

(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
2016 年 9 月 29 日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号

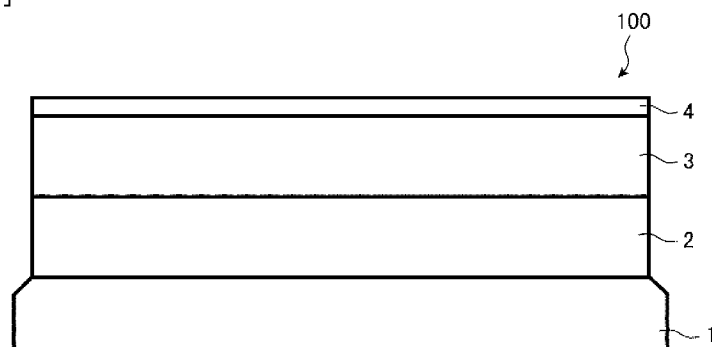
WO 2016/152212 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/32 (2012.01) *G03F 1/74* (2012.01)
C23C 14/06 (2006.01) *H01L 21/3065* (2006.01)
G03F 1/54 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051378
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 19 日(19.01.2016)
- (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 2015-060699 2015 年 3 月 24 日(24.03.2015) JP
- (71) 出願人: H O Y A 株式会社(HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小湊 淳志(KOMINATO, Atsushi); 〒1618525 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP). 野澤 順(NOZAWA, Osamu); 〒1618525 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 永田 豊, 外(NAGATA, Yutaka et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 13 番 3 号 虎ノ門東洋共同ビル 3 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MASK BLANKS, PHASE SHIFT MASK, METHOD FOR MANUFACTURING PHASE SHIFT MASK, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: マスクブランク、位相シフトマスク、位相シフトマスクの製造方法および半導体デバイスの製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided are mask blanks equipped with a phase shift film having a prescribed transmittance and a prescribed phase difference with respect to exposure light from an ArF excimer laser, facilitating the detection of an etching end for detecting the boundary with a light transmissive substrate when performing EB defect correction. The phase shift film allows exposure light from an ArF excimer laser to be transmitted at a transmittance of 10 % to 20 %, and allows a phase difference of 150°-190° to be created in the exposure light transmitted through the phase shift film relative to the exposure light passing through the air by the same distance as the thickness of the phase shift film. The phase shift film is formed of a material containing metal, silicon, nitride, and oxygen. The content ratio of the metal to the total content of the metal and the silicon in the phase shift film is 5%-10%. The oxygen content in the phase shift film is 10 at% or more, and the silicon content in the phase shift film is three times or more than the oxygen content.

(57) 要約:

[続葉有]



A r F エキシマレーザーの露光光に対して所定の透過率と所定の位相差を有し、E B 欠陥修正を行った時に透光性基板との境界を検出するためのエッチング終点の検出が容易な位相シフト膜を備えるマスクブランクを提供する。位相シフト膜は、A r F エキシマレーザーの露光光を10%以上20%以下の透過率で透過させる機能と、位相シフト膜を透過した露光光に対して位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した露光光との間で150度以上190度以下の位相差を生じさせる機能とを有し、位相シフト膜は、金属、ケイ素、窒素および酸素を含有する材料で形成され、該膜における金属およびケイ素の合計含有量に対する金属の含有量の比率は5%以上10%以下であり、位相シフト膜の酸素含有量は10原子%以上であり、位相シフト膜のケイ素含有量は酸素含有量の3倍以上であるマスクブランクとする。

明 細 書

発明の名称：

マスクブランク、位相シフトマスク、位相シフトマスクの製造方法および半導体デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、マスクブランク、そのマスクブランクを用いて製造された位相シフトマスクおよびその製造方法に関するものである。また、本発明は、上記の位相シフトマスクを用いた半導体デバイスの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 一般に、半導体デバイスの製造工程では、フォトリソグラフィ法を用いて微細パターンの形成が行われている。また、この微細パターンの形成には、通常何枚もの転写用マスクが使用される。半導体デバイスのパターンを微細化するに当たっては、転写用マスクに形成されるマスクパターンの微細化に加え、フォトリソグラフィで使用される露光光源の波長の短波長化が必要となる。半導体デバイスの製造の際に用いられる露光光源は、近年ではKrFエキシマレーザー（波長248nm）から、ArFエキシマレーザー（波長193nm）へと短波長化が進んでいる。

[0003] 転写用マスクの種類には、従来の透光性基板上にクロム系材料からなる遮光膜パターンを備えたバイナリマスクの他に、ハーフトーン型位相シフトマスクがある。ハーフトーン型位相シフトマスクの位相シフト膜には、モリブデンシリサイド（MoSi）系の材料が広く用いられる。しかし、特許文献1に開示されているとおり、MoSi系膜は、ArFエキシマレーザーの露光光に対する耐性（いわゆるArF耐光性）が低いということが近年判明している。特許文献1では、パターンが形成された後のMoSi系膜に対し、プラズマ処理、UV（Ultraviolet）光照射処理、または加熱処理を行い、MoSi系膜のパターンの表面に不動態膜を形成することで、A

r F 耐光性が高められている。

[0004] 特許文献2には、遮光膜の黒欠陥部分に対して、ニフッ化キセノン (XeF_2) ガスを供給しつつ、その部分に電子線を照射することで黒欠陥部をエッチングして除去する欠陥修正技術（以下、このような電子線等の荷電粒子を照射して行う欠陥修正を単にEB欠陥修正という。）が開示されている。このEB欠陥修正は、当初、EUVリソグラフィ (Extreme Ultraviolet Lithography) 用の反射型マスクの吸収体膜における黒欠陥修正に用いられていたが、近年ではMoSiハーフトーンマスクの黒欠陥修正においても使用されている。

[0005] 特許文献3には、高透過率ハーフトーン型位相シフトマスクのマスク構造が開示されている。以前の2層構造からなる高透過率の位相シフト膜は、膜厚が厚くなりやすいことから、微細なOPC (Optical Proximity Correction) パターンを形成するとパターンの倒壊が発生しやすいという問題を抱えていた。特許文献3の位相シフト膜は、2層構造の位相シフト膜より薄膜化が図れており、微細なOPCパターンを形成してもパターンの倒壊が発生しにくい。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-217514号公報

特許文献2：特表2004-537758号公報

特許文献3：特開2010-9038号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ArFエキシマレーザー光を露光光（以下ArF露光光とも呼ぶ。）としたフォトリソグラフィで用いられるハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、ハーフトーン位相シフト膜（以下、単に「位相シフト膜」という。）には、ArF露光光を所定の透過率で透過する機能と、位相シフト膜を透過す

るA r F露光光に対し、その位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した光との間で所定の位相差（位相シフト量）を生じさせる機能が同時に求められる。これまでは、A r F露光光に対する透過率が10%よりも低い特性を有する位相シフト膜が広く用いられており、位相シフト量については180度前後とすることが一般的であった。単層構造（表層の酸化が避けられない領域を含んでいる単層構造。以下、特に表層の酸化領域について言及している場合を除き、単層構造は、表層に酸化領域を含んでいるものとする。）の位相シフト膜であり、上記のようなA r F露光光に対する透過率と位相シフト量の条件を同時に満たしつつ、より薄い膜厚で形成することが可能な材料は、比較的限られている。モリブデンシリサイド窒化物（MoSiN）からなる材料は、これらの条件を満たすものであり、これまで広く用いられてきている。

[0008] 近年、ハーフトーン型位相シフトマスクにおいて、パターンエッジ近傍を透過する透過光に対してより高い位相シフト効果を得ることなどを狙って、透過率の高い位相シフト膜（透過率が10%以上の位相シフト膜）への要求が高まってきている。従来のMoSiNからなる単層構造の位相シフト膜の場合、所定の位相差を確保しつつ透過率が10%以上となるようにするには、位相シフト膜のモリブデンの含有量を少なくする、例えば、位相シフト膜中のモリブデンの含有量〔原子%〕をモリブデン（Mo）とケイ素（Si）の合計含有量〔原子%〕で除した比率〔%〕（以下、この比率を「Mo／〔Mo＋Si〕比率」という。）を4%以下とする必要がある。しかし、位相シフト膜のモリブデンの含有量を少なくすると、膜の導電性が低下するという問題が生じる。また、位相シフト膜のモリブデンの含有量が少なくなると、位相シフト膜の黒欠陥に対して前記のEB欠陥修正を行う時のエッチングレートが低下するという問題もある。

[0009] 位相シフト膜に用いられる材料として、モリブデンシリサイド酸窒化物（MoSiON）がある。このMoSiONからなる単層構造の位相シフト膜は、MoSiNからなる単層構造の位相シフト膜よりも膜厚が厚くはなるが

、モリブデン含有量を比較的多くしても（例えば、 $\text{Mo} / [\text{Mo} + \text{Si}]$ 比率が5%以上）、所定の位相差を確保しつつ透過率を10%以上とすることができる。しかし、 MoSiON からなる単層構造の位相シフト膜を備えるマスクブランクの場合、以下の問題があることが明らかとなった。

マスクブランクから位相シフトマスクを作製する時のマスク検査で位相シフト膜に黒欠陥が見つかった場合、EB欠陥修正で修正することが多い。 MoSiON からなる単層構造の位相シフト膜の黒欠陥に対し、EB欠陥修正で修正を行う場合、位相シフト膜と透光性基板との境界を検出するためのエッチング終点の検出が、 MoSiN からなる単層構造の位相シフト膜に比べて難しくなるということが新たに判明した。

[0010] 本発明は、上記従来の課題を解決するためになされたものであり、透光性基板上に高透過率の位相シフト膜を備えたマスクブランクにおいて、その位相シフト膜が所定の位相差を確保しつつ透過率を10%以上とする光学特性を有するものであっても、EB欠陥修正時における位相シフト膜と透光性基板との境界を検出するためのエッチング終点の検出が比較的容易であり、これにより精度の高いEB欠陥修正を行えるマスクブランクを提供することを目的としている。また、このマスクブランクを用いて製造される、黒欠陥の少ない高透過率型の位相シフトマスクを提供することを目的としている。さらに、このような位相シフトマスクを製造する方法を提供することを目的としている。そして、本発明は、このような位相シフトマスクを用いた半導体デバイスの製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0011] 前記の課題を達成するため、本発明は以下の構成を有する。

（構成1）

透光性基板上に位相シフト膜を備えたマスクブランクであって、

前記位相シフト膜は、ArFエキシマレーザーの露光光を10%以上20%以下の透過率で透過させる機能と、前記位相シフト膜を透過した前記露光光に対して前記位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した前記露

光光との間で150度以上190度以下の位相差を生じさせる機能とを有し、

前記位相シフト膜は、金属、ケイ素、窒素および酸素を含有する材料で形成され、

前記位相シフト膜における前記金属およびケイ素の合計含有量に対する前記金属の含有量の比率は、5%以上10%以下であり、

前記位相シフト膜の酸素含有量は10原子%以上であり、

前記位相シフト膜のケイ素含有量は、酸素含有量の3倍以上であることを特徴とするマスクブランク。

[0012] (構成2)

前記位相シフト膜の酸素含有量は20原子%以下であることを特徴とする構成1記載のマスクブランク。

[0013] (構成3)

前記位相シフト膜の窒素含有量は30原子%以上であることを特徴とする構成1または2に記載のマスクブランク。

[0014] (構成4)

前記位相シフト膜の窒素含有量は45原子%以下であることを特徴とする構成1から3のいずれかに記載のマスクブランク。

[0015] (構成5)

前記位相シフト膜は、前記透光性基板の表面に接して形成されていることを特徴とする構成1から4のいずれかに記載のマスクブランク。

[0016] (構成6)

前記位相シフト膜は、厚さが90nm以下であることを特徴とする構成1から5のいずれかに記載のマスクブランク。

[0017] (構成7)

前記位相シフト膜は、表層にその表層を除いた部分の領域よりも酸素含有量が多い層を有することを特徴とする構成1から6のいずれかに記載のマスクブランク。

[0018] (構成 8)

前記位相シフト膜上に、遮光膜を備えることを特徴とする構成 1 から 7 のいずれかに記載のマスクブランク。

[0019] (構成 9)

構成 8 記載のマスクブランクの位相シフト膜に転写用パターンが形成され、前記遮光膜に遮光帯パターンが形成されていることを特徴とする位相シフトマスク。

[0020] (構成 10)

構成 8 記載のマスクブランクを用いた位相シフトマスクの製造方法であって、

ドライエッチングにより前記遮光膜に転写用パターンを形成する工程と、
前記転写用パターンを有する遮光膜をマスクにして、ドライエッチングにより、前記位相シフト膜に転写用パターンを形成する工程と、

遮光帯パターンを有するレジスト膜をマスクにして、ドライエッチングにより、前記遮光膜に遮光帯パターンを形成する工程と
を備えることを特徴とする位相シフトマスクの製造方法。

[0021] (構成 11)

構成 9 記載の位相シフトマスクを用い、半導体基板上的レジスト膜に転写用パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

[0022] (構成 12)

構成 10 記載の位相シフトマスクの製造方法により製造された位相シフトマスクを用い、半導体基板上的レジスト膜に転写用パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

発明の効果

[0023] 本発明のマスクブランクは、透光性基板上に位相シフト膜を備えたマスクブランクであって、位相シフト膜を金属、ケイ素、窒素および酸素を含有する材料で形成し、かつ、この位相シフト膜において、金属およびケイ素の合

計含有量に対する金属の含有量の比率を5%以上10%以下、酸素含有量を10原子%以上、およびケイ素含有量を酸素含有量の3倍以上とすることを特徴としている。このような構造のマスクブランクとすることにより、この位相シフト膜は、ArFエキシマレーザーの露光光を10%以上の透過率で透過させる機能と、前記位相シフト膜を透過した露光光に対して位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した露光光との間で150度以上190度以下の位相差を生じさせる機能とを同時に確保することができる。それに加え、この位相シフト膜は、EB欠陥修正を行った時に位相シフト膜と透光性基板との境界を検出するためのエッチング終点の検出が容易になり、欠陥修正が不十分な状態となることや、透光性基板を意図せず掘り込んでしまうことを回避することができ、EB欠陥修正の精度が向上する。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の実施形態におけるマスクブランクの構成を示す断面図である。

[図2]本発明の実施形態における位相シフトマスクの製造工程を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の各実施の形態について説明する。

[マスクブランクとその製造]

本発明者らは、MoSiONに代表される金属シリサイド酸窒化物からなる単層構造の高透過率型の位相シフト膜において、EB欠陥修正で修正を行った時に実用上十分な加工速度を得ながら、位相シフト膜と透光性基板との境界を検出するためのエッチング終点の検出が容易で、その結果、高い精度でEB欠陥修正が行える位相シフト膜やその組成について、鋭意研究を行った。本発明の各実施の形態において対象とする位相シフト膜は、露光光（ArFエキシマレーザー光）に対して所定の位相差（150度以上190度以下）と高い透過率（10%以上20%以下）を確保することが可能な膜である。この位相シフト膜が有する光学的性質により、高いエッジ強調効果が得られ、それにより、この位相シフトマスクを用いて転写を行った時の解像度

や焦点裕度が向上する。また、単層構造の位相シフト膜とすることで、2層以上の積層構造の位相シフト膜に比して、ドライエッチングで位相シフトパターンを形成した時の側壁形状がよくなる。さらに、単層構造の位相シフト膜とすることで、2層以上の積層構造の位相シフト膜に比して、製造工程の工数を削減できるとともに成膜時の工程数を少なくできることから、欠陥の発生を抑制できる。このため、欠陥修正対象箇所を少なくすることができる。

[0026] まず、本発明に求められる位相シフト膜の光学的要求値について理由を含めて述べ、そして、その光学的要求値を満たしつつ高精度なEB欠陥修正（欠陥修正時の終点検出を高精度に行えるEB欠陥修正）を可能とする位相シフト膜の材料組成について述べる。

[0027] 位相シフト膜には、波長193nmのArFエキシマレーザー光源によるArF露光光に対する透過率が10%以上であることが求められる。これにより、従来のハーフトーン型位相シフトマスクに比べ、パターンエッジ近傍がより強調された光強度分布が得られるため、この位相シフト膜を用いて製造された位相シフトマスクの解像度や焦点裕度等の転写性能が向上する。

[0028] 一方で、位相シフト膜の透過率が高くなりすぎると、転写用パターンからの回折光と位相シフトパターン以外の部分からなるフィールド部を透過してくる光との干渉によって生じるサブピークと呼ばれる意図しない光強度分布が発生しやすくなる。また、この意図しない光強度分布が発生するサブピーク部の光強度が強くなり、これが欠陥となって転写される（これを「サブピーク転写」と呼ぶ）。この意図しないサブピーク転写を抑制する観点から、位相シフト膜のArF露光光に対する透過率は20%以下であることが好ましい。また、様々なパターンレイアウト等への許容度を高めてパターンレイアウト制限を緩和するためには、位相シフト膜のArF露光光に対する透過率は15%以下であることが好ましい。

[0029] さらに、位相シフト膜は、適切な位相シフト効果を得るために、透過するArF露光光に対し、この位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過

した光との間で生じる位相差が150度以上190度以下の範囲になるように調整されていることが求められる。位相シフト膜における前記位相差の上限値は、180度以下であることがより好ましい。これは、位相シフト膜にパターンを形成する時のドライエッチング時に、透光性基板が微小にエッチングされることによる位相差の増加の影響を小さくするためである。また、近年の露光装置による位相シフトマスクへのArF露光光の照射方式が、位相シフト膜の膜面の垂直方向に対して所定角度で傾斜した方向からArF露光光を入射させるものが増えてきているためでもある。

[0030] 金属シリサイド酸窒化物からなる位相シフト膜のEB欠陥修正では、金属シリサイド酸窒化物のエッチングレートと、それと基板とのエッチングレート差、およびエッチング終点検出精度の3要素が、高精度にEB欠陥修正を行う上で実用上重要である。そして、これらの特性が、前述の位相シフト膜に求められている透過率と位相差を生む要件を損なわずに満たされる必要がある。

[0031] ここで、金属シリサイド酸窒化物における金属元素としては、遷移金属元素であることが好ましい。位相シフト膜に含有される遷移金属元素としてモリブデン(Mo)がこれまで広く用いられてきているが、これに限らない。位相シフト膜に含有される遷移金属元素としては、タンタル(Ta)、タングステン(W)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、ハフニウム(Hf)、ニッケル(Ni)、バナジウム(V)、ジルコニウム(Zr)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、亜鉛(Zn)、ニオブ(Nb)およびパラジウム(Pd)のうちいずれか1つ以上の金属元素が挙げられる。また、遷移金属元素以外の金属元素としては、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、スズ(Sn)およびガリウム(Ga)などが挙げられる。

[0032] EB欠陥修正のエッチング終点検出は、黒欠陥に対して電子線を照射した時に、照射を受けた部分から放出されるオージェ電子、2次電子、特性X線、後方散乱電子の少なくともいずれか1つを検出することによって行われている。例えば、電子線の照射を受けた部分から放出されるオージェ電子を検

出する場合には、オージェ電子分光法（AES）によって、主に材料組成の変化を見ている。また、2次電子を検出する場合には、SEM像から主に表面形状の変化を見ている。さらに、特性X線を検出する場合には、エネルギー分散型X線分光法（EDX）や波長分散X線分光法（WDX）によって、主に材料組成の変化を見ている。後方散乱電子を検出する場合には、電子線後方散乱回折法（EBSD）によって、主に材料の組成や結晶状態の変化を見ている。

[0033] 金属シリサイド酸窒化物からなる位相シフト膜のEB欠陥修正では、位相シフト膜の黒欠陥部分に対して、非励起状態のフッ素系ガス（XeF₂、XeF₄、XeF₆、XeOF₂、XeOF₄、XeO₂F₂、XeO₃F₂、XeO₂F₄、ClF₃、ClF、BrF₅、BrF、IF₃、IF₅等が適用可能であり、特にXeF₂が好適。）を供給しつつ、その部分に電子線を照射することで黒欠陥部をエッチングして除去する。この時のエッチングレートは、金属（M）の含有量〔原子％〕を金属とケイ素（Si）の合計含有量〔原子％〕で除した比率〔％〕（以下、この比率を「M／〔M＋Si〕比率」という。）に依存するが、この比率に対するエッチングレートを詳細に調べたところ、金属シリサイド酸窒化物からなる位相シフト膜のM／〔M＋Si〕比率を5％以上とすることで実用上十分なエッチングレートが確保されることがわかった。加えて、酸化ケイ素を主成分とする透光性基板との間のエッチング選択性も十分確保出来ることがわかった。

[0034] 一方、M／〔M＋Si〕比率が34％程度までの範囲では、位相シフト膜中のM／〔M＋Si〕比率が上がるにしたがい、露光光（ArF露光光）に対する光吸収が大きくなる傾向がある。M／〔M＋Si〕比率が上がりすぎると、露光光に対して10％から20％という位相シフト膜の透過率を得るために、酸素や窒素を大幅に増やす必要が生じてくる。しかし、位相シフト膜中の酸素含有量が多くなるにしたがって屈折率は低下する傾向があるため、所定の位相差を確保するための膜厚が大幅に厚くなることが避け難くなる。位相シフト膜の膜厚が厚くなると、マスク上の微細なマスクパターンが倒

壊したり、マスクパターンにおいて電磁界効果に係るバイアス（EMFバイアス）が大きくなるという問題が発生する。このパターン倒壊を抑制したり、EMFバイアスを許容範囲に収めるためには、 $M/[M+S i]$ 比率の上限値を10%とすることがよいことがわかった。また、 $M/[M+S i]$ 比率を10%以下にすることにより、位相シフト膜のArF露光光の積算露光量に対する耐性は実用上十分なものとなることもわかった。

[0035] 位相シフト膜の $M/[M+S i]$ 比率を5%以上としながらも、露光光に対する透過率が10%以上という光学特性を持たせるには、酸素を所定量以上含有させる必要がある。その量を評価したところ、位相シフト膜の酸素含有量を10原子%以上とする必要があることがわかった。さらに、露光光に対する位相シフト膜の透過率をより高めるためには、12原子%以上とすることが好ましい。一方で、位相シフト膜の酸素含有量は、EB欠陥修正時におけるエッチング終点の検出をしやすくするために、20原子%以下とする必要があり、好ましくは18原子%以下、さらに好ましくは15原子%以下とすることが好ましい。

[0036] 上述のように、金属シリサイド酸窒化物からなる位相シフト膜は、ケイ素と酸素を一定量以上含有している。一方で、合成石英等の透光性基板もケイ素と酸素を主成分としており、両方の構成元素が比較的近い状態にある。このため、EB欠陥修正において前記のいずれのエッチング終点検出方法を用いても、エッチング終点の検出が難しいという問題を抱えているが、本実施の形態において、位相シフト膜中のケイ素の含有率を酸素の含有率の3倍以上にすることにより、エッチング終点の前後で検出信号に明らかな差が生じるようになり、これにより、エッチング終点を検出することが可能になった。

[0037] 位相シフト膜をできるだけ薄膜化しつつ、露光光に対する透過率と位相差を所望の値に制御するには、位相シフト膜の露光光に対する消衰係数 k と屈折率 n が、酸素（O）のみを含有させた時よりも大きくなるように、窒素（N）を含有させることが有効である。窒素を30原子%以上、45原子%以

下の範囲で位相シフト膜に含有させることにより、位相シフト膜の膜厚を後述のような90nm以下の薄さで、上記所望の透過率と位相差を有する位相シフト膜とすることができ、フォトリソグラフィ上の微細パターン形成や電磁界効果に係わるバイアス（EMFバイアス）の低減に効果がある。

[0038] なお、位相シフト膜は、材料中に金属、ケイ素、窒素および酸素に加え、これらの主構成元素以外の元素を10原子%以下の範囲であれば含有させてもよい。位相シフト膜における主構成元素以外の元素の合計含有量が10原子%以下の範囲であれば、位相シフト膜の光学的な諸特性やEB欠陥修正に関連する諸特性に対する影響は小さく、許容できる。

[0039] 次に、マスクブランクの全体構成を、図1を参照しながら説明する。

図1は、本発明の実施形態に係るマスクブランク100の構成を示す断面図である。図1に示す本発明のマスクブランク100は、透光性基板1上に、位相シフト膜2、遮光膜3およびハードマスク膜4がこの順に積層された構造を有する。

[0040] 透光性基板1は、合成石英ガラスの他、石英ガラス、アルミノシリケートガラス、ソーダライムガラス、低熱膨張ガラス（ SiO_2 - TiO_2 ガラス等）などで形成することができる。これらの中でも、合成石英ガラスは、ArF露光光に対する透過率が高く、変形を起こしにくい十分な剛性も有するため、マスクブランクの透光性基板を形成する材料として特に好ましい。

[0041] 位相シフト膜2は、透光性基板1の表面に接して形成されていることが好ましい。EB欠陥修正時において、透光性基板1と位相シフト膜2の間にEB欠陥修正がしにくい材料からなる膜（例えば、クロム系材料の膜）がない方が好ましいためである。

[0042] 位相シフト膜2の材料は、前記組成比を有する金属シリサイド酸窒化物である。

また、位相シフト膜2の膜厚は、少なくとも90nm以下にすることが好ましい。薄膜化を行うと、EMFバイアスを小さくすることができるためである。このため、位相シフト膜2の厚さは、85nm以下であることがさら

に好ましく、80 nm以下であるとより好ましい。また、位相シフト膜の膜厚をこのような薄膜にすることにより、マスク上のパターン倒壊による不良が抑制され、位相シフトマスクの歩留まりが向上する。

[0043] 位相シフト膜2において、前記の光学特性と膜の厚さに係る諸条件を満たすため、位相シフト膜の露光光（ArF露光光）に対する屈折率 n は、1.9以上であると好ましく、2.0以上であるとより好ましい。また、位相シフト膜の屈折率 n は、3.1以下であると好ましく、2.7以下であるとより好ましい。位相シフト膜2のArF露光光に対する消衰係数 k は、0.26以上であると好ましく、0.29以上であるとより好ましい。また、位相シフト膜2の消衰係数 k は、0.62以下であると好ましく、0.54以下であるとより好ましい。

[0044] 位相シフト膜2を含む薄膜の屈折率 n と消衰係数 k は、その薄膜の組成だけで決まるものではない。その薄膜の膜密度や結晶状態なども屈折率 n や消衰係数 k を左右する要素である。このため、反応性スパッタリングで薄膜を成膜する時の諸条件を調整して、その薄膜が所望の屈折率 n および消衰係数 k となるように成膜する。位相シフト膜2を、上記の屈折率 n と消衰係数 k の範囲にするには、反応性スパッタリングで成膜する際に、希ガスと反応性ガス（酸素ガス、窒素ガス等）の混合ガスの比率を調整することが有効であるが、それだけに限られることではない。反応性スパッタリングで成膜する際における成膜室内の圧力、スパッタターゲットに印加する電力、ターゲットと透光性基板1との間の距離等の位置関係など多岐に渡る。また、これらの成膜条件は成膜装置に固有のものであり、形成される位相シフト膜2が所望の屈折率 n および消衰係数 k になるように適宜調整されるものである。

[0045] 位相シフト膜2は、スパッタリングによって形成されるが、DCスパッタリング、RFスパッタリングおよびイオンビームスパッタリングなどのいずれのスパッタリングも適用可能である。導電性が低いターゲットを用いる場合においては、RFスパッタリングやイオンビームスパッタリングを適用することが好ましいが、成膜レートを考慮すると、RFスパッタリングを適用

するとより好ましい。

[0046] 位相シフト膜2は、表層にその表層を除いた部分の位相シフト膜2よりも酸素含有量が多い層（以下、単に表面酸化層という。）を有することが望ましい。表層に酸素含有量が多い層を有する位相シフト膜2は、マスク作製プロセス時の洗浄工程や位相シフトマスクの繰り返し使用時に行われるマスク洗浄で使用される洗浄液に対する耐性が高い。位相シフト膜2の表面酸化層を形成する方法としては、種々の酸化処理が適用可能である。この酸化処理としては、例えば、大気中などの酸素を含有する気体中における加熱処理、酸素を含有する気体中におけるフラッシュランプ等による光照射処理、オゾンや酸素プラズマを最上層に接触させる処理などが挙げられる。特に、位相シフト膜2の膜応力を低減する作用も同時に得られる加熱処理やフラッシュランプ等による光照射処理を用いて、位相シフト膜2に表面酸化層を形成することが好ましい。位相シフト膜2の表面酸化層は、厚さが1 nm以上であることが好ましく、1.5 nm以上であるとより好ましい。また、位相シフト膜2の表面酸化層は、厚さが5 nm以下であることが好ましく、3 nm以下であるとより好ましい。

[0047] マスクブランク100は、位相シフト膜2上に遮光膜3を備える。一般に、バイナリ型の転写用マスクでは、転写用パターンが形成される領域（転写用パターン形成領域）の外周領域は、露光装置を用いて半導体ウェハ上のレジスト膜に露光転写した際に外周領域を透過した露光光による影響をレジスト膜が受けないように、所定値以上の光学濃度（OD）を確保することが求められている。この点については、位相シフトマスクの場合も同じである。通常、位相シフトマスクを含む転写用マスクの外周領域では、ODが3.0以上あると望ましいとされており、少なくとも2.8以上は必要とされている。位相シフト膜2は所定の透過率で露光光を透過する機能を有しており、位相シフト膜2だけでは外周領域で要求される所定値の光学濃度を確保することは困難である。このため、マスクブランク100を製造する段階で、位相シフト膜2の上に不足する光学濃度を確保するための遮光膜3を積層して

おくことが必要である。このようなマスクブランク 100 の構成とすることで、位相シフトマスク 200（図 2 参照）を製造する途上で、位相シフト効果を使用する領域（基本的に転写用パターン形成領域）の遮光膜 3 を除去すれば、外周領域に所定値の光学濃度が確保された位相シフトマスク 200 を製造することができる。

なお、光学濃度 OD は、対象とする膜に入射する光の強度を I_0 、その膜を透過してきた光の強度を I とした時に、

$$OD = -\log_{10} (I / I_0)$$

で定義される。

[0048] 遮光膜 3 は、単層構造および 2 層以上の積層構造のいずれも適用可能である。また、単層構造の遮光膜および 2 層以上の積層構造の遮光膜の各層は、膜または層の厚さ方向でほぼ同じ組成である構成であっても、層の厚さ方向で組成傾斜した構成であってもよい。

[0049] 図 1 に記載のマスクブランク 100 は、位相シフト膜 2 の上に、他の膜を介さずに遮光膜 3 を積層した構成となっている。この構成の場合の遮光膜 3 では、位相シフト膜 2 にパターンを形成する際に用いられるエッチングガスに対して十分なエッチング選択性を有する材料を適用する必要がある。

この場合の遮光膜 3 は、クロムを含有する材料で形成することが好ましい。遮光膜 3 を形成するクロムを含有する材料としては、クロム金属の他、クロム (Cr) に酸素 (O)、窒素 (N)、炭素 (C)、ホウ素 (B) およびフッ素 (F) から選ばれる 1 つ以上の元素を含有する材料が挙げられる。一般に、クロム系材料は、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスでエッチングされるが、クロム金属はこのエッチングガスに対するエッチングレートがあまり高くない。塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスのエッチングガスに対するエッチングレートを高める点を考慮すると、遮光膜 3 を形成する材料としては、クロムに酸素、窒素、炭素、ホウ素およびフッ素から選ばれる 1 つ以上の元素を含有する材料が好ましい。また、遮光膜を形成するクロムを含有する材料にモリブデン (Mo)、インジウム (In) およびスズ (Sn) のうち 1

つ以上の元素を含有させてもよい。モリブデン、インジウムおよびスズのうち1つ以上の元素を含有させることで、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスに対するエッチングレートをより速くすることができる。

[0050] なお、本発明のマスクブランクは、図1に示したものに限定されるものではなく、位相シフト膜2と遮光膜3の間に別の膜（エッチングストッパ膜）を介するように構成してもよい。この場合においては、前記のクロムを含有する材料でエッチングストッパ膜を形成し、ケイ素を含有する材料で遮光膜3を形成する構成とすることが好ましい。

[0051] 遮光膜3を形成するケイ素を含有する材料には、遷移金属を含有させてもよく、遷移金属以外の金属元素を含有させてもよい。遮光膜3に形成されるパターンは、基本的に外周領域の遮光帯パターンであり、転写用パターン領域に比べてA r F露光光の積算照射量が少ないことや、この外周領域に微細パターンが配置されていることは稀であり、A r F耐光性が低くても実質的な問題が生じにくいためである。また、遮光膜3に遷移金属を含有させると、含有させない場合に比べて遮光性能が大きく向上し、遮光膜3の厚さを薄くすることが可能となるためである。遮光膜3に含有させる遷移金属としては、モリブデン（M o）、タンタル（T a）、タングステン（W）、チタン（T i）、クロム（C r）、ハフニウム（H f）、ニッケル（N i）、バナジウム（V）、ジルコニウム（Z r）、ルテニウム（R u）、ロジウム（R h）、ニオブ（N b）、パラジウム（P d）等のいずれか1つの金属またはこれらの金属の合金が挙げられる。

[0052] 本実施の形態では、遮光膜3上に積層したハードマスク膜4を、遮光膜3をエッチングする時に用いられるエッチングガスに対してエッチング選択性を有する材料で形成している。これにより、以下に述べるように、レジスト膜を遮光膜3のマスクとして直接用いる場合よりもレジスト膜の膜厚を大幅に薄くすることができる。

遮光膜3は、所定の光学濃度を確保して十分な遮光機能を有する必要があるため、その厚さの低減には限界がある。一方、ハードマスク膜4は、その

直下の遮光膜3にパターンを形成するドライエッチングが終わるまでの間、エッチングマスクとして機能することができるだけの膜厚があれば十分であり、基本的に光学面での制限を受けない。このため、ハードマスク膜4の厚さは、遮光膜3の厚さに比べて大幅に薄くすることができる。そして、有機系材料のレジスト膜は、このハードマスク膜4にパターンを形成するドライエッチングが終わるまでの間、エッチングマスクとして機能するだけの膜厚があれば十分であるので、レジスト膜を遮光膜3のマスクとして直接用いる場合よりもレジスト膜の膜厚を大幅に薄くすることができる。このようにレジスト膜を薄膜化できるため、レジスト解像度を向上できるとともに、形成されるパターンの倒壊を防止することができる。このように、遮光膜3上に積層したハードマスク膜4を上述の材料で形成することが好ましいが、本発明は、この実施の形態に限定されるものではなく、マスクブランク100において、ハードマスク膜4を形成せずに、遮光膜3上にレジストパターンを直接形成し、そのレジストパターンをマスクにして遮光膜3のエッチングを直接行うようにしてもよい。

[0053] このハードマスク膜4は、遮光膜3がクロムを含有する材料で形成されている場合は、前記のケイ素を含有する材料で形成されることが好ましい。ここで、この場合のハードマスク膜4は、有機系材料のレジスト膜との密着性が低い傾向があるため、ハードマスク膜4の表面をHMD S (Hexamethyldisilazane) 処理を施し、表面の密着性を向上させることが好ましい。なお、この場合のハードマスク膜4は、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 等で形成されるとより好ましい。

[0054] また、遮光膜3がクロムを含有する材料で形成されている場合におけるハードマスク膜4の材料として、前記の他、タンタルを含有する材料も適用可能である。この場合におけるタンタルを含有する材料としては、タンタル金属の他、タンタルに窒素、酸素、ホウ素および炭素から選らばれる1つ以上の元素を含有させた材料などが挙げられる。例えば、 Ta 、 TaN 、 TaO 、 TaON 、 TaBN 、 TaBO 、 TaBON 、 TaCN 、 TaCO 、 Ta

CON、TaBCN、TaBOCNなどが挙げられる。

また、ハードマスク膜4は、遮光膜3がケイ素を含有する材料で形成されている場合、前記のクロムを含有する材料で形成されることが好ましい。

[0055] マスクブランク100において、ハードマスク膜4の表面に接して、有機系材料のレジスト膜が100nm以下の膜厚で形成されていることが好ましい。DRAM 32nm世代に対応する微細パターンの場合、ハードマスク膜4に形成すべき転写用パターン（位相シフトパターン）に、線幅が40nmのSRAF（Sub-Resolution Assist Feature）が設けられることがある。このような場合でも、レジストパターンの断面アスペクト比は1：2.5と低くなるので、レジスト膜の現像時、リンス時等にレジストパターンが倒壊することや脱離することが抑制される。なお、レジスト膜の膜厚は、80nm以下であると、レジストパターンの倒壊や脱離がさらに抑制されるため、より好ましい。

[0056] [位相シフトマスクとその製造]

この実施形態の位相シフトマスク200は、マスクブランク100の位相シフト膜2に転写用パターン（位相シフトパターン）が形成され、遮光膜3に遮光帯パターンが形成されていることを特徴としている。マスクブランク100にハードマスク膜4が設けられている構成の場合、この位相シフトマスク200の作製途上でハードマスク膜4は除去される。

[0057] 本発明に係る位相シフトマスクの製造方法は、前記のマスクブランク100を用いるものであり、ドライエッチングにより遮光膜3に転写用パターンを形成する工程と、転写用パターンを有する遮光膜3をマスクとするドライエッチングにより位相シフト膜2に転写用パターンを形成する工程と、遮光帯パターンを有するレジスト膜（第2のレジストパターン6b）をマスクとするドライエッチングにより遮光膜3に遮光帯パターンを形成する工程とを備えることを特徴としている。以下、図2に示す製造工程にしたがって、本発明の位相シフトマスク200の製造方法を説明する。なお、ここでは、遮光膜3の上にハードマスク膜4が積層したマスクブランク100を用いた位

相シフトマスク 200 の製造方法について説明する。また、遮光膜 3 にはクロムを含有する材料を適用し、ハードマスク膜 4 にはケイ素を含有する材料を適用している場合について説明する。

[0058] まず、マスクブランク 100 におけるハードマスク膜 4 に接して、レジスト膜をスピン塗布法によって形成する。次に、レジスト膜に対して、位相シフト膜に形成すべき転写用パターン（位相シフトパターン）である第 1 のパターンを電子線で露光描画し、さらに現像処理等の所定の処理を行い、位相シフトパターンを有する第 1 のレジストパターン 5 a を形成する（図 2（a）参照）。続いて、第 1 のレジストパターン 5 a をマスクとして、フッ素系ガスを用いたドライエッチングを行い、ハードマスク膜 4 に第 1 のパターン（ハードマスクパターン 4 a）を形成する（図 2（b）参照）。

[0059] 次に、第 1 のレジストパターン 5 a を除去してから、ハードマスクパターン 4 a をマスクとして、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスを用いたドライエッチングを行い、遮光膜 3 に第 1 のパターン（遮光パターン 3 a）を形成する（図 2（c）参照）。続いて、遮光パターン 3 a をマスクとして、フッ素系ガスを用いたドライエッチングを行い、位相シフト膜 2 に第 1 のパターン（位相シフトパターン 2 a）を形成し、かつ同時にハードマスクパターン 4 a も除去する（図 2（d）参照）。

[0060] 次に、マスクブランク 100 上にレジスト膜をスピン塗布法によって形成する。その後、レジスト膜に対して、遮光膜 3 に形成すべきパターン（遮光パターン）である第 2 のパターンを電子線で露光描画し、さらに現像処理等の所定の処理を行い、遮光パターンを有する第 2 のレジストパターン 6 b を形成する（図 2（e）参照）。ここで、第 2 のパターンは比較的大きなパターンなので、電子線を用いた露光描画に換えて、スループットの高いレーザー描画装置によるレーザー光を用いた露光描画とすることも可能である。

続いて、第 2 のレジストパターン 6 b をマスクとして、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスを用いたドライエッチングを行い、遮光膜 3 に第 2 のパターン（遮光パターン 3 b）を形成する（図 2（f）参照）。さらに、第 2 のレ

ジストパターン 6 b を除去し、洗浄等の所定の処理を経て、位相シフトマスク 200 を得る（図 2（g）参照）。

[0061] 前記のドライエッチングで使用される塩素系ガスとしては、塩素（Cl）が含まれていれば特に制限はない。例えば、 Cl_2 、 SiCl_2 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 BCl_3 等が挙げられる。また、前記のドライエッチングで使用されるフッ素系ガスとしては、フッ素（F）が含まれていれば特に制限はない。例えば、 CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_4F_8 、 SF_6 等が挙げられる。特に、C を含まないフッ素系ガスは、ガラス基板に対するエッチングレートが比較的低いと、ガラス基板へのダメージをより小さくすることができる。

[0062] 本発明の位相シフトマスク 200 は、前記のマスクブランク 100 を用いて作製されたものである。このため、転写用パターンが形成された位相シフト膜（位相シフトパターン）は ArF 露光光に対する透過率が 10% 以上 20% 以下であり、かつ位相シフトパターンを透過した露光光と位相シフトパターンの厚さと同じ距離だけ空気中を通過した露光光との間における位相差が 150 度以上 190 度の範囲内となっており、高い位相シフト効果を生じさせることができる。それに加え、位相シフトマスク 200 の製造工程の途中で行われるマスク検査で発見された黒欠陥に対する EB 欠陥修正時において、エッチング終点を比較的容易に検出することができる。

[0063] [半導体デバイスの製造]

本発明の半導体デバイスの製造方法は、前記の位相シフトマスク 200 または前記のマスクブランク 100 を用いて製造された位相シフトマスク 200 を用い、半導体基板上のレジスト膜に転写用パターンを露光転写することを特徴としている。本発明の位相シフトマスク 200 は高い位相シフト効果を生じさせるため、本発明の位相シフトマスク 200 を用いて半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写すると、半導体デバイス上のレジスト膜に設計仕様を十分に満たす精度でパターンを形成することができる。また、その製造途中で黒欠陥部分を EB 欠陥修正で修正した位相シフトマスクを用いて半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写した場合においても、その位相シフ

トマスクの黒欠陥が存在していたパターン部分に対応する半導体デバイス上のレジスト膜に転写不良が発生することを防止できる。このため、このレジストパターンをマスクとして、被加工膜をドライエッチングして回路パターンを形成した場合、精度不足や転写不良に起因する配線短絡や断線のない高精度で歩留まりの高い回路パターンを形成することができる。

実施例

[0064] 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。

(実施例 1)

[マスクブランクの製造]

主表面の寸法が約 152 mm×約 152 mm で、厚さが約 6.35 mm の合成石英ガラスからなる透光性基板 1 を準備した。この透光性基板 1 は、端面および主表面を所定の表面粗さ以下（二乗平均平方根粗さ R_q で 0.2 nm 以下）に研磨され、その後、所定の洗浄処理および乾燥処理を施されたものである。

[0065] 次に、枚葉式 DC スパッタリング装置内に透光性基板 1 を設置し、モリブデン (Mo) とケイ素 (Si) との混合ターゲット (Mo : Si = 8 原子% : 92 原子%) を用い、アルゴン (Ar)、窒素 (N_2)、酸素 (O_2) およびヘリウム (He) の混合ガスをスパッタリングガスとする反応性スパッタリング (DC スパッタリング) により、透光性基板 1 上に、モリブデン、ケイ素、窒素および酸素からなる位相シフト膜 2 (MoSiON 膜) を 74 nm の厚さで形成した。以上の手順により、透光性基板 1 の表面に接して単層の位相シフト膜 2 を 74 nm の厚さで形成した。

[0066] 次に、この位相シフト膜 2 が形成された透光性基板 1 に対して、位相シフト膜 2 の膜応力を低減するため、および表層に酸化層を形成するための加熱処理を行った。具体的には、加熱炉（電気炉）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。別の透光性基板 1 の主表面に対して、同条件で位相シフト膜 2 を成膜し、加熱処理を行ったものを準備した。位相シフト量測定装置（レーザーテック社製 MPM19

3) を用いて、その位相シフト膜2の波長193nmの光に対する透過率と位相差を測定したところ、透過率が12.3%、位相差が176.5度(deg)であった。また、この位相シフト膜2に対して、STEM(Scanning Transmission Electron Microscope)とEDXで分析したところ、位相シフト膜2の表面から約1.5nm程度の厚さで酸化層が形成されていることが確認された。さらに、この位相シフト膜2に対し、分光エリプソメーター(J. A. Wooliam社製 M-2000D)を用いて光学特性を測定したところ、波長193nmに対する屈折率 n は2.33、消衰係数 k は0.42であった(以降に記載の各薄膜の屈折率 n および消衰係数 k は、同じ分光エリプソメーターで測定)。

[0067] 上記と同様の手順で別の透光性基板1に位相シフト膜2を形成したものを準備し、その位相シフト膜2の膜組成をXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy: X線光電子分光法)で測定し、その測定結果をRBS(Rutherford Backscattering Spectrometry: ラザフォード後方散乱分光法)測定結果に相当するように補正(校正)した。その結果、表層の酸化層を除いた部分の位相シフト膜2の組成は、Moが2.8原子%、Siが43.4原子%、Oが14.0原子%、そしてNが39.8原子%であった。したがって、位相シフト膜2の $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{Si})$ は6.1%、 Si/O は3.1である。また、位相シフト膜2の表層の酸化層を除いた部分では、膜厚方向での組成傾斜は特に認められなかった。

[0068] 次に、枚葉式DCスパッタリング装置内に位相シフト膜2が形成された透光性基板1を設置し、クロム(Cr)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)、二酸化炭素(CO₂)、窒素(N₂)およびヘリウム(He)の混合ガスをスパッタリングガスとして、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)を行って、位相シフト膜2上にCrOCNからなる遮光膜3の最下層を16nmの厚さで形成した。この最下層は、波長193nmの光に対する屈折率

n が2.29、消衰係数 k が1.00であった。次に、同じクロム(Cr)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)、二酸化炭素(CO₂)、窒素(N₂)およびヘリウム(He)の混合ガスをスパッタリングガスとして、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)を行って、遮光膜3の最下層上にCrOCNからなる遮光膜3の下層を41nmの厚さで形成した。この下層は、波長193nmの光に対する屈折率 n が1.80、消衰係数 k が1.22であった。

[0069] 次に、同じクロム(Cr)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)および窒素(N₂)の混合ガスをスパッタリングガスとして、反応性スパッタリング(DCスパッタリング)を行って、遮光膜3の下層上にCrNからなる遮光膜3の上層を6nmの厚さで形成した。この上層は、波長193nmの光に対する屈折率 n が1.51、消衰係数 k が1.60であった。以上の方法により、位相シフト膜2側からCrOCNからなる最下層、CrOCNからなる下層、CrNからなる上層の3層構造からなるクロム系材料の遮光膜3を合計膜厚63nmで形成した。なお、この位相シフト膜2と遮光膜3の積層構造における波長193nmの光学濃度(OD)を測定したところ、3.0以上であった。

[0070] さらに、枚葉式RFスパッタリング装置内に、位相シフト膜2および遮光膜3が積層された透光性基板1を設置し、二酸化ケイ素(SiO₂)ターゲットを用い、アルゴン(Ar)ガスをスパッタリングガスとして、RFスパッタリングを行って、遮光膜3の上にケイ素および酸素からなるハードマスク膜4を5nmの厚さで形成した。以上の方法により、透光性基板1上に、単層の位相シフト膜2、3層構造の遮光膜3およびハードマスク膜4が積層された構造のマスクブランク100を製造した。

[0071] [位相シフトマスクの製造]

次に、この実施例1のマスクブランク100を用い、以下の手順で実施例1の位相シフトマスク200を作製した。最初に、ハードマスク膜4の表面にHMDS処理を施した。続いて、スピン塗布法によって、ハードマスク膜

4の表面に接して、電子線描画用化学増幅型レジストからなるレジスト膜を膜厚80nmで形成した。次に、このレジスト膜に対して、位相シフト膜2に形成すべき位相シフトパターンである第1のパターンを電子線描画し、所定の現像処理を行い、第1のパターンを有する第1のレジストパターン5aを形成した(図2(a)参照)。なお、この時電子線描画した第1のパターンには、位相シフト膜2に黒欠陥が形成されるように、本来形成されるべき位相シフトパターンの他にプログラム欠陥を加えておいた。

[0072] 次に、第1のレジストパターン5aをマスクとし、 CF_4 ガスを用いたドライエッチングを行い、ハードマスク膜4に第1のパターン(ハードマスクパターン4a)を形成した(図2(b)参照)。

[0073] 次に、第1のレジストパターン5aをアッシングや剥離液などにより除去した。続いて、ハードマスクパターン4aをマスクとし、塩素と酸素の混合ガス(ガス流量比 $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$)を用いたドライエッチングを行い、遮光膜3に第1のパターン(遮光パターン3a)を形成した(図2(c)参照)。

次に、遮光パターン3aをマスクとし、フッ素系ガス($\text{SF}_6 + \text{He}$)を用いたドライエッチングを行い、位相シフト膜2に第1のパターン(位相シフトパターン2a)を形成し、かつ同時にハードマスクパターン4aを除去した(図2(d)参照)。

[0074] 次に、遮光パターン3a上に、スピン塗布法によって、電子線描画用化学増幅型レジストからなるレジスト膜を膜厚150nmで形成した。次に、レジスト膜に対して、遮光膜3に形成すべきパターン(遮光パターン)である第2のパターンを露光描画し、さらに現像処理等の所定の処理を行い、遮光パターンを有する第2のレジストパターン6bを形成した(図2(e)参照)。続いて、第2のレジストパターン6bをマスクとして、塩素と酸素の混合ガス(ガス流量比 $\text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$)を用いたドライエッチングを行い、遮光膜3に第2のパターン(遮光パターン3b)を形成した(図2(f)参照)。さらに、第2のレジストパターン6bを除去し、洗浄等の所定の

処理を経て、位相シフトマスク200を得た（図2（g）参照）。

[0075] 作製した実施例1のハーフトーン型の位相シフトマスク200に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の位相シフトパターン2aに黒欠陥が確認された。その黒欠陥部分に対し、電子線とXeF₂ガスを用いるEB欠陥修正を行ったところ、エッチング終点を容易に検出することができ、透光性基板1の表面へのエッチングを最小限にとどめることができた。

[0076] EB欠陥修正を行った後の実施例1のハーフトーン型の位相シフトマスク200に対し、AIMS193（Carl Zeiss社製）を用いて、波長193nmの露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写した時における転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、設計仕様を十分に満たしていた。また、EB欠陥修正を行った部分の転写像は、それ以外の領域の転写像に比べて遜色のないものであった。この結果から、EB欠陥修正を行った後の実施例1の位相シフトマスクを露光装置のマスクステージにセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したとしても、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンを高精度に形成できると言える。

[0077] （実施例2）

〔マスクブランクの製造〕

実施例1と同様の手順で、透光性基板1を準備した。次に、枚葉式DCスパッタリング装置内に透光性基板1を設置し、モリブデン（Mo）とケイ素（Si）との混合ターゲット（Mo：Si＝8原子%：92原子%）を用い、アルゴン（Ar）、窒素（N₂）、酸素（O₂）およびヘリウム（He）の混合ガスをスパッタリングガスとする反応性スパッタリング（DCスパッタリング）により、透光性基板1上に、モリブデン、ケイ素、窒素および酸素からなる位相シフト膜2（MoSiON膜）を74nmの厚さで形成した。以上の手順により、透光性基板1の表面に接して単層の位相シフト膜2を74nmの厚さで形成した。

[0078] 次に、この位相シフト膜2が形成された透光性基板1に対して、位相シフト膜2の膜応力を低減するため、および表層に酸化層を形成するための加熱処理を行った。具体的には、加熱炉（電気炉）を用いて、大気中で加熱温度を450℃、加熱時間を1.5時間として、加熱処理を行った。別の透光性基板1の主表面に対して、同条件で位相シフト膜2を成膜し、加熱処理を行ったものを準備した。位相シフト量測定装置（レーザーテック社製 MPM 193）を用いて、その位相シフト膜2の波長193nmの光に対する透過率と位相差を測定したところ、透過率が12.3%、位相差が176.4度（deg）であった。また、この位相シフト膜2に対して、STEM（Scanning Transmission Electron Microscope）とEDXで分析したところ、位相シフト膜2の表面から約1.6nm程度の厚さで酸化層が形成されていることが確認された。さらに、この位相シフト膜2に対し、分光エリプソメーター（J. A. Woollam 社製 M-2000D）を用いて光学特性を測定したところ、波長193nmに対する屈折率 n は2.33、消衰係数 k は0.42であった。

[0079] 実施例1と同様に、別の透光性基板1に位相シフト膜2を形成したものを準備し、その位相シフト膜2の膜組成をXPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy：X線光電子分光法）で測定し、その測定結果をRBS（Rutherford Backscattering Spectrometry：ラザフォード後方散乱分光法）測定結果に相当するように補正（較正）した。その結果、表層の酸化層を含めた位相シフト膜2の全体の組成は、Moが2.7原子%、Siが43.4原子%、Oが14.4原子%、そしてNが39.5原子%であった（ただし、スパッタで位相シフト膜2を掘り込まずに測定する位相シフト膜2の表面の測定値は、コンタミネーションの影響を大きく受けてしまうため、測定結果から除外している。）。したがって、位相シフト膜2の $\text{Mo}/(\text{Mo}+\text{Si})$ は5.9%、 Si/O は3.0である。なお、位相シフト膜2の表層の酸化層を除いた部分では、膜厚方向での組成傾斜は特に認められなかった。

[0080] 次に、実施例 1 と同様の手順で、位相シフト膜 2 上に遮光膜 3 およびハードマスク膜 4 を順に形成した。以上の方法により、透光性基板 1 上に、単層の位相シフト膜 2、3 層構造の遮光膜 3 およびハードマスク膜 4 が積層された構造を有する実施例 2 のマスクブランク 100 を製造した。

[0081] [位相シフトマスクの製造]

次に、この実施例 2 のマスクブランク 100 を用い、実施例 1 と同様の手順によって、実施例 2 の位相シフトマスク 200 を作製した。

[0082] 作製した実施例 2 のハーフトーン型の位相シフトマスク 200 に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の位相シフトパターン 2a に黒欠陥が確認された。その黒欠陥部分に対し、電子線と XeF_2 ガスを用いる EB 欠陥修正を行ったところ、エッチング終点を容易に検出することができ、透光性基板 1 の表面へのエッチングを最小限にとどめることができた。

[0083] EB 欠陥修正を行った後の実施例 2 のハーフトーン型の位相シフトマスク 200 に対し、AIMS 193 (Carl Zeiss 社製) を用いて、波長 193 nm の露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写した時における転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、設計仕様を十分に満たしていた。また、EB 欠陥修正を行った部分の転写像は、それ以外の領域の転写像に比べて遜色のないものであった。この結果から、EB 欠陥修正を行った後の実施例 2 の位相シフトマスクを露光装置のマスクステージにセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写したとしても、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンを高精度に形成できると言える。

[0084] (比較例 1)

[マスクブランクの製造]

比較例 1 のマスクブランクは、位相シフト膜 2 の膜組成を実施例 1 から変更した例であって、位相シフト膜 2 以外については、実施例 1 と同様の方法で製造した。この比較例 1 の位相シフト膜 2 を構成する元素は実施例 1 と同

じで、モリブデン、ケイ素、窒素および酸素からなり、また実施例 1 と同様に単層構造の膜（MoSiON 膜）である。但し、成膜条件を変えて膜の成分比率（膜組成）を変更した。具体的には、枚葉式 DC スパッタリング装置内に透光性基板 1 を設置し、モリブデン（Mo）とケイ素（Si）との混合焼結ターゲット（Mo : Si = 4 原子% : 96 原子%）を用い、アルゴン（Ar）、窒素（N₂）、酸素（O₂）およびヘリウム（He）の混合ガスをスパッタリングガスとする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、ケイ素、窒素および酸素からなる位相シフト膜 2 を 66 nm の厚さで形成した。位相シフト膜 2 の材料組成は、ガス流量などを実施例 1 の時とは変えることによって調整した。

[0085] また、実施例 1 と同様の処理条件で、この位相シフト膜 2 に対しても加熱処理を行った。別の透光性基板 1 の主表面に対して、同条件でこの比較例 1 の位相シフト膜 2 を成膜し、加熱処理を行ったものを準備した。位相シフト量測定装置（レーザーテック社製 MPM193）を用いて、その位相シフト膜 2 の波長 193 nm の光における透過率と位相差を測定したところ、透過率が 12.1%、位相差が 177.1 度（deg）であった。また、位相シフト膜 2 に対して、STEM と EDX で分析したところ、位相シフト膜 2 の表面から約 1.7 nm 程度の厚さで酸化層が形成されていることが確認された。さらに、この位相シフト膜 2 に対し、分光エリプソメーターを用いて位相シフト膜 2 の各光学特性を測定したところ、波長 193 nm の光において屈折率 n が 2.48、消衰係数 k が 0.45 であった。

[0086] 上記と同様の手順で透光性基板 1 上に位相シフト膜 2 を形成したものを準備し、その位相シフト膜 2 の膜組成を XPS で測定し、その測定結果を RBS 測定結果に相当するように補正（校正）した。その結果、表層の酸化層を除いた部分の位相シフト膜 2 の組成は、Mo が 1.9 原子%、Si が 47.1 原子%、O が 16.1 原子%、そして N が 34.9 原子% であった。したがって、位相シフト膜 2 の $\text{Mo} / (\text{Mo} + \text{Si})$ は 3.9%、 Si / O は 2.9 である。また、位相シフト膜 2 の表層部を除いた部分では、膜厚方向で

の組成傾斜は特に認められなかった。

[0087] 以上の手順により、透光性基板 1（合成石英ガラス）上に、MoSiON からなる位相シフト膜 2、遮光膜 3 およびハードマスク膜 4 が積層された構造を備える比較例 1 のマスクブランクを製造した。

[0088] [位相シフトマスクの製造]

次に、この比較例 1 のマスクブランク 100 を用い、実施例 1 と同様の方法で、比較例 1 の位相シフトマスク 200 を作製した。

[0089] 作製した比較例 1 のハーフトーン型の位相シフトマスク 200 に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の位相シフトパターン 2a に黒欠陥が確認された。その黒欠陥部分に対して EB 欠陥修正を行ったところ、エッチング終点を検出することが難しく、透光性基板 1 の表面からエッチングが進んでしまった。

[0090] EB 欠陥修正を行った後の比較例 1 のハーフトーン型の位相シフトマスク 200 に対し、AIMS 193（Carl Zeiss 社製）を用いて、波長 193 nm の露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写した時における転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、EB 欠陥修正を行った部分以外では、概ね設計仕様を十分に満たしていた。しかし、EB 欠陥修正を行った部分の転写像は、透光性基板 1 へのエッチングの影響等に起因して転写不良が発生するレベルのものであった。この結果から、EB 欠陥修正を行った後の比較例 1 の位相シフトマスク 200 を露光装置のマスクステージにセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写した場合、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンには、回路パターンの断線や短絡が発生することが予想される。

[0091] （比較例 2）

[マスクブランクの製造]

比較例 2 のマスクブランクは、位相シフト膜 2 の膜組成を実施例 1 から変更した例であって、位相シフト膜 2 以外については、実施例 1 と同様の方法

で製造した。この比較例2の位相シフト膜2を構成する元素は実施例1と同じで、モリブデン、ケイ素、窒素および酸素からなり、また実施例1と同様に単層構造の膜（MoSiON膜）である。但し、成膜条件を変えて膜の成分比率（膜組成）を変更した。具体的には、枚葉式DCスパッタリング装置内に透光性基板1を設置し、モリブデン（Mo）とケイ素（Si）との混合焼結ターゲット（Mo：Si＝4原子%：96原子%）を用い、アルゴン（Ar）、窒素（N₂）、酸素（O₂）およびヘリウム（He）の混合ガスをスパッタリングガスとする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、ケイ素、窒素および酸素からなる位相シフト膜2を66nmの厚さで形成した。位相シフト膜2の材料組成は、ガス流量などを実施例1の時とは変えることによって調整した。

[0092] また、実施例2と同様の処理条件で、この位相シフト膜2に対しても加熱処理を行った。別の透光性基板1の主表面に対して、同条件でこの比較例2の位相シフト膜2を成膜し、加熱処理を行ったものを準備した。位相シフト量測定装置（レーザーテック社製 MPM193）を用いて、その位相シフト膜2の波長193nmの光における透過率と位相差を測定したところ、透過率が12.1%、位相差が177.0度（deg）であった。また、位相シフト膜2に対して、STEMとEDXで分析したところ、位相シフト膜2の表面から約1.8nm程度の厚さで酸化層が形成されていることが確認された。さらに、この位相シフト膜2に対し、分光エリプソメーターを用いて位相シフト膜2の各光学特性を測定したところ、波長193nmの光において屈折率nが2.48、消衰係数kが0.45であった。

[0093] 上記と同様の手順で透光性基板1上に位相シフト膜2を形成したものを準備し、その位相シフト膜2の膜組成をXPSで測定し、その測定結果をRBS測定結果に相当するように補正（校正）した。その結果、表層の酸化層を含めた位相シフト膜2の全体の組成は、Moが1.9原子%、Siが46.8原子%、Oが16.6原子%、そしてNが34.7原子%であった（ただし、スパッタで位相シフト膜2を掘り込まずに測定する位相シフト膜2の表

面の測定値は、コンタミネーションの影響を大きく受けてしまうため、測定結果から除外している。）。したがって、位相シフト膜2の $\text{Mo}/(\text{Mo} + \text{Si})$ は3.9%、 Si/O は2.8である。なお、位相シフト膜2の表層部を除いた部分では、膜厚方向での組成傾斜は特に認められなかった。

[0094] 以上の手順により、透光性基板1（合成石英ガラス）上に、 MoSiON からなる位相シフト膜2、遮光膜3およびハードマスク膜4が積層された構造を備える比較例2のマスクブランクを製造した。

[0095] [位相シフトマスクの製造]

次に、この比較例2のマスクブランク100を用い、実施例1と同様の方法で、比較例2の位相シフトマスク200を作製した。

[0096] 作製した比較例2のハーフトーン型の位相シフトマスク200に対してマスク検査装置によってマスクパターンの検査を行ったところ、プログラム欠陥を配置していた箇所の位相シフトパターン2aに黒欠陥が確認された。その黒欠陥部分に対してEB欠陥修正を行ったところ、エッチング終点を検出することが難しく、透光性基板1の表面からエッチングが進んでしまった。

[0097] EB欠陥修正を行った後の比較例2のハーフトーン型の位相シフトマスク200に対し、AIMS193（Carl Zeiss社製）を用いて、波長193nmの露光光で半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写した時における転写像のシミュレーションを行った。このシミュレーションの露光転写像を検証したところ、EB欠陥修正を行った部分以外では、概ね設計仕様を十分に満たしていた。しかし、EB欠陥修正を行った部分の転写像は、透光性基板1へのエッチングの影響等に起因して転写不良が発生するレベルのものであった。この結果から、EB欠陥修正を行った後の比較例2の位相シフトマスク200を露光装置のマスクステージにセットし、半導体デバイス上のレジスト膜に露光転写した場合、最終的に半導体デバイス上に形成される回路パターンには、回路パターンの断線や短絡が発生することが予想される。

符号の説明

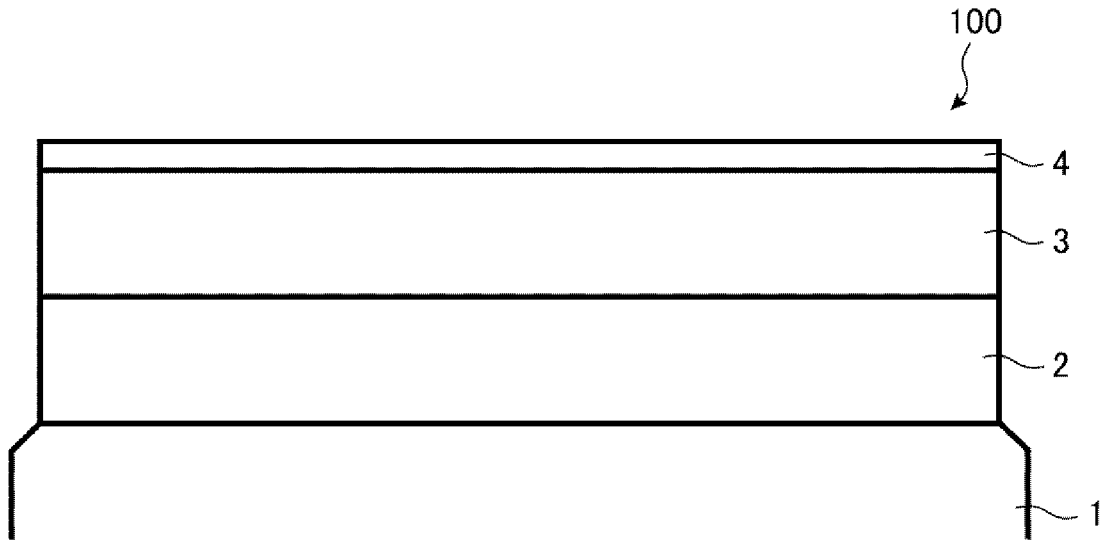
- [0098] 1 透光性基板
- 2 位相シフト膜
- 2 a 位相シフトパターン
- 3 遮光膜
- 3 a, 3 b 遮光パターン
- 4 ハードマスク膜
- 4 a ハードマスクパターン
- 5 a 第1のレジストパターン
- 6 b 第2のレジストパターン
- 1 0 0 マスクブランク
- 2 0 0 位相シフトマスク

請求の範囲

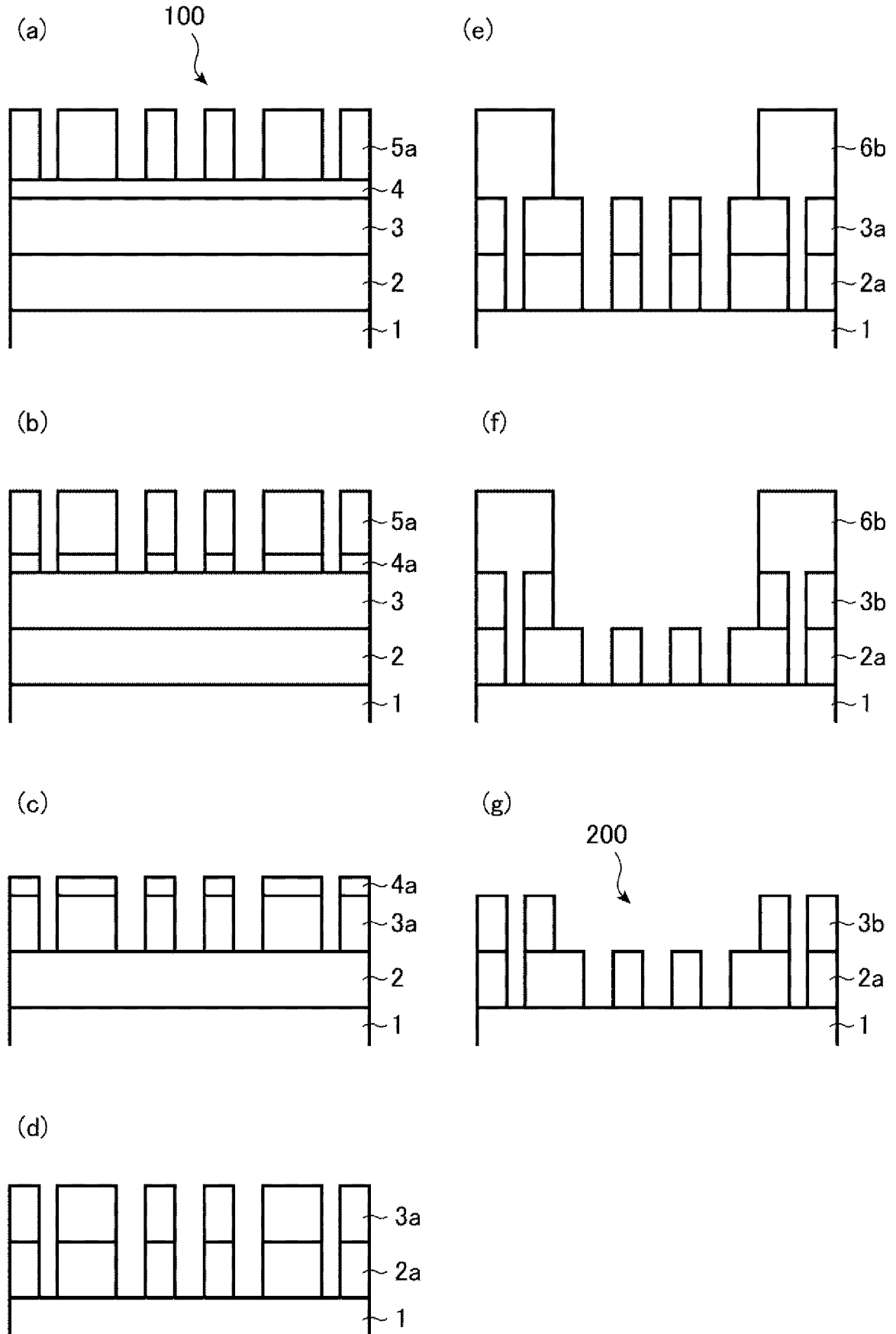
- [請求項1] 透光性基板上に位相シフト膜を備えたマスクブランクであって、
前記位相シフト膜は、ArFエキシマレーザーの露光光を10%以上20%以下の透過率で透過させる機能と、前記位相シフト膜を透過した前記露光光に対して前記位相シフト膜の厚さと同じ距離だけ空気中を通過した前記露光光との間で150度以上190度以下の位相差を生じさせる機能とを有し、
前記位相シフト膜は、金属、ケイ素、窒素および酸素を含有する材料で形成され、
前記位相シフト膜における前記金属およびケイ素の合計含有量に対する前記金属の含有量の比率は、5%以上10%以下であり、
前記位相シフト膜の酸素含有量は10原子%以上であり、
前記位相シフト膜のケイ素含有量は、酸素含有量の3倍以上であることを特徴とするマスクブランク。
- [請求項2] 前記位相シフト膜の酸素含有量は20原子%以下であることを特徴とする請求項1記載のマスクブランク。
- [請求項3] 前記位相シフト膜の窒素含有量は30原子%以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のマスクブランク。
- [請求項4] 前記位相シフト膜の窒素含有量は45原子%以下であ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。
- [請求項5] 前記位相シフト膜は、前記透光性基板の表面に接して形成されてい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。
- [請求項6] 前記位相シフト膜は、厚さが90nm以下である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。
- [請求項7] 前記位相シフト膜は、表層にその表層を除いた部分の領域よりも酸素含有量が多い層を有することを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載のマスクブランク。

- [請求項8] 前記位相シフト膜上に、遮光膜を備えることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載のマスクブランク。
- [請求項9] 請求項 8 記載のマスクブランクの前記位相シフト膜に転写用パターンが形成され、前記遮光膜に遮光帯パターンが形成されていることを特徴とする位相シフトマスク。
- [請求項10] 請求項 8 記載のマスクブランクを用いた位相シフトマスクの製造方法であって、
ドライエッチングにより前記遮光膜に転写用パターンを形成する工程と、
前記転写用パターンを有する遮光膜をマスクとするドライエッチングにより前記位相シフト膜に転写用パターンを形成する工程と、
遮光帯パターンを有するレジスト膜をマスクにして、ドライエッチングにより、前記遮光膜に遮光帯パターンを形成する工程と
を備えることを特徴とする位相シフトマスクの製造方法。
- [請求項11] 請求項 9 記載の位相シフトマスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写用パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。
- [請求項12] 請求項 10 記載の位相シフトマスクの製造方法により製造された位相シフトマスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写用パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F1/32(2012.01)i, C23C14/06(2006.01)i, G03F1/54(2012.01)i, G03F1/74(2012.01)i, H01L21/3065(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F1/32, C23C14/06, G03F1/54, G03F1/74, H01L21/3065

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-009038 A (Hoya Corp.), 14 January 2010 (14.01.2010), paragraphs [0073] to [0082] & US 2010/0092874 A1 paragraphs [0111] to [0126] & DE 102009027150 A & KR 10-2010-0002162 A & TW 201024912 A	1-6, 8-12 7
Y A	JP 2010-156880 A (Hoya Corp.), 15 July 2010 (15.07.2010), paragraphs [0007] to [0011], [0071] to [0097] & US 2010/0167185 A1 paragraphs [0009], [0107] to [0164] & DE 102009060677 A & KR 10-2010-0080413 A & TW 201030455 A	7 1-6, 8-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
06 April 2016 (06.04.16)

Date of mailing of the international search report
19 April 2016 (19.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051378

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2010-217514 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), paragraphs [0004], [0009] to [0011] (Family: none)	7 1-6, 8-12
Y A	JP 2007-078712 A (Toshiba Corp.), 29 March 2007 (29.03.2007), paragraphs [0013] to [0043] (Family: none)	7 1-6, 8-12
Y A	JP 2010-186069 A (Hoya Corp.), 26 August 2010 (26.08.2010), paragraphs [0030] to [0040] & US 2012/0034552 A1 paragraphs [0058] to [0075] & WO 2010/092879 A1 & TW 201109831 A & KR 10-2011-0126687 A	7 1-6, 8-12
A	JP 2004-301993 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 October 2004 (28.10.2004), entire text; all drawings & US 2004/0191646 A1 entire text; all drawings & TW 249188 B & KR 10-2004-0086781 A	1-12
A	JP 2005-241693 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 September 2005 (08.09.2005), entire text; all drawings & US 2005/0186487 A1 entire text; all drawings & KR 10-2006-0043090 A & TW 200537240 A	1-12
A	WO 2007/037383 A1 (Hoya Corp.), 05 April 2007 (05.04.2007), entire text; all drawings & JP 2012-185505 A & US 2009/0233182 A1 entire text; all drawings & KR 10-2008-0059614 A & TW 201428417 A	1-12
A	WO 2015/025922 A1 (Dainippon Printing Co., Ltd.), 26 February 2015 (26.02.2015), entire text; all drawings & JP 2015-62048 A & TW 201514609 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F1/32(2012.01)i, C23C14/06(2006.01)i, G03F1/54(2012.01)i, G03F1/74(2012.01)i, H01L21/3065(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F1/32, C23C14/06, G03F1/54, G03F1/74, H01L21/3065

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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）

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
X Y	JP 2010-009038 A (HOYA株式会社) 2010.01.14, 段落0073-0082 & US 2010/0092874 A1, 段落0111-0126 & DE 102009027150 A & KR 10-2010-0002162 A & TW 201024912 A	1-6, 8-12 7
Y A	JP 2010-156880 A (HOYA株式会社) 2010.07.15, 段落0007-0011, 0071-0097 & US 2010/0167185 A1, 段落0009, 0107-0164 & DE 102009060677 A & KR 10-2010-0080413 A & TW 201030455 A	7 1-6, 8-12

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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矛盾するものではなく、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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.04.2016

国際調査報告の発送日

19.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐野 浩樹

2G

4071

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

C (続き) . 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
Y A	JP 2010-217514 A (凸版印刷株式会社) 2010. 09. 30, 段落 0004, 0009-0011 (ファミリーなし)	7 1-6, 8-12
Y A	JP 2007-078712 A (株式会社東芝) 2007. 03. 29, 段落 0013-0043 (ファミリーなし)	7 1-6, 8-12
Y A	JP 2010-186069 A (HOYA株式会社) 2010. 08. 26, 段落 0030-0040 & US 2012/0034552 A1, 段落 0058-0075 & WO 2010/092879 A1 & TW 201109831 A & KR 10-2011-0126687 A	7 1-6, 8-12
A	JP 2004-301993 A (信越化学工業株式会社) 2004. 10. 28, 全文全図 & US 2004/0191646 A1, 全文全図 & TW 249188 B & KR 10-2004-0086781 A	1-12
A	JP 2005-241693 A (信越化学工業株式会社) 2005. 09. 08, 全文全図 & US 2005/0186487 A1, 全文全図 & KR 10-2006-0043090 A & TW 200537240 A	1-12
A	WO 2007/037383 A1 (HOYA株式会社) 2007. 04. 05, 全文全図 & JP 2012-185505 A & US 2009/0233182 A1, 全文全図 & KR 10-2008-0059614 A & TW 201428417 A	1-12
A	WO 2015/025922 A1 (大日本印刷株式会社) 2015. 02. 26, 全文全図 & JP 2015-62048 A & TW 201514609 A	1-12