。本発明では、合成石英ガラス基板、その他各種のガラス基板（例えば、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス等）を用いることができる。その中でも合成石英ガラス基板は、ArFエキシマレーザー（波長193nm）のような短波長の紫外線に対しても高い透過率を有しているため、高精細の転写パターン形成に用いられるバイナリマスクブランク用ガラス基板又は位相シフトマスクブランク用ガラス基板として好適である。

【0035】

また、マスクブランク用基板のために用いるガラス基板として、EUV（Extreme Ultra Violet）光を露光光とする反射型マスクに用いられる低熱膨張ガラスを用いることができる。反射型マスクに用いられる低熱膨張ガラスの例として、例えば、低熱膨張の特性を有する SiO_2 - TiO_2 系ガラス（二元系（ SiO_2 - TiO_2 ）及び、三元系（ SiO_2 - TiO_2 - SnO_2 等））、例えば、 SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O 系の結晶化ガラスなど、いわゆる多成分系のガラスを使用することができる。

【0036】

（研磨工程及び前洗浄工程）

マスクブランク用基板の製造工程においては、ガラス基板の研磨工程の後、ガラス基板の主表面に存在するパーティクル（例えばガラス基板表面に付着している研磨砥粒などの異物等）を排除するための前洗浄工程が実施される。

【0037】

なお、マスクブランク用基板（ガラス基板）は、二つの対向する主表面を有する。この二つの対向する主表面のことを、第1主表面（「表側主表面」ともいう。）及び第2主表面（「裏側主表面」ともいう。）という。第1主表面（表側主表面）には、転写パターンを形成するための薄膜が形成される。

10

20

30

40

50

【0038】

ガラス基板の研磨工程では、ガラス基板の主表面に研磨パッドを接触させ、ガラス基板の表面に研磨砥粒を含む研磨液を供給し、ガラス基板と研磨パッドとを相対的に移動させることにより、ガラス基板の主表面を研磨する。例えば、研磨パッドを貼着した研磨定盤にガラス基板を押し付け、研磨砥粒を含有した研磨液を供給しながら上記研磨定盤とガラス基板とを相対的に移動（つまり研磨パッドとガラス基板とを相対的に移動）させることにより、ガラス基板の主表面を研磨する。研磨砥粒としては、ガラス基板の良好な平滑性、平坦性が得られることから、少なくとも精密研磨工程の仕上げ研磨では、コロイダルシリカが好ましく用いられる。この研磨工程には例えば遊星歯車方式の両面研磨装置などを使用することができる。

10

【0039】

超精密研磨終了後、コロイダルシリカ砥粒を除去するための洗浄（前洗浄工程）を行う。具体的には、ガラス基板の主表面及び端面に対してブラシ洗浄を行った後、純水によるスピン洗浄を行う。なお、ブラシ洗浄に代えて、ガラス基板であるマスクブランク用基板をフッ化水素酸水溶液の液浴に浸漬して行うディップ洗浄、及び/又は界面活性剤を含む洗剤を用いた洗浄を行うことができる。

【0040】

前洗浄工程の後に、マスクブランク用基板の表面の異物の付着等の欠陥を検査するための検査工程を含むことができる。

【0041】

20

（第1洗浄工程）

本発明のマスクブランク用基板の製造方法は、第1洗浄工程を含む。第1洗浄工程は、pHが9より大きく11未満であり、キレート剤を含有しない洗浄液を用いてガラス基板の一方の主表面を洗浄することを含む。この第1洗浄工程では、ガラス基板の一方の主表面に付着している異物のうち、比較的サイズの大きな異物（例えば、直径100nm相当以上）を除去することを主な目的とする工程である。第1洗浄工程で用いられる洗浄液は、ガラス基板に対するエッチング作用が比較的小さい、あるいはガラス基板を実質的にエッチングしない液体が用いられる。一方の主表面は、第1主表面（表側主表面）であることが好ましい。以下、第1主表面を洗浄することを例に、説明する。

【0042】

30

マスクブランク用基板を製造するためのガラス基板として、合成石英など、 SiO_2 を含む材料を用いる場合には、洗浄液がアルカリ性であることにより、基板の洗浄液が接触する表面（第1主表面を含む各表面）のゼータ電位が負になる。また、pHの上昇に伴い、基板の洗浄液が接触する表面のゼータ電位の負の値が大きくなる傾向がある。図5に、例として、水溶液のpHを変化させた場合の SiO_2 、 Si 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 の各ゼータ電位を示す。図5から明らかであるが、いずれの材料の場合も、pHが大きくなるにしたがって、ゼータ電位がマイナスの方向に値が大きくなる傾向がある。一般的に、酸性からpH8程度までの領域では、材料によってゼータ電位は様々な値を示す。一方、pH9以上の領域では、材料に関わらず、ゼータ電位が負になる。例えば、シリカ微粒子は中性領域ではマイナスで、ガラス基板と同極性である。このため、異物が一旦ガラス基板上から脱離すれば、ガラス基板への再付着を起こしにくいと推定できる。これに対しアルミナ微粒子は、中性付近で正に帯電し、一旦脱離しても負に帯電したガラス基板に再付着しやすい。しかしながら、pHを9以上に高めると、アルミナのような正に帯電しやすい材質のゼータ電位も負となり、ガラス基板の表面に再付着しにくくなる。したがって、洗浄液が所定のpHのアルカリ性であることにより、ガラス基板の表面の負のゼータ電位のため、負に帯電した異物の粒子は、ガラス基板の表面からの反発力を受けることとなる。この結果、ガラス基板の表面への異物の付着を防止することができる。

40

【0043】

第1洗浄工程に用いる洗浄液は、pHが9より大きく11未満であり、アルカリ性である。そのため、上述のことから、ガラス基板の表面（第1主表面を含む各表面）及び異物

50

の両方のゼータ電位が負になる。すなわち、第1洗浄工程の洗浄液が所定のpHのアルカリ性であることにより、電気的な反発力により、ガラス基板の第1主表面から異物を除去することができる。さらに、除去された異物は、ガラス基板の第1主表面へ再付着することを防止することができる。したがって、第1洗浄工程では、比較的大きな寸法の異物を効果的にガラス基板から除去し、ガラス基板への再付着を防止することができるといえる。

【0044】

また、第1洗浄工程に用いる洗浄液は、キレート剤を含有しない。後述するように、洗浄液がアルカリ性であり、かつキレート剤を含有する場合には、洗浄液のガラス基板に対するウェットエッチングのエッチングレートが大きくなる。第1洗浄工程に用いる洗浄液は、かつキレート剤を含有しないので、第1洗浄工程に用いる洗浄液のガラス基板に対するウェットエッチングのエッチングレートは小さい。そのため、第1洗浄工程において、ガラス基板の第1主表面に付着した異物を起因とするエッチング段差が発生する可能性は、極めて低いといえる。

10

【0045】

第1洗浄工程に用いる洗浄液は、アルカリ剤を含むため、所定の範囲のpHを有する水溶液である。洗浄液に含まれるアルカリ剤は、洗浄液を所定のpHにすることができるものであれば、限定なく用いることができる。第1洗浄工程に用いる洗浄液に含まれるアルカリ剤は、アルカリ金属の水酸化物を挙げることができる。アルカリ金属の水酸化物としては、入手及び取扱いの容易性から例えば、水酸化ナトリウム(NaOH)及び水酸化カリウム(KOH)を好ましく用いることができる。また、TMAH(水酸化テトラメチルアンモニウム)のような有機アルカリ剤を用いることもできる。

20

【0046】

第1洗浄工程で用いられる洗浄液は、界面活性剤を含有することが好ましい。第1洗浄工程で用いられる洗浄液が、界面活性剤を含有することにより、洗浄液の表面張力が下がり、基板と異物の間に洗浄液の浸透を促進するため、第1洗浄工程での異物の除去を、より確実に行うことができる。

【0047】

第1洗浄工程の洗浄液に含まれることができる界面活性剤は、市販の界面活性剤を、限定なく用いることができる。より効果的に異物の除去を行う点から、第1洗浄工程で用いられる洗浄液に含まれる界面活性剤は、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤から選択することが好ましい。

30

【0048】

第1洗浄工程で用いられる洗浄液の温度は、5～35(20±15)であることが好ましく、22～30であることがより好ましい。なお、本明細書において、5～35(20±15)のことを、「常温」ともいう。

【0049】

本発明のマスクブランク用基板の製造方法は、第1洗浄工程は、ガラス基板を回転させながら、洗浄ノズルから2.0MHz以上5.0MHz以下の周波数を有する超音波が印加された洗浄液をガラス基板の一方の主表面に当たるように供給することが好ましい。第1洗浄工程において、洗浄液に所定の周波数を有する超音波を印加することにより、第1洗浄工程での異物の除去を、より効果的に行うことができる。

40

【0050】

ガラス基板を洗浄する洗浄液に対して超音波を印加する場合、ガラス基板内部に潜傷が発生することがある。洗浄液に印加する超音波の周波数を所定の範囲とすることにより、ガラス基板内部に潜傷が発生するのを抑制できる。具体的には、ガラス基板の第1主表面に向かって、周波数が2.0MHz以上の超音波が印加された洗浄液を当てて、ガラス基板の表面を洗浄することにより、ガラス基板内部(特に基板主表面の表層)に潜傷が発生することを抑制できる。また、2.5MHz以上の超音波が印加された洗浄液を適用するとより確実に潜傷の発生を抑制できるため好ましい。なお、基板内部に潜傷が発生したか

50

どうかは、例えばアルカリ薬液などで潜傷を顕在化させることによって確認することが可能である。

【0051】

また、超音波が印加された洗浄液を当ててガラス基板の第1主表面を洗浄する洗浄方式を適用していることにより、所定の周波数よりも高い超音波が印加された洗浄液であっても、基板主表面に存在するパーティクルを確実に排除することができる。本発明においては、洗浄液に印加する超音波の周波数の上限は、5.0MHz以下であることが望ましい。洗浄液に印加する超音波の周波数が5.0MHzよりも高いと、洗浄後の基板の第1主表面のパーティクル除去率、とりわけ粒径200nm以上の比較的大きなパーティクルの除去率が低下する恐れがある。なお、洗浄液に印加する超音波の周波数の上限を4.0MHz以下、好ましくは3.5MHz以下とすると比較的大きなパーティクルの除去率をより向上させることができるため望ましい。

10

【0052】

上述のことから、第1洗浄工程の際に、洗浄液に印加する超音波は、好ましくは2.5MHz以上4.0MHz以下、より好ましくは2.5MHz以上3.5MHz以下の周波数の超音波であることが望ましい。

【0053】

図1は、第1洗浄工程において使用することのできる洗浄装置の一例を示す構成図である。

【0054】

図1に示す洗浄装置310は、枚葉式洗浄装置であり、基板301を保持するスピンドル311と、アーム315の先端に備えられた超音波洗浄ノズル314とを有して構成されている。スピンドル311は、電動モータ312により回転可能に設けられている。また、超音波洗浄ノズル314は、洗浄液供給装置316から供給される洗浄液に超音波を印加させる。この超音波を印加された洗浄液を上方から基板301の第1主表面に直接当てて供給する。洗浄時には、基板301を所定の回転数で回転させながら、超音波洗浄ノズル314は、アーム315により基板301の中央から端面までの間で移動（スイング）するように構成されている。また、スピンドル311の周囲は洗浄カップ313にて覆われており、洗浄液の飛散を防止している。

20

【0055】

上記洗浄装置を用いる場合、超音波洗浄ノズル314をアーム315の回転により移動（スイング）する際に、アーム315の回転は、所定の角度の範囲、例えば±15度の角度の範囲での反復回転運動を行うことが好ましい。

30

【0056】

上記洗浄装置を用いる場合、洗浄時の基板の回転数や超音波洗浄ノズルの移動速度については、基板301の全体が均一に洗浄されるように、適宜設定されることが望ましい。また、基板301の第1主表面に当てる洗浄液の流量は、洗浄時の基板の回転数や超音波洗浄ノズルの移動速度によっても多少異なるが、概ね1.0～5.0リットル/分程度が好ましく、特に1.0～3.0リットル/分程度とすることが好適である。

【0057】

また、上記洗浄装置における超音波洗浄ノズル314の先端部の形状に関しては、例えば円形状のものでも、矩形状（スリット状など）のものでも任意に用いることができる。

40

【0058】

以上のように、第1洗浄工程において、ガラス基板の洗浄時に、超音波を印加した洗浄液を用いた洗浄方法を適用した場合でも、所定の範囲の周波数の超音波を印加した洗浄液を基板の第1主表面に当てて洗浄することにより、ガラス基板内部に潜傷が発生する恐れがなく、しかも基板の主表面に存在するパーティクルを確実に排除することができる。

【0059】

以上の説明では、第1洗浄工程において用いることのできる洗浄装置として、図1を用いて説明したが、これに限定されない。第1洗浄工程には、後述する第2洗浄工程におい

50

て用いることのできる図2及び図3に示すような洗浄装置を用いてもよい。

【0060】

(第2洗浄工程)

本発明のマスク blanks 用基板の製造方法は、第2洗浄工程を含む。第2洗浄工程は、pHが11以上であり、キレート剤を含有するエッチング液でガラス基板の一方の主表面を覆ってウェットエッチングを行うことを含む。この第2洗浄工程では、ガラス基板の一方の主表面に付着している異物のうち、微小なサイズの異物(例えば、直径100nm相当未満)を除去することを主な目的とする工程である。一方の主表面は、第1主表面(表側主表面)であることが好ましい。以下、第1主表面を洗浄することを例に、説明する。

【0061】

第1洗浄工程によって異物が除去された基板の第1主表面に対して、さらに、pHが11以上であり、かつキレート剤を含有する洗浄液でウェットエッチングする第2洗浄工程を行うことで、基板の第1主表面に付着する微小な異物をリフトオフすることができる。

【0062】

第2洗浄工程に用いる洗浄液は、アルカリ剤及びキレート剤を含む水溶液である。本発明者らは、pHが高く(11以上)かつキレート剤を含有する洗浄液を用いると、ガラス基板のエッチングレートが速くなることを見出した。このようなエッチングレートが大きい洗浄液を、上述の第1洗浄工程の洗浄液として用いると、比較的サイズの大きな異物がエッチングマスクとなって基板の第1主表面における面内のエッチング量に差が生じてしまい、表面に凸欠陥が新たに形成されてしまう可能性がある。そのため、第1洗浄工程では、キレート剤を含有しないアルカリ性の洗浄液を用い、比較的サイズの大きな異物を確実に除去する。一方、第1洗浄工程で異物を除去した後、第2洗浄工程として、キレート剤を含有するアルカリ性の洗浄液で洗浄することにより、第1洗浄工程では除去できなかった微小な異物を除去することができる。また、上述の第1洗浄工程により、比較的サイズの大きな異物を除去し、また第1洗浄工程の際の異物の再付着を防止することができるので、第2洗浄工程において、エッチングレートが大きい洗浄液(アルカリ剤及びキレート剤を含む水溶液)に用いた場合でも、ガラス基板の第1主表面に付着した異物を起因とするエッチング段差の発生を抑制することができる。

【0063】

第2洗浄工程に用いる洗浄液は、pHは11以上のアルカリ性化合物の水溶液である。アルカリ性化合物の水溶液としては、pHは12以上がより好ましく、特に好ましくは13以上である。上述のように、アルカリ性化合物の水溶液は、ガラス基板の表面(第1主表面を含む各表面)のゼータ電位を負にする。このため、同様の負のゼータ電位を有する異物は、ガラス基板の第1主表面と互いに反発するため、異物の再付着を防止することができる。このため、洗浄液が所定のpHを有することは、異物の除去能力に関して有利である。

【0064】

第2洗浄工程に用いる洗浄液は、アルカリ剤(アルカリ性化合物)を含むため、所定の範囲のpHを有する水溶液である。アルカリ性化合物の種類は無機アルカリ性化合物、有機アルカリ性化合物のいずれも使用することができる。なお、第2洗浄工程に用いる洗浄液は、上述のようにガラス基板に対するエッチングレートが高いため、第2洗浄工程に用いる洗浄液のことを「エッチング液」という場合がある。

【0065】

無機アルカリ性化合物として、例えば、アルカリ金属の水酸化物(KOH、NaOH、LiOH、RbOH、及びCsOH)が挙げられる。中でも、Naイオン(Na⁺)及びKイオン(K⁺)は、ガラス基板から遊離したケイ酸イオン(SiO₃²⁻等)と安定的に共存できる。そのため、これらイオンが解離した状態のKOH水溶液、及びNaOH水溶液は、エッチング反応を安定的に進めることができる点で好ましい。

【0066】

有機アルカリ性化合物の水溶液もエッチング液として使用することができる。有機アル

10

20

30

40

50

カリ性化合物の場合、エッチング液のpHは11以上であり、好ましくはpHが13~14である。

【0067】

有機アルカリ性化合物をエッチング液の溶質に使用する場合、4級アンモニウムヒドロキシドを用いることができる。具体的な例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(TEAH)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAH)、及びテトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAH)などが挙げられるが、入手の容易性から、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドが好ましく使用することができる。

【0068】

また、4級アンモニウムヒドロキシドの他の例として、アルコキシ基を有するものが挙げられる。具体的には、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリ(ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、テトラ(ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、及びベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド(BTMAH)などが挙げられる。

【0069】

なお、有機アルカリ性物質のうち、例えば3級アルキルアミンやアンモニアといった化合物のように弱い塩基性の場合、ガラスをエッチングする能力が乏しいため、ウェットエッチングのエッチング液のエッチャントとして単独で使用することは適当でない。また、アンモニアをエッチング液の成分として使用すると、アンモニアがガラス基板の表面に吸着し、その後の洗浄工程で用いる洗浄液の成分(例えば、硫酸イオン等)と反応してその生成物(例えば、硫酸アンモニウム)が析出し、ヘイズの要因になることがあるため、好ましくない。

【0070】

本発明のマスクブランク用基板の製造方法では、第2洗浄工程で用いられる洗浄液(エッチング液)は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及びテトラメチルアンモニウムから選ばれる1以上のアルカリ剤を含有することが、特に好ましい。第2洗浄工程で用いられるエッチング液が、所定のアルカリ剤を含有することにより、第2洗浄工程のpHを所定の値にすることを容易にできる。

【0071】

第2洗浄工程に用いる洗浄液(エッチング液)に含まれるキレート剤としては、公知のキレート剤を用いることができる。キレート剤としては、例えば、EDTA(エデト酸)及びHEDP(エチドロン酸)などから選択したものを好ましく用いることができる。キレート剤の添加量は、0.1wt%以上であることが好ましい。

【0072】

エッチング液の濃度は、エッチング反応に寄与するヒドロキシイオン(OH⁻)の濃度に依存するため、上記pHの範囲になるような濃度に調整すればよい。例えば、KOHやNaOHなどの強アルカリ性化合物で解離定数の大きいものを使用した場合には、0.01mol/L以上のアルカリ性濃度のものを使用するとよい。好ましくは、0.1mol/L以上、特に好ましくは1mol/L以上である。なお、NaOHやKOHなど、溶質の揮発性が乏しいエッチング液の場合、エッチング後のリンス時間等が長時間化する恐れがあるので、無機アルカリ成分の濃度の和が3mol/L以下に調整することが好ましい。無機アルカリ成分単独のエッチング液を使用した場合、pHが11以上であり、好ましいpHは13~14である。

【0073】

本発明のマスクブランク用基板の製造方法は、第2洗浄工程で用いられるエッチング液は、常温よりも高い温度でガラス基板の一方の主表面に供給されることが好ましい。本明細書において、上述のように、常温とは、20±15、すなわち5~35のことである。第2洗浄工程で用いられるエッチング液が、常温よりも高い温度でガラス基板の一方の主表面に供給されることにより、第2洗浄工程でのマスクブランク用基板のエッチング

10

20

30

40

50

レートを高めることができる。それにより、マスクブランク用基板の表面の異物をより効果的に除去することができる。

【0074】

ウェットエッチング液の供給温度は常温よりも高い温度であり、40 以上が好ましく、特に好ましくは60 以上である。なお、揮発性を有さない無機アルカリ性化合物を溶質とした場合には、エッチング液の温度が95 以下であることが好ましい。エッチング液の供給箇所から離れるにつれて溶媒である水の揮発によって溶質が濃縮してしまい、エッチング液の濃度分布が生じる恐れがある。好ましくは80 以下である。

【0075】

なお、ウェットエッチング液は、少なくとも1以上のエッチャントを有しており、当該エッチャントの沸点は上記したエッチング液の温度よりも高温であることが好ましい。エッチャントの沸点がエッチング液の供給温度よりも高いことで、温度上昇による溶解度の低下や溶質の揮発による濃度低下が生じないことから、エッチング液が安定化する点で好ましいものである。例えば、アルカリ金属の水酸化物等の無機強アルカリ成分をエッチャントとした場合、高沸点でかつ100 以下の環境下における揮発性（蒸気圧）が非常に低いことから、ウェットエッチング液を高温（上記のごとく基本的には95 以下）で使用しても溶質の揮散による濃度低下を起こしにくい。

10

【0076】

また、有機アルカリ性化合物をエッチャントとする場合、4級アンモニウムヒドロキシドのうち4つのメチル基が置換基であり、低分子量・低沸点であるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）の沸点は130 以上であり、典型的な4級アンモニウムヒドロキシドをエッチャントとしたウェットエッチング液を高温で使用しても揮散による濃度低下を起こしにくい。

20

【0077】

第2洗浄工程でのウェットエッチングの方法としては、エッチングする表面にエッチング液を供給して行うウェットエッチング方法、スピンエッチング方法及びスプレーエッチング方法が挙げられ、これらを単独又は複合して行うことができる。中でも、エッチングする面にエッチング液を供給して行うウェットエッチング、及びスピンエッチングが効果的であり、両者を組み合わせた方法が好ましい。スピンエッチング時のスピン回転によりマスクブランク用基板上をエッチング液で素早く湿潤することができ、湿潤した後、引き続き基板表面にエッチング液を供給してウェットエッチングを行うことができる。このようにすると、エッチング液との接触時間の相違によるエッチング進行度のばらつきを防止しつつ、クロスコンタミのリスクも回避することができる。さらに、基板の表面にエッチング液を供給してウェットエッチングを行うことにより、使用するエッチング液の液量を少量にすることもできる。

30

【0078】

また、基板の第1主表面の温度を均一にし、基板の第1主表面にエッチング液を適切に供給することによって基板の第1主表面のエッチング液の液膜が実質的に等しい厚みとなれば、エッチング反応を均一に進めることができる。なお、基板の第1主表面にエッチング液を供給してウェットエッチングを行う場合、エッチング液を被加工基板の第1主表面全面に静的に盛った状態を経てエッチングすることができる。

40

【0079】

第2洗浄工程において、ガラス基板の温度の面内分布をより均一にするために、例えば、特許文献1（特開2015-184523号公報）に記載のように、エッチング液を供給する主表面と対抗する主表面側に常温より高い温度に温度調整された純水などの液体を供給することができる。これにより、ガラス基板の温度の面内分布が抑制される。エッチング反応は、エッチング液とガラス基板の接触温度により反応速度が異なるが、ガラス基板温度の面内分布を抑制することで、エッチング反応の強弱を均一化することができる。

【0080】

第2洗浄工程において用いることのできる洗浄装置としては、特許文献1に示す図2及

50

び図3に示すような洗浄装置（エッチング装置）を用いることができるが、これに限定されない。第2洗浄工程には、上述の第1洗浄工程において説明した図1に示すような洗浄装置を用いてもよい。

【0081】

第2洗浄工程では、一方の主表面上のみにエッチング液を供給し、一方の主表面上のエッチング液を揺動させながらウェットエッチングを行うことが好ましい。本明細書において、「揺動」とは、所定の角度の範囲、例えば ± 30 度の角度の範囲（好ましくは、 ± 15 度の角度の範囲）での反復回転運動のことをいう。エッチング液を揺動させることにより、第2洗浄工程におけるマスク blanks 用基板の第1主表面の異物の除去を、さらに効果的に行うことができる。その結果、異物を起因とするエッチング段差の発生を、より効果的に防止することができる。

10

【0082】

第2洗浄工程では、第1洗浄工程の場合と同様に、エッチング液の供給ノズルから2.0MHz以上5.0MHz以下の周波数を有する超音波が印加されたエッチング液をガラス基板の一方の主表面に当たるように供給することができる。

【0083】

（リンス洗浄工程）

第2洗浄工程によるエッチングの後、マスク blanks 用基板上に残るエッチング液を除去するためのリンス洗浄工程が行われる。リンス洗浄工程は、エッチング液の除去が主たる目的なので、少なくとも純水洗浄を行えばよい。リンス洗浄工程での洗浄方法の例としてはスピン洗浄方法が挙げられる。好ましくは、超音波を印加した洗浄液（超音波洗浄液）や40～60程度の温水をマスク blanks 用基板上に供給することで、マスク blanks 用基板表面に吸着したアルカリ成分を効果的に除去することができる。また、スピン洗浄と超音波洗浄液又は前記の温水を組み合わせることで、特に効果的に行うことができる。なお、第2洗浄工程と第2洗浄後の洗浄（リンス洗浄工程）は、連続して複数回、例えば、3～5回、繰り返すことが好ましい。

20

【0084】

以上のようにして、マスク blanks 用基板を製造することができる。

【0085】

（マスク blanks の製造）

本発明は、上述のマスク blanks 用基板の製造方法により得られるマスク blanks 用基板の一方の主表面上に、転写パターンを形成するための薄膜を形成することを特徴とするマスク blanks の製造方法である。本発明によれば、異物を起因とするエッチング段差（凸欠陥）の発生を低減したマスク blanks を得ることができる。

30

【0086】

上記洗浄工程が終了したマスク blanks 用基板には、薄膜が形成され、バイナリマスク blanks に用いられる遮光膜、ハーフトーン型位相シフトマスク blanks の光半透過膜、又は、反射型マスクの多層反射膜、及びそれらに付加的な機能膜が、マスク blanks 用基板の種類、及び転写用マスクの用途に応じて形成される。

【0087】

（1）バイナリマスク blanks

バイナリマスク blanks は、上記ウェットエッチング工程まで処理した合成石英ガラス基板上に遮光膜を含む薄膜を形成して製造する。遮光膜（転写パターン用薄膜）は、クロム、タンタル、ルテニウム、タングステン、チタン、ハフニウム、モリブデン、ニッケル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、パラジウム、及びロジウム等から選択された遷移金属単体あるいはその化合物を含む材料で形成することができる。例えば、遮光膜は、クロム、又はクロムに酸素、窒素、炭素などの元素から選ばれる1種以上の元素を含有したクロム化合物で形成することができる。また、例えば、遮光膜は、タンタルに、酸素、窒素、及びホウ素などの元素から選ばれる1種以上の元素を含有したタンタル化合物で形成することができる。

40

50

【0088】

一方、遮光膜は、遷移金属及びケイ素を含有する材料で形成することができる。例えば、遮光膜は、遷移金属及びケイ素に、酸素及び窒素から選ばれる1種以上の元素を含有した遷移金属シリサイド化合物で形成することができる。遷移金属としては、モリブデン、タンタル、タングステン、チタン、ハフニウム、ニッケル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、及びクロム等が適用可能である。他方、遮光膜は、ケイ素を含有する材料で形成することができる。例えば、遮光膜は、ケイ素に、酸素及び窒素から選ばれる1種以上の元素を添加したケイ素化合物で形成することができる。

【0089】

かかるバイナリマスクブランクは、遮光膜を、遮光層と表面反射防止層の2層構造、又は、さらに遮光層とガラス基板との間に裏面反射防止層を加えた3層構造としたものなどがある。また、遮光膜の膜厚方向における組成が連続的又は段階的に異なる組成傾斜膜としてもよい。

【0090】

(2) 位相シフトマスクブランク

位相シフトマスクブランクは、上記ウェットエッチング工程まで処理した合成石英ガラス基板上に光半透過膜(転写パターン用薄膜)を有する形態のものであって、該光半透過膜をパターンングしてシフト部を設けるタイプであるハーフトーン型位相シフトマスクが作製される。

【0091】

かかる位相シフトマスクにおいては、光半透過膜を透過した光に基づき転写領域に形成される光半透過膜パターンによる被転写ガラス基板のパターン不良を防止するために、ガラス基板上に光半透過膜とその上の遮光膜(遮光帯)とを有する形態とするものが挙げられる。また、ハーフトーン型位相シフトマスクブランクの他に、ガラス基板をエッチング等により掘り込んでシフト部を設けるガラス基板掘り込みタイプであるレベンソン型位相シフトマスク用及びエンハンサー型位相シフトマスク用のマスクブランクが挙げられる。

【0092】

前記ハーフトーン型位相シフトマスクブランクの光半透過膜は、実質的に露光に寄与しない強度の光(例えば、露光波長に対して1%~30%、好ましくは1%~20%)を透過させるものであって、所定の位相差(例えば、150度~200度)を有するものである。この光半透過膜をパターンングした光半透過部と、光半透過膜が形成されていない実質的に露光に寄与する強度の光を透過させる光透過部とによって、光半透過部を透過して光の位相が光透過部を透過した光の位相に対して実質的に反転した関係になる。そのため、光半透過部と光透過部との境界部近傍を通過し回折現象によって、互いに相手の領域に回り込んだ光が互いに打ち消し合うようになる。この結果、境界部における光強度をほぼゼロとして境界部のコントラスト即ち解像度を向上させることができる。

【0093】

この光半透過膜としては、例えば、遷移金属及びケイ素を含む材料からなり、これらの遷移金属及びケイ素に、酸素、窒素及び炭素から選ばれる1種以上の元素を含有した材料が挙げられる。遷移金属には、モリブデン、タンタル、タングステン、チタン、ハフニウム、ニッケル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、及びクロム等が適用可能である。

【0094】

また、光半透過膜上に遮光膜を有する形態の場合、上記光半透過膜の材料が遷移金属及びケイ素を含むので、遮光膜の材料としては、光半透過膜に対してエッチング選択性を有する(エッチング耐性を有する)ことが好ましい。遮光膜は、特にクロムや、クロムに酸素、窒素、炭素などの元素を添加したクロム化合物で構成することが好ましい。

【0095】

レベンソン型位相シフトマスクは、バイナリ型マスクブランクと同様の構成のマスクブ

10

20

30

40

50

ランクから作製されるため、パターン形成用薄膜の構成については、バイナリ型マスクブランクの遮光膜と同様である。エンハンサー型位相シフトマスク用のマスクブランクの光半透過膜は、実質的に露光に寄与しない強度の光（例えば、露光波長に対して1%～30%）を透過させるものではあるが、透過する露光光に生じさせる位相差が小さい膜（例えば、位相差が30度以下。好ましくは0度。）である。この点において、エンハンサー型位相シフトマスク用のマスクブランクの光半透過膜は、ハーフトーン型位相シフトマスクブランクの光半透過膜とは異なる。この光半透過膜の材料は、ハーフトーン型位相シフトマスクブランクの光半透過膜と同様の元素を含むが、各元素の組成比や膜厚は、露光光に対して所定の透過率と所定の小さな位相差となるように調整される。

【0096】

また、レジスト膜の膜厚を薄膜化して微細パターンを形成するために、遮光膜上にエッチングマスク膜を有する構成としてもよい。このエッチングマスク膜は、遮光膜のエッチングに対してエッチング選択性を有する（エッチング耐性を有する）ことが好ましい。このとき、エッチングマスク膜に反射防止機能を持たせることにより、遮光膜上にエッチングマスク膜を残した状態でマスクブランクを作製してもよい。

【0097】

遮光膜が上記のクロム化合物で形成されている場合、エッチングマスク膜は、この遮光膜に対してエッチング選択性を有する材料であるケイ素に酸素、窒素、炭素などの元素を含有させたケイ素化合物からなる材料で構成することが好ましい。また、遮光膜が上記の遷移金属シリサイド化合物、タンタル化合物、又はケイ素化合物で形成されている場合、エッチングマスク膜は、これらの遮光膜に対してエッチング選択性を有する材料であるクロムや、クロムに酸素、窒素、炭素などの元素を含有させたクロム化合物からなる材料で構成することが好ましい。

【0098】

上記の半透過膜と遮光膜との積層構造である多階調マスクブランクである場合における、半透過膜の材料については、前記のハーフトーン型位相シフトマスクブランクの光半透過膜と同様の元素の他、クロム、タンタル、チタン、及びアルミニウムなどの金属単体若しくはそれらの合金、又はそれらの化合物を含む材料も含まれる。各元素の組成比及び膜厚は、露光光に対して所定の透過率となるように調整される。遮光膜の材料についても、前記のバイナリマスクブランクの遮光膜が適用可能である。また、遮光膜と半透過膜との積層構造で、所定の遮光性能（光学濃度）となるように、遮光膜材料の組成及び膜厚を調整することができる。

【0099】

また、上記各種薄膜において、ガラス基板と遮光膜との間、又は光半透過膜と遮光膜との間に、遮光膜や光半透過膜に対してエッチング耐性を有するエッチングストッパー膜を設けてもよい。エッチングストッパー膜は、エッチングストッパー膜をエッチングするときにエッチングマスク膜を同時に剥離することができる材料としてもよい。

【0100】

(3) 反射型マスクブランク

反射型マスクブランクの場合、マスクブランク用基板として上記ウェットエッチング工程まで終えた低熱膨張ガラス（例えば、SiO₂-TiO₂ガラス）が用いられる。反射型マスクの薄膜は、ガラス基板上に露光光を反射する多層反射膜が形成され、多層反射膜上に露光光を吸収する吸収体膜（転写パターン用薄膜）がパターン状に形成された構造を有する。

【0101】

多層反射膜は、高屈折率層と低屈折率層とを交互に積層して形成される。

【0102】

多層反射膜の例としては、Mo膜とSi膜を交互に40周期程度積層したMo/Si周期積層膜、Ru/Si周期多層膜、Mo/Be周期多層膜、Mo化合物/Si化合物周期多層膜、Si/Nb周期多層膜、Si/Mo/Ru周期多層膜、及びSi/Mo/Ru/

10

20

30

40

50

Mo周期多層膜、Si/Ru/Mo/Ru周期多層膜などがある。露光波長により、材質を適宜選択することができる。また、吸収体膜は、露光光である例えばEUV光を吸収する機能を有するもので、例えばタンタル(Ta)単体又はTaを主成分とする材料を好ましく用いることができる。

【0103】

(転写用マスクの製造)

本発明は、上述のマスクブランクの製造方法により得られるマスクブランクの薄膜をパターンニングして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である。本発明によれば、異物を起因とするエッチング段差(凸欠陥)の発生を低減した転写用マスクを得ることができる。

10

【0104】

本発明の転写用マスクの製造方法は、前記のマスクブランクの製造方法で製造されたマスクブランクの薄膜に転写パターンを形成する工程を備える。以下、マスクブランクから転写用マスクを製造する工程について説明する。なお、ここで使用するマスクブランクは、上記(2)のハーフトーン型位相シフトマスクブランクである。この位相シフトマスクブランクは、透光性基板上に、光半透過膜(転写パターン形成用の薄膜)と遮光膜とが順に積層した構造を備える。また、この転写用マスク(位相シフトマスク)の製造方法は一例であり、一部の手順を変えても製造することは可能である。

【0105】

まず、位相シフトマスクブランクの遮光膜上に、レジスト膜をスピン塗布法によって形成する。このレジスト膜には、電子線露光描画用の化学増幅型レジストが好ましく用いられる。次に、レジスト膜に対して、光半透過膜に形成すべき転写パターンを電子線で露光描画し、現像等の所定の処理を施し、転写パターンを有するレジストパターンを形成する。続いて、遮光膜に対してレジストパターンをマスクとしたドライエッチングを行い、遮光膜に光半透過膜に形成すべき転写パターンを形成する。ドライエッチング後、レジストパターンを除去する。次に、光半透過膜に対し、転写パターンを有する遮光膜をマスクとしたドライエッチングを行い、光半透過膜に転写パターンを形成する。続いて、レジスト膜を再度形成し、遮光膜に形成すべきパターン(遮光帯等のパターン)を電子線で露光描画し、現像等の所定の処理を施し、レジストパターンを形成する。遮光膜に対し、遮光帯等のパターンを有するレジストパターンをマスクとするドライエッチングを行い、遮光膜に遮光帯等のパターンを形成する。そして、所定の洗浄処理等を施し、転写用マスク(位相シフトマスク)が出来上がる。

20

30

【実施例】

【0106】

以下、実施例により、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。

【0107】

(実験1~6)

実験1~6として、所定の洗浄液(エッチング液)を用いてガラス基板をエッチングし、エッチングレートを測定した。

【0108】

40

(ガラス基板の準備及び研磨工程)

使用するガラス基板は、合成石英ガラス基板(大きさ152.4mm×152.4mm、厚さ6.35mm)である。この合成石英ガラス基板の端面を面取加工、及び研削加工し、さらに酸化セリウム砥粒を含む研磨液で粗研磨処理及び精密研磨を終えたガラス基板を両面研磨装置のキャリアにセットし、以下の条件で研磨加工(超精密研磨)を行った。

研磨パッド：軟質ポリシャ(スウェードタイプ)

研磨液：コロイダルシリカ砥粒(平均粒径100nm)+水

加工圧力：50~100g/cm²

加工時間：60分

超精密研磨終了後、コロイダルシリカ砥粒を除去し、ガラス基板の主表面及び端面に対

50

してブラシ洗浄を行った。

【0109】

(ガラス基板のエッチングレートの評価)

上述のようにして用意した合成石英ガラス基板に対して、実験1～6の洗浄液(エッチング液)でウェットエッチングを施した場合のエッチングレートを測定した。エッチングレートの測定は、ガラス基板の一部をマスクした状態で、ガラス基板を洗浄液に72時間浸漬し、洗浄後、エッチングにより生じた段差の大きさを測定することにより、行った。表1に、実験1～6のエッチング液の組成及びエッチングレートを示す。表1中、「TMAH」は水酸化テトラメチルアンモニウムであり、「EDTA」はエドト酸である。

【0110】

表1から明らかなように、pHが9より大きく11未満の範囲であり、キレート剤を含有しない実験1～3の洗浄液を用いた場合のエッチングレートは、0.02nm/時間以下であり、pHが11以上でキレート剤を含有する洗浄液の場合と比較すると、かなり小さいことが見て取れる。したがって、実験1～3の洗浄液を用いるならば、ガラス基板に対するエッチングレートを小さくすることができるので、異物を起因とするエッチング段差の発生せず異物を除去することができる。したがって、実験1～3の洗浄液は、第1洗浄工程に用いる洗浄液として適しているといえる。

【0111】

これに対して、表1から明らかなように、pHが11以上であり、キレート剤を含有する実験4～6の洗浄液の場合には、ガラス基板に対するエッチングレートが0.05nm/時間以上であり、比較的大きいことが見て取れる。したがって、第2洗浄工程に用いる洗浄液として実験4～6の洗浄液を用いるならば、ガラス基板に対するエッチングレートを大きくすることができるので、第1洗浄工程では除去できなかった微小な異物を除去することができる。したがって、実験4～6の洗浄液の洗浄液は、第2洗浄工程に用いる洗浄液として適しているといえる。

【0112】

【表1】

		実験1	実験2	実験3	実験4	実験5	実験6
洗浄液	アルカリ剤の種類	NaOH	KOH	TMAH	TMAH	NaOH	NaOH
	pH	10	10	10	11.2	14	14
	キレート剤	なし	なし	なし	EDTA	EDTA	EDTA
	キレート剤 配合量	なし	なし	なし	0.1wt%	0.1wt%	0.1wt%
	温度	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	60℃
エッチングレート(nm/時間)		0.018	0.019	0.018	0.068	0.27	2.49

【0113】

(実施例1)

実施例1として、上記実験3の条件で第1洗浄工程を行い、上記実験6の条件で第2洗浄工程を行い、マスクブランク用基板を製造した。

【0114】

ガラス基板は、上記実験1～6と同様の手順で10枚準備し、超精密研磨を行った。超精密研磨終了後、ガラス基板をフッ酸中に浸漬させてコロイダルシリカ砥粒を除去する洗浄を行った。次に、ガラス基板の主表面及び端面に対してスクラブ洗浄を、純水によるスピン洗浄、及びスピン乾燥を行った。スピン乾燥後、10枚のガラス基板の薄膜を形成する側の主表面(第1主表面)に対し、レーザー干渉コンフォーカル光学系による60nm

感度の欠陥検査装置（レーザーテック社製 M6640）を用いて、欠陥検査を行った。その結果、10枚のガラス基板における100nm相当以上のサイズの凸欠陥が平均49個検出され、100nm相当未満のサイズの凸欠陥が平均1269個検出された。

【0115】

次に、第1洗浄工程として、10枚のガラス基板の第1主表面に対し、図1に示す洗浄装置を用いて、実験3の洗浄液を用いて超音波洗浄を行った。具体的には、周波数が2.0MHzの超音波を印加した。また、超音波洗浄ノズルから基板の第1主表面に向かって流下する超音波が印加された洗浄液の流量は1.5リットル/分に調節した。なお、洗浄中の基板回転数、及び洗浄ノズルの移動速度は適宜設定した。

【0116】

以上の条件で5分間の基板洗浄を行った。第1洗浄工程後のガラス基板の第1主表面に対し上記欠陥検査装置（レーザーテック社製 M6640）を用いて、欠陥検査を行った。その結果、10枚のガラス基板における100nm相当以上のサイズの凸欠陥は検出されなかったが、100nm相当未満のサイズの凸欠陥が平均153個検出された。

【0117】

次に、上述の第1洗浄工程を実施した10枚のガラス基板の第1主表面に対して、第2洗浄工程を実施した。洗浄液（ウェットエッチング液）としては、上記実験6の洗浄液を使用した。エッチング液の供給は毎分1Lで行った。図2及び図3に、第2洗浄工程で用いた洗浄装置の模式図を示す。

【0118】

第2洗浄工程でのアルカリエッチングは、60℃に加熱したエッチング液をスピン回転しているガラス基板100の表側主表面101に供給するスピンエッチングと、エッチング液の供給を止めてガラス基板100の上に形成されたエッチング液の液膜によって行うウェットエッチングを連続して行った。

【0119】

図4に第2洗浄工程（リンス洗浄工程を含む）のフローを示す。まず、第1洗浄工程を行ったガラス基板100をウェットエッチング装置1の保持部材28で固定する（工程S1）。次いで、ガラス基板100の裏側主表面（第2主表面）102とステージ12の間隔が1mmになるように調整する（工程S2）。60℃の純水をステージ12の孔18から裏側主表面102に向けて供給し、図3に示すように、裏側主表面102とステージ12の間に温純水202の液膜流を形成する（工程S3）。同時にノズル37を回転機構36によってガラス基板100上に移動させるとともにガラス基板をスピン回転させる（工程S4）。しかる後、ノズル37から60℃の温純水をガラス基板の表側主表面（第1主表面）101に供給し、基板を十分に暖める（工程S5）。

【0120】

その後、ノズル34の先端がガラス基板の表側主表面101の中央に向くように回転機構と伸縮機構を使って位置調整を行う。この時、ノズル37及びアーム35が、ノズル34とアーム32と干渉（接触）しないように、適時ノズル37の位置調整を行う。そして、ターンテーブル（ステージ12）を回転（10rpm）し、ノズル37からの温純水を停止し、アルカリエッチング液をノズル34からガラス基板の表側主表面101に供給する（工程S6）。次に、ターンテーブルの回転速度を落として静止させてスピンエッチングを終了し（工程S7）、アルカリエッチング液の供給を停止する（工程S8）。

【0121】

その後、裏側主表面102への温純水供給を継続したまま、ガラス基板の表側主表面101にエッチング液の液膜が形成された状態でウェットエッチングを行った（工程S9）。次に、ガラス基板100の表側主表面101上に純水を供給して、表側主表面101上のエッチング液を温純水で置換するリンス洗浄工程を行った（工程S10）。この間、裏側主表面102側には継続して純水の液膜流形成を行った。温純水は、ノズル37とノズル42から表側主表面101に供給した。なお、洗浄に用いた温純水の温度は、当初60℃とし、アルカリエッチング液との完全置換がすむタイミングで40℃とした。ノズル4

10

20

30

40

50

2には超音波発振器が備えられており、ノズル42から供給される純水は超音波印加水である。超音波印加水を用いることで、表側主表面101よりリフトオフした異物や薬液成分を効率よく除去することができる。超音波印加水は、ノズル42からは1L/分でガラス基板100上に供給した。

【0122】

上記洗浄工程が終了したら、再び、基板のスピン回転を開始する工程(工程S4)に戻る(裏側主表面102への温純水供給は継続したままとなる)。この工程S4から工程S10を3回繰り返して行う。そして最後の回の洗浄工程が完了したら、ガラス基板100をスピン乾燥した。

【0123】

10枚のガラス基板に対して上記のように第2洗浄工程を行い、マスクブランク用基板を製造した。各マスクブランク用基板に対し、上記欠陥検査装置(レーザーテック社製M6640)で、欠陥検査を行った。10枚のガラス基板における100nm相当以上のサイズの凸欠陥は検出されず、100nm相当未満のサイズの凸欠陥も平均3個検出される程度に留まった。

【0124】

その結果、実施例1の方法で製作した10枚のガラス基板は、エッチング前後でエッチング処理を施した面のすべての領域で、高水準の異物除去を達成することができた。

【0125】

また、第1洗浄工程前のガラス基板の欠陥検査で100nm相当以上のサイズの凸欠陥が検出された各箇所に対し、欠陥検査装置の拡大画像表示機能で拡大画像を確認したところ、いずれのガラス基板の該当箇所にもガラス基板の主表面に付着した異物を起因とするエッチング段差の発生は認められなかった。

【0126】

(比較例1)

比較例1として、上記実験5の条件で第1洗浄工程を行い、上記実験6の条件で第2洗浄工程を行った以外は、実施例1と同様に、マスクブランク用基板を製造した。

【0127】

第1洗浄工程前の10枚のガラス基板の薄膜を形成する側の主表面(第1主表面)に上記欠陥検査装置(レーザーテック社製M6640)を用いて、欠陥検査を行った。その結果、この比較例1の10枚のガラス基板における100nm相当以上のサイズの凸欠陥が平均42個検出され、100nm相当未満のサイズの凸欠陥が平均1124個検出された。

【0128】

次に、この比較例1の10枚のガラス基板に対して上記第1洗浄工程を行った。第1洗浄工程後のガラス基板の第1主表面に対し、上記欠陥検査装置(レーザーテック社製M6640)を用いて、欠陥検査を行った。その結果、10枚のガラス基板における100nm相当以上のサイズの凸欠陥が平均8個検出され、100nm相当未満のサイズの凸欠陥が平均123個検出された。

【0129】

さらに、この比較例1の10枚のガラス基板に対して上記第2洗浄工程を行った。第2洗浄工程後のガラス基板の第1主表面に対し、上記欠陥検査装置(レーザーテック社製M6640)を用いて、欠陥検査を行った。その結果、10枚のガラス基板における100nm相当以上のサイズの凸欠陥が平均8個検出されたが、100nm相当未満のサイズの凸欠陥も平均2個検出される程度に留まった。

【0130】

その結果、比較例1の方法で製作した10枚のガラス基板は、100nm相当以上のサイズの凸欠陥が除去できていないことが判明した。この100nm相当以上のサイズの凸欠陥が検出された各箇所に対し、欠陥検査装置の拡大画像表示機能で拡大画像を確認したところ、いずれのガラス基板の該当箇所にもエッチング段差が認められた。

10

20

30

40

50

【0131】

(ハーフトーン型位相シフトマスクブランクの製造)

実施例1のマスクブランク用基板の製造方法で製造したマスクブランク用基板を用いてハーフトーン型位相シフトマスクブランクを製造した。

【0132】

上記マスクブランク用基板の第1主表面上に、まず窒化されたモリブデン及びシリコンからなる光半透過膜を成膜した。具体的には、モリブデン(Mo)とシリコン(Si)との混合ターゲット(Mo:Si=10mol%:90mol%)を用い、アルゴン(Ar)と窒素(N₂)とヘリウム(He)との混合ガス雰囲気(ガス流量比Ar:N₂:He=5:49:46)で、ガス圧0.3Pa、DC電源の電力を3.0kWとして、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、モリブデン、シリコン及び窒素からなるMoSiN膜を69nmの膜厚で形成した。次いで、上記MoSiN膜が形成されたガラス基板に対して、加熱炉を用いて、大気中で加熱温度を450、加熱時間を1時間として、加熱処理を行った。なお、このMoSiN膜は、ArFエキシマレーザー露光光において、透過率は6.16%、位相差が184.4度となっていた。

10

【0133】

上記光半透過膜の上に、以下の遮光膜を成膜した。具体的には、スパッタターゲットにクロム(Cr)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)と二酸化炭素(CO₂)と窒素(N₂)とヘリウム(He)との混合ガス雰囲気(ガス圧0.2Pa、ガス流量比Ar:CO₂:N₂:He=20:35:10:30)とし、DC電源の電力を1.7kWとし、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、膜厚30nmのCrOCN層を成膜した。続いて、アルゴン(Ar)と窒素(N₂)との混合ガス雰囲気(ガス圧0.1Pa、ガス流量比Ar:N₂=25:5)とし、DC電源の電力を1.7kWとし、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、膜厚4nmのCrN層を成膜した。最後に、アルゴン(Ar)と二酸化炭素(CO₂)と窒素(N₂)とヘリウム(He)との混合ガス雰囲気(ガス圧0.2Pa、ガス流量比Ar:CO₂:N₂:He=20:35:5:30)とし、DC電源の電力を1.7kWとし、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、膜厚14nmのCrOCN層を成膜し、合計膜厚48nmの3層積層構造のクロム系遮光膜を形成した。

20

【0134】

この遮光膜は、上記光半透過膜との積層構造で光学濃度(OD)がArFエキシマレーザー露光光の波長193nmにおいて3.0となるように調整されている。また、前記露光光の波長に対する遮光膜の表面反射率は20%であった。

30

【0135】

(ハーフトーン型位相シフトマスクの製造)

まず、上記マスクブランク上に、レジスト膜として、電子線描画用化学増幅型ポジレジスト膜(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製PRL009)を形成した。レジスト膜の形成は、スピンナー(回転塗布装置)を用いて、回転塗布した。上記レジスト膜を塗布後、所定の加熱乾燥処理を行った。レジスト膜の膜厚は150nmとした。

次に上記マスクブランク上に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。

40

【0136】

次に、上記レジストパターンをマスクとして、遮光膜のエッチングを行った。ドライエッチングガスとして、Cl₂とO₂の混合ガスを用いた。続いて、光半透過膜(MoSiN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。ドライエッチングガスとして、SF₆とHeの混合ガスを用いた。

【0137】

次に、残存するレジストパターンを剥離して、再び全面に上記と同じレジスト膜を形成し、マスクの外周部に遮光帯を形成するための描画を行い、描画後、レジスト膜を現像してレジストパターンを形成した。このレジストパターンをマスクとして、遮光帯領域以外

50

の遮光膜をエッチングにより除去した。

【0138】

次に、残存するレジストパターンを剥離して、位相シフトマスクを得た。

【0139】

実施例1のマスクブランク用基板を用いて、上述のようにして得られた位相シフトマスクは、45nmハーフピッチの微細パターンが良好なパターン精度で形成されていた。

【0140】

(バイナリ型マスクブランクの製造)

実施例のマスクブランク用基板の製造方法で得られたガラス基板を用いて、以下のようにバイナリ型マスクブランクを製造した。上記実施例のガラス基板の第1主表面上に、遮光膜として、MoSiN膜(遮光層)、MoSiN膜(表面反射防止層)をそれぞれ形成した。MoとSiとの混合ターゲット(Mo:Si=13at%:87at%)を用い、ArとN₂との混合ガス雰囲気、モリブデン、シリコン、窒素からなるMoSiN膜(膜組成比:Mo:9.9at%, Si:66.1at%, N:24.0at%)を47nmの膜厚で形成した。

【0141】

次いで、Mo:Si=13at%:87at%のターゲットを用い、ArとN₂との混合ガス雰囲気、モリブデン、シリコン、窒素からなるMoSiN膜を13nmの膜厚で形成した。遮光膜の合計膜厚は60nmとした。

【0142】

遮光膜(遮光層+表面反射防止層)の光学濃度(OD)はArFエキシマレーザー露光の波長193nmにおいて3.0であった。

【0143】

次に、上記MoSi系遮光膜の上に、以下のCr系エッチングマスク膜を成膜した。具体的には、スパッタターゲットにクロム(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、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)により、膜厚5nmのCrN膜(膜組成比:Cr:75.3at%, N:24.7at%)を成膜した。なお、遮光膜の各層とCr系エッチングマスク膜の元素分析は、ラザフォード後方散乱分析法を用いた。

【0144】

(転写用バイナリマスクの製造)

上記のバイナリ型マスクブランクを用いて、転写用バイナリマスクを製造した。

【0145】

まず、上記マスクブランク上に、レジスト膜として、電子線描画用化学増幅型ポジレジスト膜(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製PRL009)を形成した。レジスト膜の形成は、スピナー(回転塗布装置)を用いて、回転塗布した。上記レジスト膜を塗布後、所定の加熱乾燥処理を行った。レジスト膜の膜厚は100nmとした。

【0146】

次に上記マスクブランク上に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。

【0147】

次に、上記レジストパターンをマスクとして、エッチングマスク膜のエッチングを行った。ドライエッチングガスとして、Cl₂とO₂の混合ガスを用いた。続いて、エッチングマスク膜に形成されたパターンをマスクとして、上記MoSi系遮光膜(MoSiN/MoSiN)の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は、SF₆とHeの混合ガスを用いた。

【0148】

次に、残存するレジストパターンを剥離し、さらに上記エッチングマスク膜パターンをエッチングにより除去した。

【0149】

10

20

30

40

50

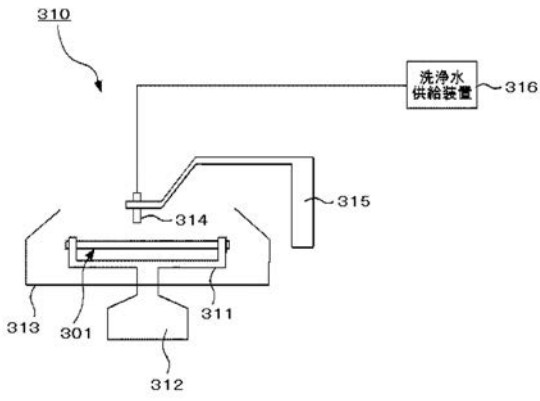
実施例 1 のマスクブランク用基板を用いて、上述のようにして得られた M o S i 系バイナリマスクは、32nm ハーフピッチの微細パターンが良好なパターン精度で形成されていた。

【符号の説明】

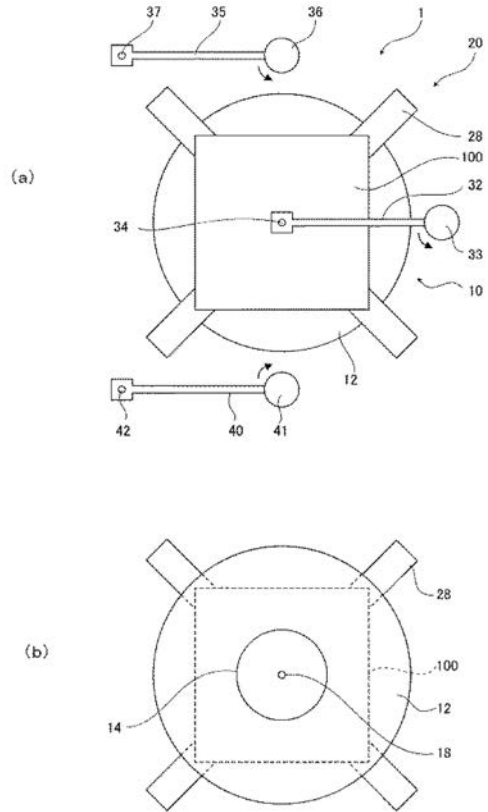
【0150】

1	ウェットエッチング装置	
10	流体形成手段	
12	ステージ	
14	柱部	
18	孔部	10
20	ガラス基板保持機構	
28	保持部材	
32	アーム	
33	回転機構	
34	ノズル	
35	アーム	
36	回転機構	
37	ノズル	
40	アーム	
41	回転機構	20
42	ノズル	
100	ガラス基板（マスクブランク用基板）	
101	ガラス基板の表側主表面（第1主表面）	
102	ガラス基板の裏側主表面（第2主表面）	
201	ウェットエッチング液	
202	温純水（常温より高い温度に調整された液体）	
301	基板	
310	洗浄装置	
311	スピンチャック	
312	電動モータ	30
313	洗浄カップ	
314	超音波洗浄ノズル	
315	アーム	
316	洗浄液供給装置	

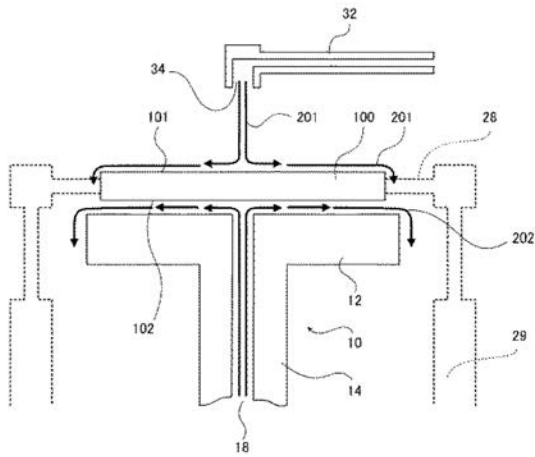
【図1】



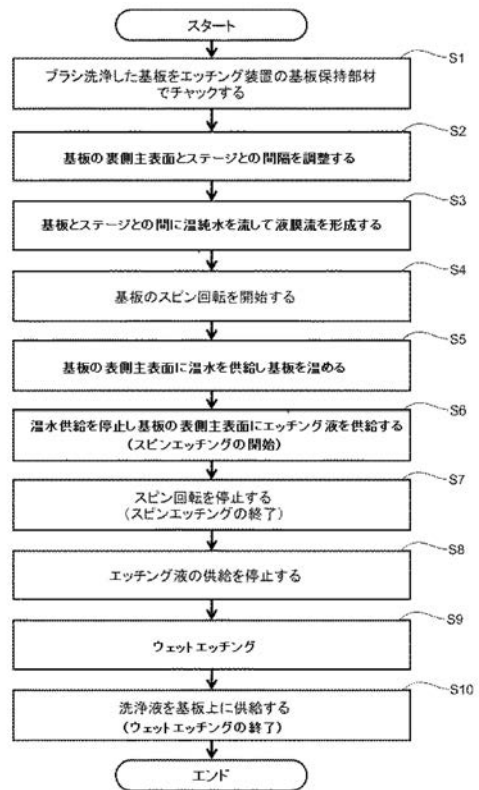
【図2】



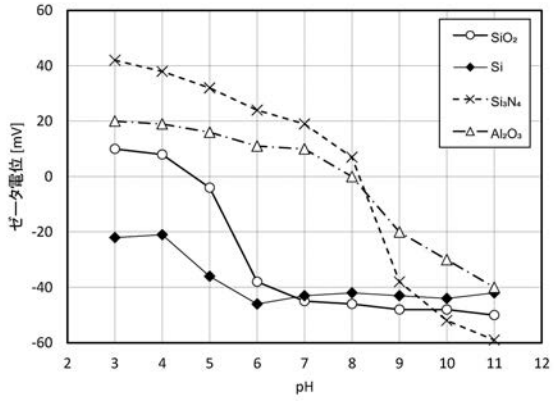
【図3】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
B 0 8 B	3/02	(2006.01)	H 0 1 L 21/304	6 4 3 D
C 0 3 C	15/00	(2006.01)	B 0 8 B 3/02	B
C 0 3 C	23/00	(2006.01)	C 0 3 C 15/00	B
H 0 1 L	21/306	(2006.01)	C 0 3 C 23/00	A
			H 0 1 L 21/306	R

(74)代理人 110001508

特許業務法人 津国

(72)発明者 雨宮 春香

シンガポール共和国 5 2 8 6 0 3 クレセント インダストリアル タンピネス 1 0 ホーヤ
エレクトロニクス シンガポール プライベート リミテッド内

(72)発明者 山田 剛之

東京都新宿区西新宿六丁目 1 0 番 1 号 H O Y A 株式会社内

Fターム(参考) 2H195 BA07 BA10 BB03 BB30 BC04 BC24 BC26 BC27 CA23

3B201 AA02 AB34 BB21 BB83 BB92

4G059 AA08 AB09 AC30 BB04 BB12

5F043 AA40 BB30 DD13 EE07 EE08 GG10

5F157 AA16 AA73 AB02 AB33 AB90 BB11 BB66 BB73 BC07 BD02

BD03 BE32