

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年9月7日(07.09.2023)



(10) 国際公開番号

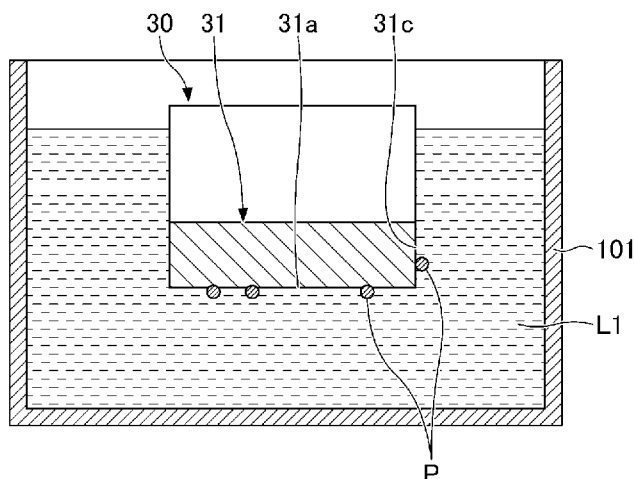
WO 2023/166961 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 21/304* (2006.01) *G03F 1/24* (2012.01)  
*B08B 3/12* (2006.01) *G03F 1/82* (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/004703
- (22) 国際出願日: 2023年2月13日(13.02.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2022-032933 2022年3月3日(03.03.2022) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];  
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮本 尚明 (MIYAMOTO, Naoaki);  
〒9630215 福島県郡山市待池台一丁目8番地 A G C エレクトロニクス株式会社内 Fukushima (JP). 吉宗 大介 (YOSHIMUNE, Daisuke); 〒9630215 福島県郡山市待池台一丁目8番地 A G C エレクトロニクス株式会社内 Fukushima (JP). 太田 圭輔 (OTA, Keisuke); 〒9630215 福島県郡山市待池台一丁目8番地 A G C エレクトロニクス株式会社内 Fukushima (JP). 池田 定達 (IKEDA, Sadatatsu); 〒9630215 福島県郡山市待池台一丁目8番地 A G C エレクトロニクス株式会社内 Fukushima (JP).
- (74) 代理人: 伊東 忠重, 外 (ITO, Tadashige et al.);  
〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1

(54) Title: ULTRASONIC CLEANING HEAD, SUBSTRATE CLEANING METHOD, SUBSTRATE CLEANING DEVICE, METHOD FOR MANUFACTURING SUBSTRATE, AND METHOD FOR MANUFACTURING MASK BLANK FOR EUVL

(54) 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

[図5]



(57) Abstract: This ultrasonic cleaning head has a vibration surface that faces the upper surface of a substrate with a gap therebetween, and contacts a liquid film formed on the upper surface of the substrate. The vibration surface has a surface density of Ce element of  $30 \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup> as detected by a total reflection X-ray fluorescence analysis.

(57) 要約: 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  $30 \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup> 以下である。

[続葉有]



WO 2023/166961 A1

番 1 号 丸の内 M Y P L A Z A (明治安  
田生命ビル) 1 6 階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,  
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,  
LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,  
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,  
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,  
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,  
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 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 Ultra-Violet：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2013-158664号公報  
特許文献2：日本国特開2001-87725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 $30 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 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 $30 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 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EUVL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10は、図9の基板の平面図である。
- [図11]図11は、EUVL用マスクブランクの一例を示す断面図である。
- [図12]図12は、EUVL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10と、ノズル20と、洗浄ヘッド30と、回転部40と、第1移動部50と、第2移動部60と、制御部90と、を備える。洗浄ヘッド30は、超音波洗浄ヘッドの一例である。
- [0014] 保持部10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、 $\theta$ 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0.1L/min~5.0L/min、好ましくは0.8L/min~1.6L/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0.1mm~5.0mm、好ましくは1.0mm~4.0mm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の内部に進入し、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の製造工程で使用され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( $\text{SiO}_2$ )である。なお、振動板31の材質は、サファイアガラス( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )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 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) と過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) の混合水溶液 (いわゆる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、超音波洗浄によつ

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 $10 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 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、 $0 \text{ atoms/cm}^2$ 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 $\text{SiO}_2$ 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 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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。
- [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TaONまたはTaOなどで形成される。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TiO<sub>2</sub>などで形成される。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
前処理	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	-
洗浄ヘッド	Ceの面密度 [ $10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> ]	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の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の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MAGICシリーズで測定した。パーティクル数は、 $\text{SiO}_2$ 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ため、「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ため、「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 $\text{SiO}_2$ 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



$\times 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>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疇内において、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 $\text{SiO}_2$ 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。

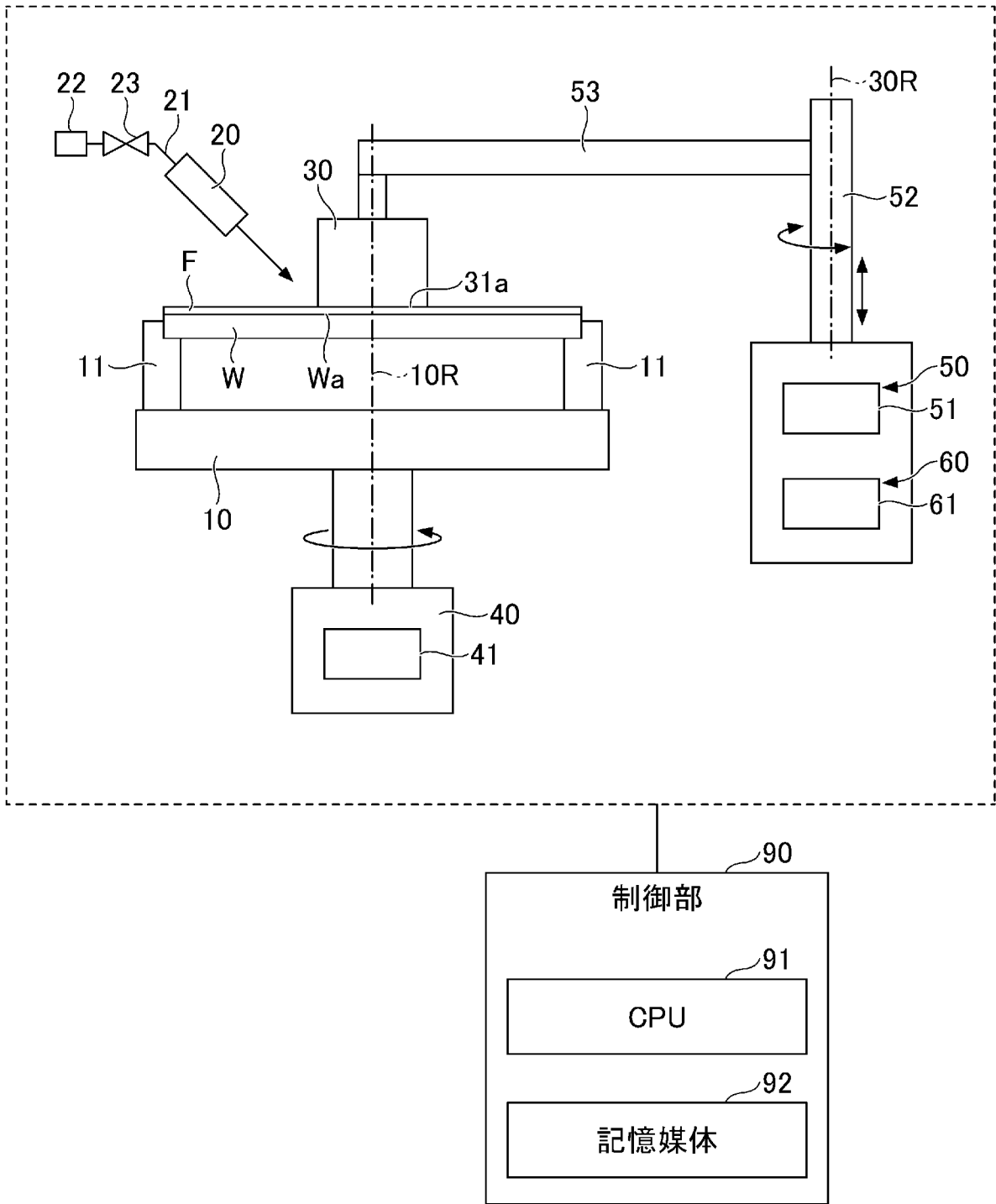
[請求項8] 請求項1～3のいずれか1項に記載の超音波洗浄ヘッドと、前記基板を水平に保持する保持部と、前記保持部で保持している前記基板の上面に前記液膜を形成するノズルと、を備える、基板洗浄装置。

[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。

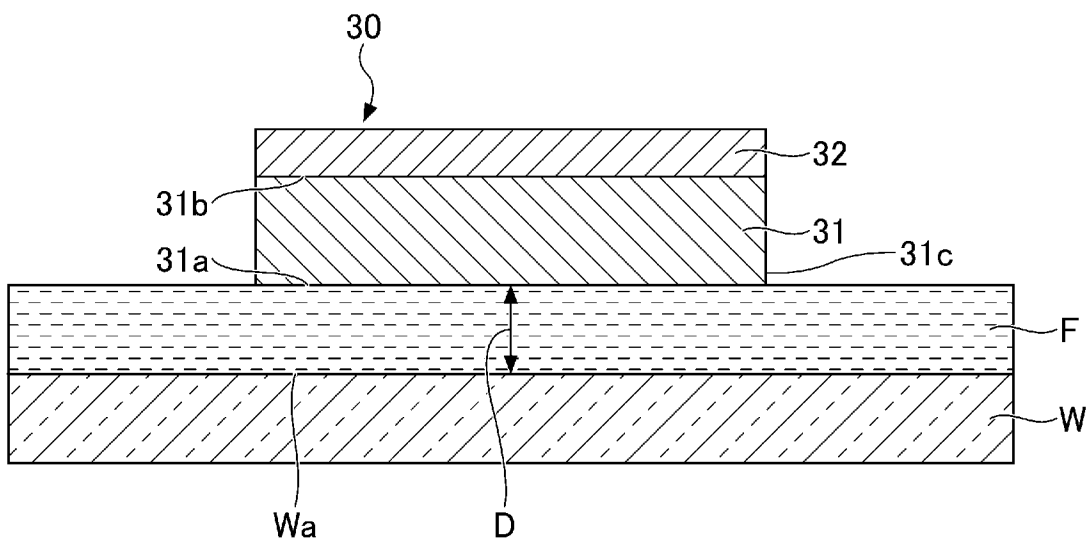
[請求項10] 請求項8に記載の基板洗浄装置を用いてガラス基板または前記ガラス基板の上に形成された機能膜を洗浄することを有する、EUVL用マスクブランクの製造方法。

[図1]

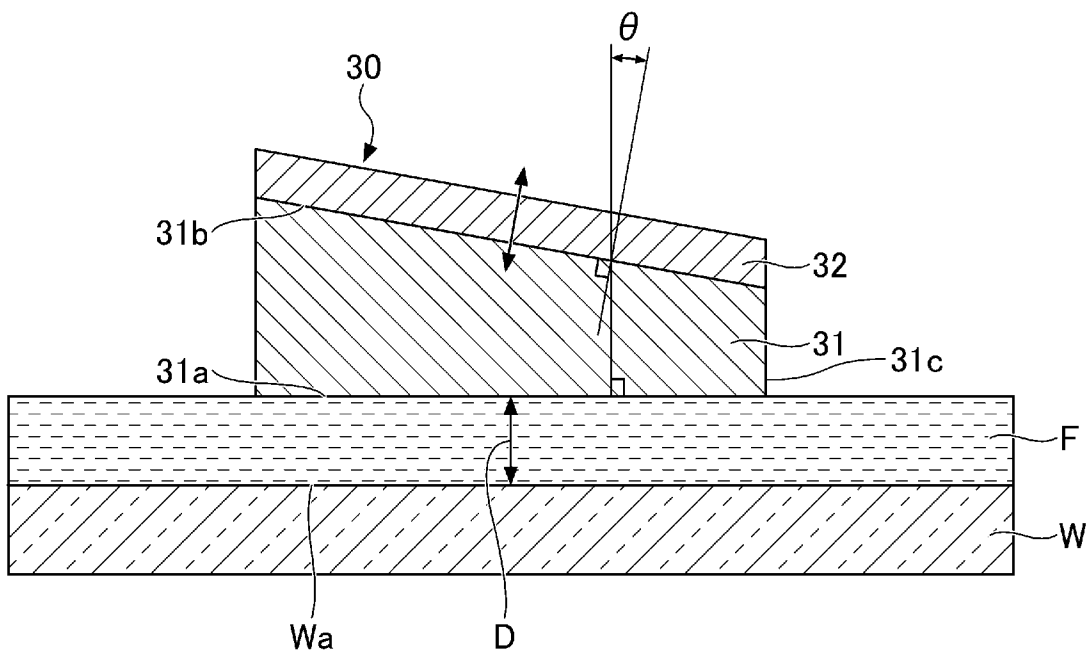
1



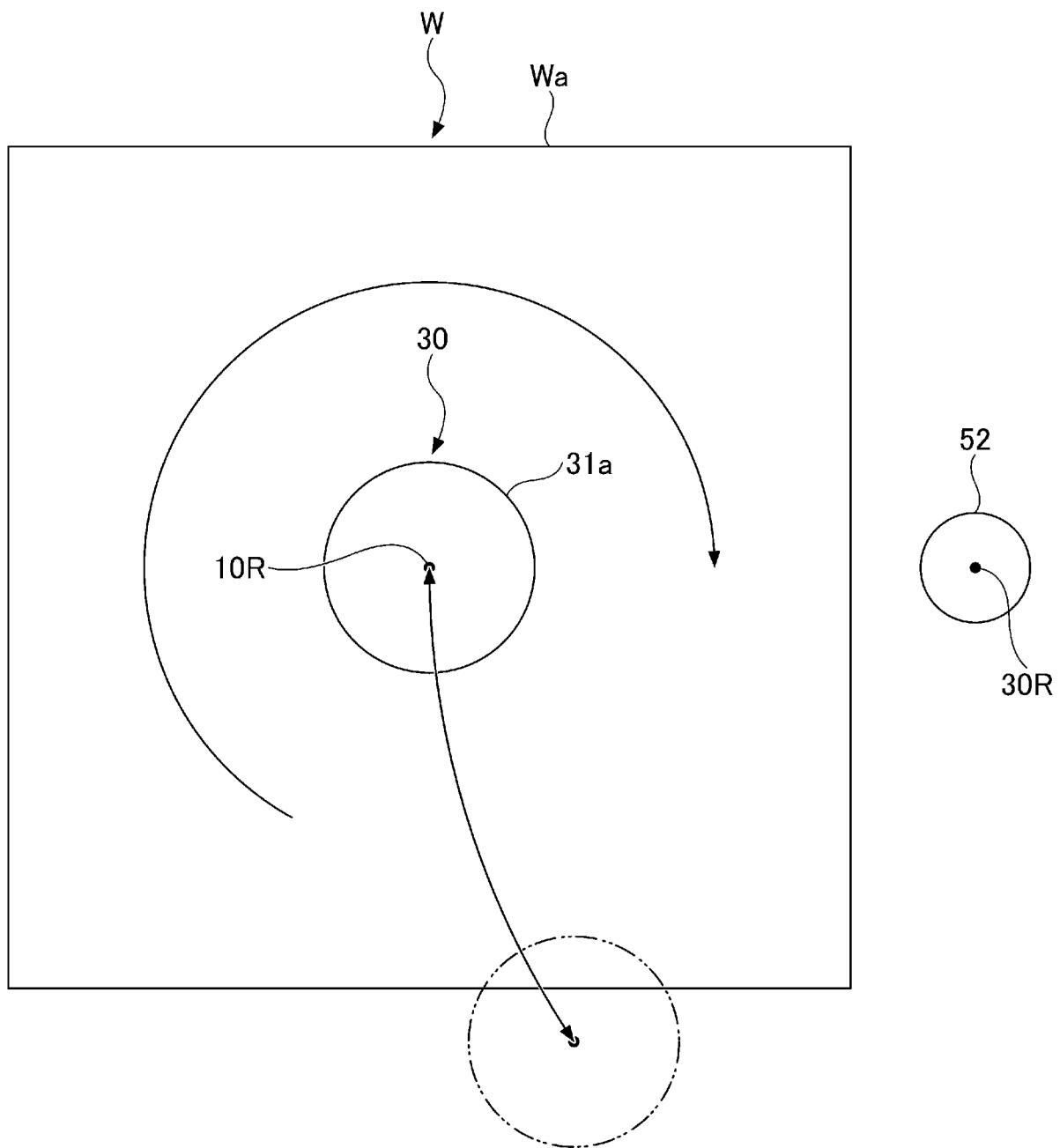
[図2]



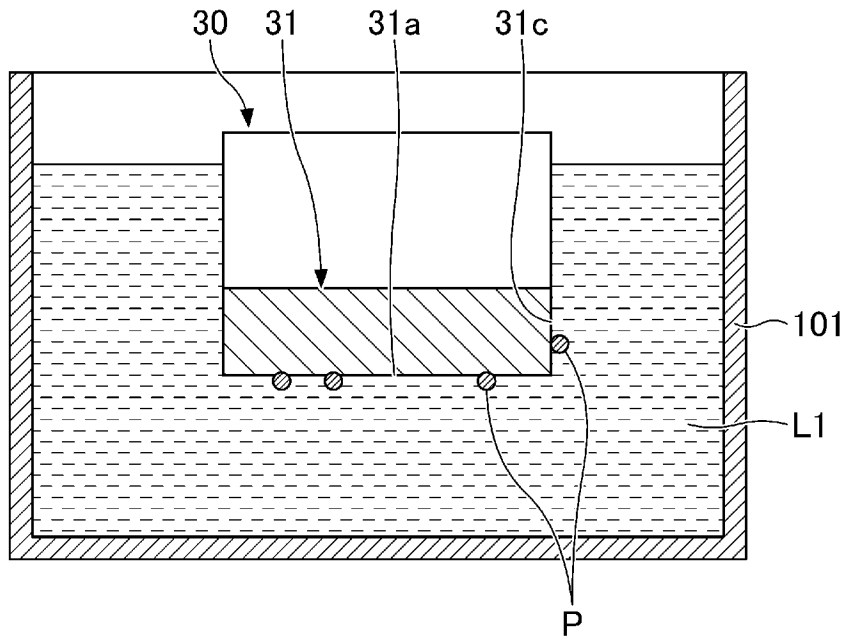
[図3]



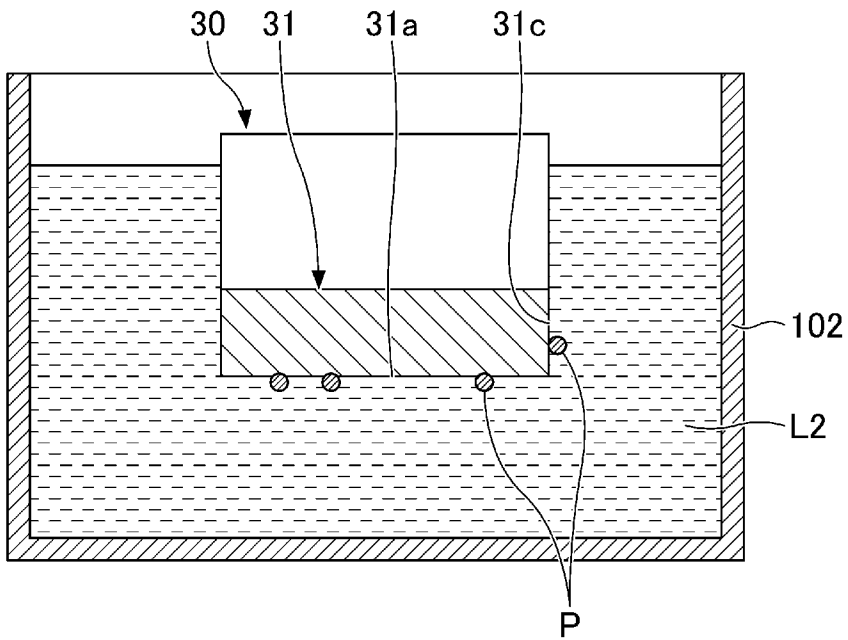
[図4]



[図5]

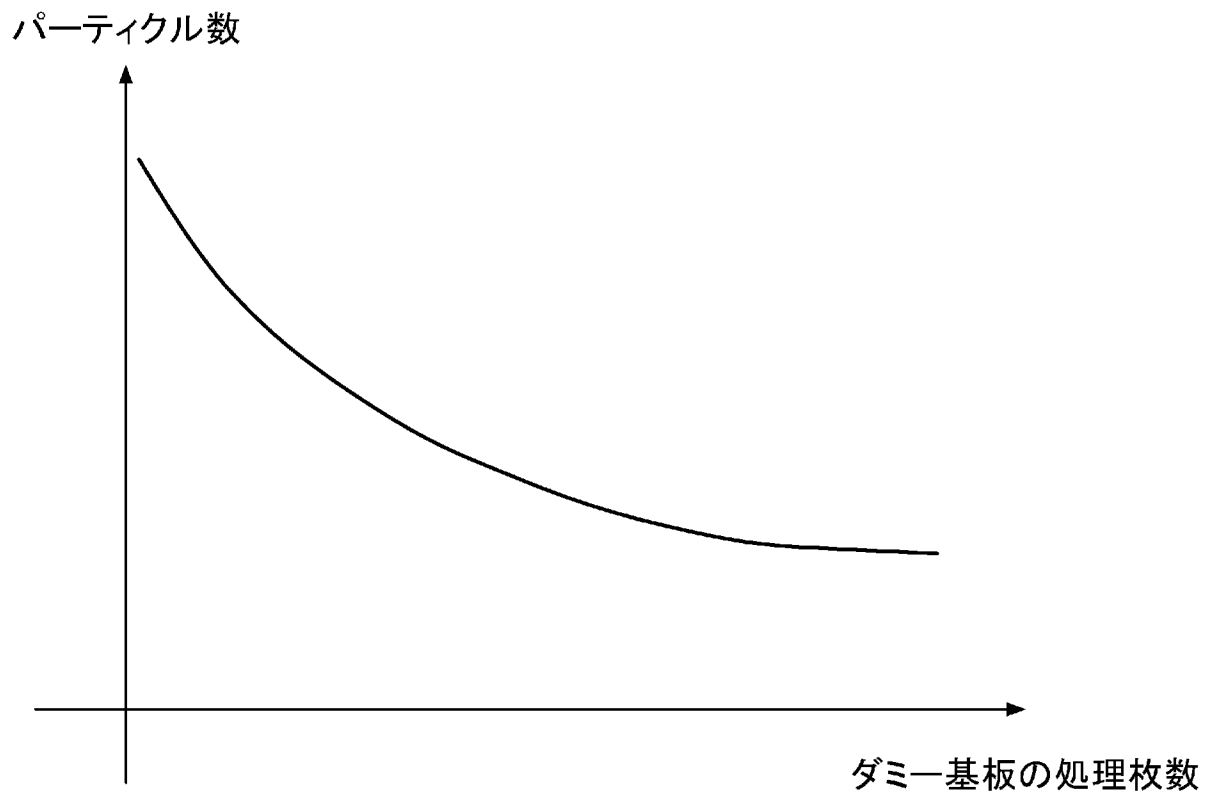


[図6]

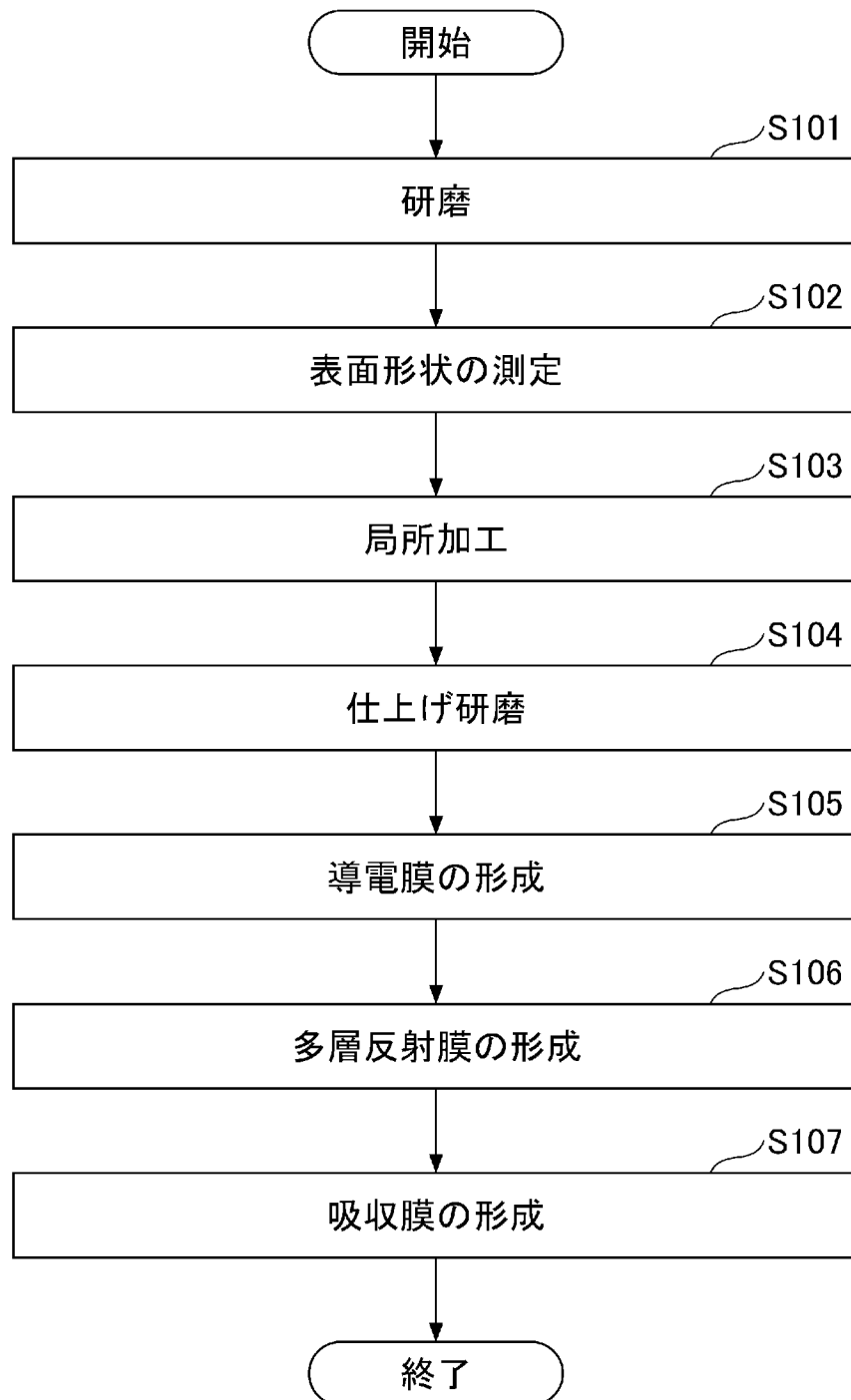




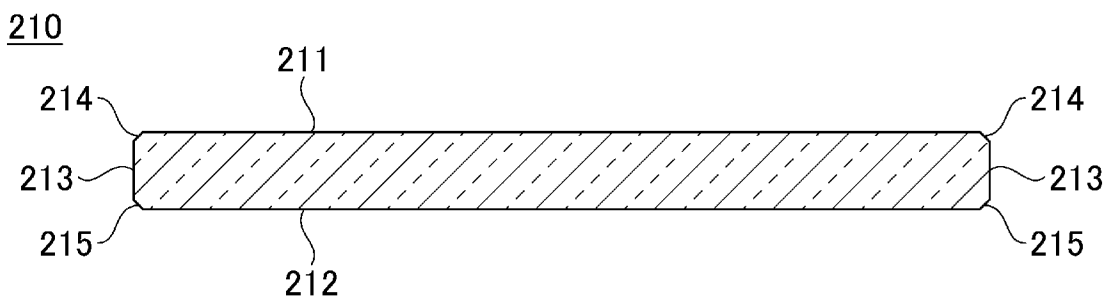
[図7]



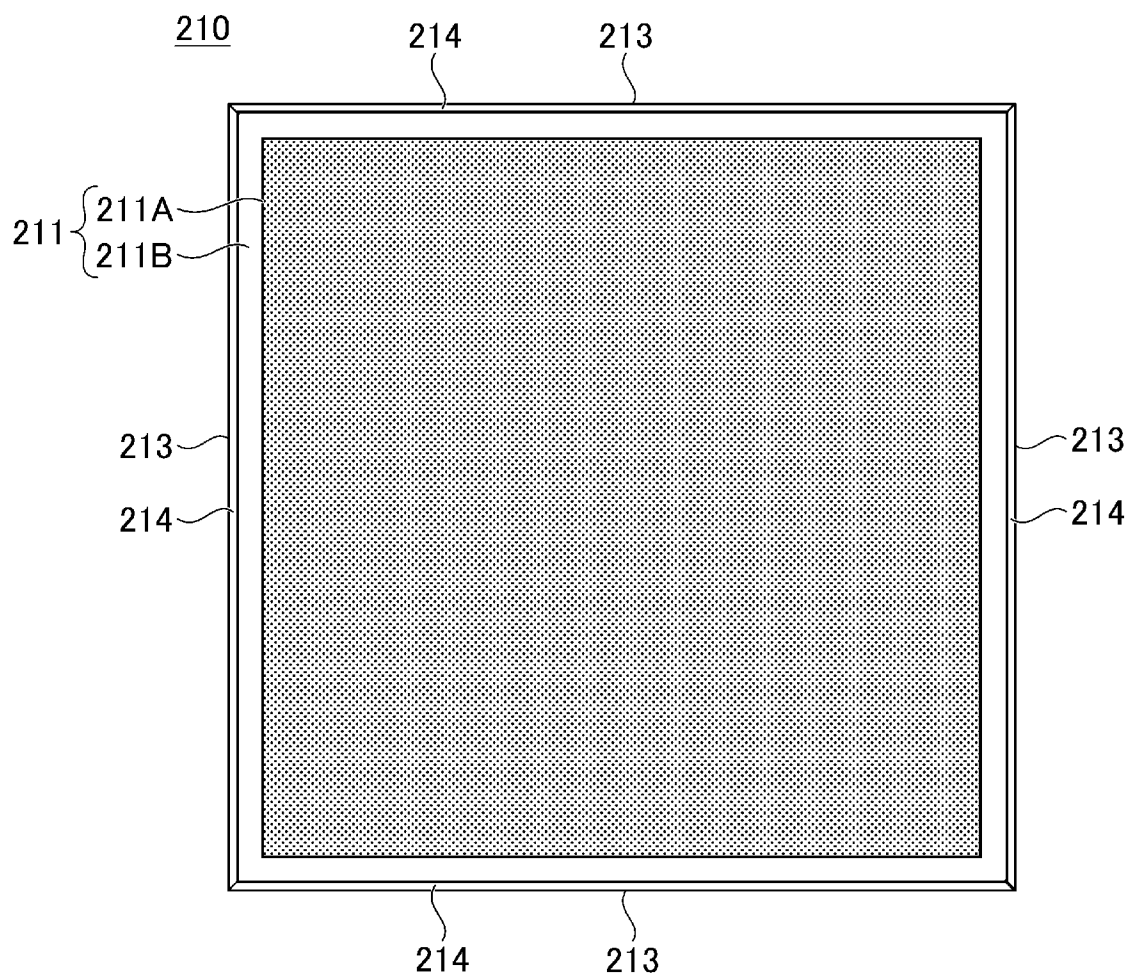
[図8]



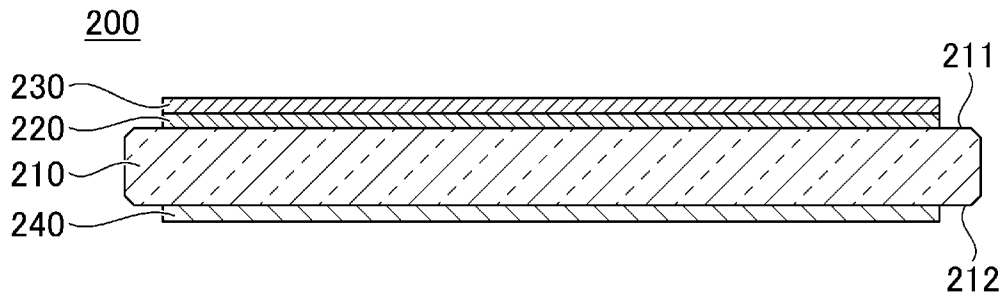
[図9]



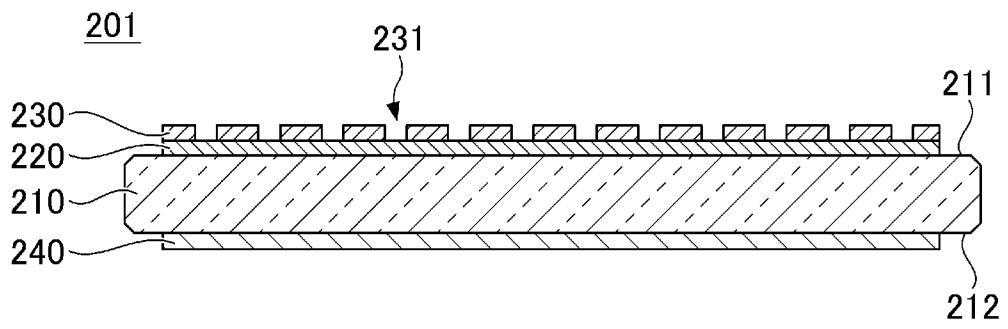
[図10]



[図11]



[図12]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/004703

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01L 21/304</i> (2006.01)i; <i>B08B 3/12</i> (2006.01)i; <i>G03F 1/24</i> (2012.01)i; <i>G03F 1/82</i> (2012.01)i FI: H01L21/304 643D; H01L21/304 643A; G03F1/24; G03F1/82; H01L21/304 643Z; B08B3/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F1/24; G03F1/82; B08B3/12; H01L21/304		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-109277 A (AGC INC.) 04 July 2019 (2019-07-04) entire text	1-10
A	JP 2008-306108 A (DAINIPPON SCREEN MFG. CO., LTD.) 18 December 2008 (2008-12-18) entire text	1-10
A	JP 2013-84667 A (HITACHI KOKUSAI DENKI ENGINEERING KK) 09 May 2013 (2013-05-09) entire text	1-10
A	JP 11-181403 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 06 July 1999 (1999-07-06) entire text	1-10
A	JP 2008-4590 A (HITACHI DISPLAYS LTD.) 10 January 2008 (2008-01-10) entire text	1-10
A	JP 2011-213964 A (YOKOHAMA YUSHI KOGYO KK) 27 October 2011 (2011-10-27) entire text	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>02 March 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>14 March 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2023/004703**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-2510 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 12 January 2016 (2016-01-12) entire text	1-10
A	JP 2021-77853 A (KAO CORP.) 20 May 2021 (2021-05-20) entire text	1-10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/004703**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-109277	A	04 July 2019	(Family: none)	
JP	2008-306108	A	18 December 2008	(Family: none)	
JP	2013-84667	A	09 May 2013	(Family: none)	
JP	11-181403	A	06 July 1999	US	2002/0090895 A1
				EP	1043379 A1
				AU	1683899 A
				CA	2315057 A
				TW	577913 B
				KR	10-2006-0132046 A
				CN	1282362 A
				SG	128425 A
JP	2008-4590	A	10 January 2008	(Family: none)	
JP	2011-213964	A	27 October 2011	(Family: none)	
JP	2016-2510	A	12 January 2016	(Family: none)	
JP	2021-77853	A	20 May 2021	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01L 21/304(2006.01)i; B08B 3/12(2006.01)i; G03F 1/24(2012.01)i; G03F 1/82(2012.01)i                  FI: H01L21/304 643D; H01L21/304 643A; G03F1/24; G03F1/82; H01L21/304 643Z; B08B3/12</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>G03F1/24; G03F1/82; B08B3/12; H01L21/304</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-109277 A (AGC株式会社) 04.07.2019 (2019 - 07 - 04) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008-306108 A (大日本スクリーン製造株式会社) 18.12.2008 (2008 - 12 - 18) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-84667 A (株式会社日立国際電気エンジニアリング) 09.05.2013 (2013 - 05 - 09) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 11-181403 A (日立化成工業株式会社) 06.07.1999 (1999 - 07 - 06) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008-4590 A (株式会社 日立ディスプレイズ) 10.01.2008 (2008 - 01 - 10) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-213964 A (横浜油脂工業株式会社) 27.10.2011 (2011 - 10 - 27) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-2510 A (旭硝子株式会社) 12.01.2016 (2016 - 01 - 12) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー                  “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                  “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                  “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）                  “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                  “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献                  “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                  “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                  “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                  “&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2019-109277 A (AGC株式会社) 04.07.2019 (2019 - 07 - 04) 全文	1-10	A	JP 2008-306108 A (大日本スクリーン製造株式会社) 18.12.2008 (2008 - 12 - 18) 全文	1-10	A	JP 2013-84667 A (株式会社日立国際電気エンジニアリング) 09.05.2013 (2013 - 05 - 09) 全文	1-10	A	JP 11-181403 A (日立化成工業株式会社) 06.07.1999 (1999 - 07 - 06) 全文	1-10	A	JP 2008-4590 A (株式会社 日立ディスプレイズ) 10.01.2008 (2008 - 01 - 10) 全文	1-10	A	JP 2011-213964 A (横浜油脂工業株式会社) 27.10.2011 (2011 - 10 - 27) 全文	1-10	A	JP 2016-2510 A (旭硝子株式会社) 12.01.2016 (2016 - 01 - 12) 全文	1-10
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																								
A	JP 2019-109277 A (AGC株式会社) 04.07.2019 (2019 - 07 - 04) 全文	1-10																								
A	JP 2008-306108 A (大日本スクリーン製造株式会社) 18.12.2008 (2008 - 12 - 18) 全文	1-10																								
A	JP 2013-84667 A (株式会社日立国際電気エンジニアリング) 09.05.2013 (2013 - 05 - 09) 全文	1-10																								
A	JP 11-181403 A (日立化成工業株式会社) 06.07.1999 (1999 - 07 - 06) 全文	1-10																								
A	JP 2008-4590 A (株式会社 日立ディスプレイズ) 10.01.2008 (2008 - 01 - 10) 全文	1-10																								
A	JP 2011-213964 A (横浜油脂工業株式会社) 27.10.2011 (2011 - 10 - 27) 全文	1-10																								
A	JP 2016-2510 A (旭硝子株式会社) 12.01.2016 (2016 - 01 - 12) 全文	1-10																								
<p>国際調査を完了した日</p> <p>02.03.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.03.2023</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>河合 俊英 5F 3238</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3516</p>																									



C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2021-77853 A (花王株式会社) 20.05.2021 (2021 - 05 - 20) 全文	1-10

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/004703

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-109277 A	04.07.2019	(ファミリーなし)	
JP 2008-306108 A	18.12.2008	(ファミリーなし)	
JP 2013-84667 A	09.05.2013	(ファミリーなし)	
JP 11-181403 A	06.07.1999	US 2002/0090895 A1	
		EP 1043379 A1	
		AU 1683899 A	
		CA 2315057 A	
		TW 577913 B	
		KR 10-2006-0132046 A	
		CN 1282362 A	
		SG 128425 A	
JP 2008-4590 A	10.01.2008	(ファミリーなし)	
JP 2011-213964 A	27.10.2011	(ファミリーなし)	
JP 2016-2510 A	12.01.2016	(ファミリーなし)	
JP 2021-77853 A	20.05.2021	(ファミリーなし)	