(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
2018年12月20日(20.12.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/230233 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 1/32 (2012.01) *G03F 7/20* (2006.01)
G03F 1/58 (2012.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/018872

(22) 国際出願日： 2018年5月16日(16.05.2018)

(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 2017-116510 2017年6月14日(14.06.2017) JP

(71) 出願人: ＨＯＹＡ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: 橋本 雅広 (**HASHIMOTO, Masahiro**); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目１０番１号 ＨＯＹＡ株式会社内 Tokyo (JP). 宍戸 博明 (**SHISHIDO, Hiroaki**); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目１０番１号 ＨＯＹＡ株式会社内 Tokyo (JP).

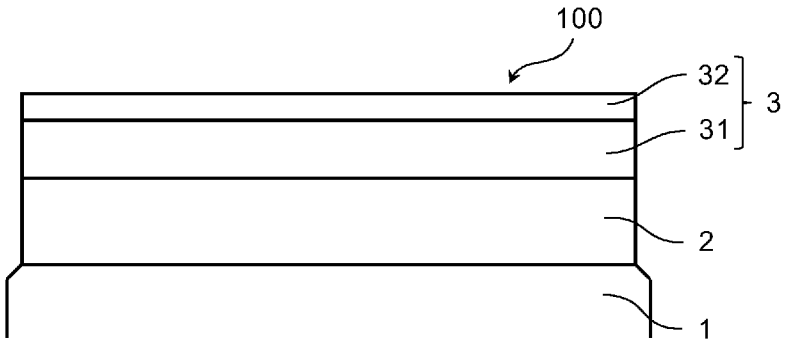
(74) 代理人: 池田 憲保, 外 (**IKEDA, Noriyasu** et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋１丁目１９番４号 難波ビル Tokyo (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

WO 2018/230233 A1

(54) **Title:** MASK BLANK, PHASE SHIFT MASK AND METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE

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



(57) **Abstract:** This mask blank (100) has a structure wherein a phase shift film (2) and a light-blocking film (3) are sequentially laminated in this order on a light-transmitting substrate (1). The optical density of the multilayer structure composed of the phase shift film and the light-blocking film with respect to exposure light, which is an ArF excimer laser, is 3.5 or more; and the light-blocking film has a structure wherein a lower layer (31) and an upper layer (32) are laminated sequentially from the light-transmitting substrate side. The lower layer is formed from a material wherein the total content of chromium, oxygen, nitrogen and carbon is 90% by atom or more; and the upper layer is formed from a material wherein the total content of metals and silicon is 80% by atom or more. The extinction coefficient kU of the upper layer for the exposure light is higher than the extinction coefficient kL of the lower layer for the exposure light.

(57) 要約：マスクブランク（１００）は、透光性基板（１）上に、位相シフト膜（２）と遮光膜（３）がこの順に積層した構造を備える。位相シフト膜と遮光膜の積層構造でのＡｒＦエキシマレーザーの露光光に対する光学濃度は３．５以上であり、遮光膜は、透光性基板側から下層（３１）および上層（３２）が積層した構造を備える。下層は、クロム、酸素、窒素および炭素の合計含有量が９０原子％以上である材料からなり、上層は、金属およびケイ素の合計含有量が８０原子％以上である材料からなる。上層の露光光に対する消衰係数ｋＵは、下層の露光光に対する消衰係数ｋＬよりも大きい。

［続葉有］

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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

マスクブランク、位相シフトマスク及び半導体デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、位相シフトマスク用のマスクブランク、位相シフトマスク及びこの位相シフトマスクを用いる半導体デバイスの製造方法に関する。

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ー法を用いて微細パターンの形成が行われている。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と呼ばれている基板が使用される。この転写用マスクは、一般に透光性のガラス基板上に、金属薄膜等からなる微細パターンを設けたものである。この転写用マスクの製造においてもフォトリソグラフィー法が用いられている。

[0003] 転写用マスクの種類としては、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知られている。このハーフトーン型位相シフトマスクは、透光性基板上に位相シフト膜のパターンを備えたものである。この位相シフト膜は、実質的に露光に寄与しない強度で光を透過させ、かつその位相シフト膜を透過した光に、同じ距離だけ空気中を通過した光に対して所定の位相差を生じさせる機能を有しており、これにより、いわゆる位相シフト効果を生じさせている。

[0004] 特許文献１に開示されているように、露光装置を用いて転写用マスクのパターンを１枚の半導体ウェハ上のレジスト膜に露光転写を行う場合、その転写用マスクのパターンをそのレジスト膜の異なる位置に繰り返し露光転写を行うのが一般的である。また、そのレジスト膜への繰り返し露光転写は、間隔を置かずに行われる。露光装置には、転写用マスクの転写パターンが形成されている領域（転写領域）だけに露光光が照射されるようにアパーチャー

が設けられている。しかし、アパーチャーによって露光光を被覆（遮蔽）する精度には限界があり、転写用マスクの転写領域よりも外側に露光光が漏れてしまうことは避け難い。このため、転写用マスクにおける転写パターンが形成される領域の外周領域は、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、上記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：Optical Dimension）を確保することが求められている。通常、転写用マスクの外周領域では、ＯＤが３以上（透過率　約０．１％以下）であると望ましいとされており、少なくとも２．８程度（透過率　約０．１６％）は必要とされている。

[0005] しかし、ハーフトーン型位相シフトマスクの位相シフト膜は、露光光を所定の透過率で透過させる機能を有しており、この位相シフト膜だけでは、転写用マスクの外周領域に求められている光学濃度を確保することが困難である。このため、特許文献１に開示されているように、ハーフトーン型位相シフトマスクの場合、外周領域の光半透光層の上に遮光層（遮光帯）を積層することで、光半透光層と遮光層の積層構造で上記の所定値以上の光学濃度を確保することが行われている。

[0006] 一方、特許文献２に開示されているように、ハーフトーン型位相シフトマスクのマスクブランクとして、透光性基板上に金属シリサイド系材料からなるハーフトーン位相シフト膜、クロム系材料からなる遮光膜、無機系材料からなるエッチングマスク膜が積層した構造を有するマスクブランクが以前より知られている。このマスクブランクを用いて位相シフトマスクを製造する場合、先ず、マスクブランクの表面に形成したレジストパターンをマスクとしてフッ素系ガスによるドライエッチングでエッチングマスク膜をパターニングする。次に、エッチングマスク膜パターンをマスクとして塩素と酸素の混合ガスによるドライエッチングで遮光膜をパターニングし、さらに遮光膜パターンをマスクとしてフッ素系ガスによるドライエッチングで位相シフト膜をパターニングする。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平７－１２８８４０号公報

特許文献2：国際公開第２００４／０９０６３５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 近年、ＡｒＦエキシマレーザ（波長１９３ｎｍ）を露光光とする露光技術においては、転写パターンの微細化が進み、露光光の波長よりも小さいパターン線幅に対応することが求められている。ＮＡ(Numerical Aperture)＝１以上の超高ＮＡ技術（液浸露光等）に加え、露光装置の照明をマスク上の全てのパターンに対して最適化する光源とマスクの最適化技術であるＳＭＯ（Source Mask Optimization）が適用されはじめている。このＳＭＯが適用された露光装置の照明系は複雑化しており、露光装置に位相シフトマスクをセットして露光光が照射されたとき、その露光光が位相シフトマスクの遮光膜（遮光帯）に対して多方向から入射するような状態になる場合がある。

[0009] 従来の遮光膜は、位相シフト膜を所定の透過率で透過した露光光が、その遮光膜の位相シフト膜側の表面から入射して位相シフト膜とは反対側の表面から出射することを前提として遮光性能（光学濃度）が決められている。しかし、上記の複雑化された照明系の露光光が位相シフトマスクに対して照射された場合、位相シフト膜を通過して遮光膜の位相シフト膜側の表面から入射した露光光が遮光帯のパターン側壁から出射してしまうことが従来よりも発生しやすくなっていることが判明した。このようなパターン側壁から出射してしまった露光光（漏れ光）は、十分に光量が減衰されていないため、半導体ウェハ上などに設けられたレジスト膜を少しではあるが感光させてしまう。レジスト膜の転写パターンが配置される領域が少しでも感光してしまうと、その領域に露光された転写パターンを現像して形成されたレジストパターンのＣＤ（Critical Dimension）が大きく低下する。

[0010] 図３は、半導体ウェハ上のレジスト膜に対して位相シフトマスクの転写パターンを４回繰り返し転写した場合の説明図である。像I_1は、位相シフトマ

スクの転写パターンを１回露光転写したときに転写された像であり、像I_2、I_3、I_4も同様である。像p_{1a}～p_{1e}は、同じ露光転写で転写されたパターンであり、像p_{2a}～p_{2e}、像p_{3a}～p_{3e}、像p_{4a}～p_{4e}も同様である。像S_1、S_2、S_3、S_4は、位相シフトマスクの遮光帯パターンが転写された像である。図３に示すように、露光装置による位相シフトマスクの転写パターンのレジスト膜への繰り返し露光転写は、間隔を置かずに行われる。このため、隣接する転写像の遮光帯パターンは重複して転写されている。図３中のS_{12}、S_{13}、S_{24}、S_{34}は、２つの遮光帯の転写像が重なって転写された領域であり、S_{1234}は、４つの遮光帯の転写像が重なって転写された領域である。

[0011] 近年では、半導体デバイスの微細化が著しいこともあって、図３の像p_{1a}～p_{1d}のように、位相シフト膜の転写パターンを遮光帯（像S_1）の近傍にまで配置することが増えてきている。半導体ウェハ上のレジスト膜に繰り返し転写する複数の転写パターンの配置は、隣接する遮光帯パターンが重複する位置関係になる。この遮光帯パターンが重複して露光転写された領域は、半導体ウェハに各チップが形成された後に切り離すときの切り取り代として利用される。

[0012] このような場合、遮光帯から発生する露光光の漏れ光によって、遮光帯の近傍に配置された微細パターンがレジスト膜に露光転写され、現像処理等を行ってレジストパターンが形成されたときに、ＣＤ精度が低下する現象が発生しやすくなっており、問題となっていた。特に、遮光帯パターンの露光転写を４回受けるレジスト膜の領域S_{1234}の近傍に配置されている微細パターン（図３中で一点鎖線の円で囲まれているパターンp_{1d}、p_{2c}、p_{3b}、p_{4a}）は漏れ光の積算照射量が多くなりやすく、特に問題となっていた。

[0013] これらの問題を解決する方法としては、単純に遮光膜の膜厚を厚くして遮光帯の光学濃度（ＯＤ）を上げることが考えられる。しかし、遮光膜の膜厚を厚くすると、遮光膜に転写パターンを形成するためのエッチングを行う時のマスクとなるレジストパターン（レジスト膜）の膜厚を厚くする必要が生

じる。従来、位相シフト膜はケイ素を含有する材料で形成されている場合が多く、遮光膜はこの位相シフト膜との間で高いエッチング選択性を有するクロムを含有する材料（クロム系材料）で形成される場合が多い。クロム系材料からなる遮光膜は、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングでパターニングするが、レジスト膜は塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングに対する耐性が低い。このため、遮光膜の膜厚を厚くするとレジスト膜の膜厚も大幅に厚くする必要が生じるが、このようなレジスト膜に微細パターンを形成するとレジストパターンの倒れや欠落の問題が生じやすくなる。

[0014] 一方、特許文献２に開示されているように、クロム系材料からなる遮光膜の上にケイ素を含有する材料からなるハードマスク膜を設けることでレジスト膜の膜厚を薄くすることは可能である。しかし、クロム系材料の遮光膜は、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングでパターニングするとき、パターン側壁方向へのエッチングが進みやすい傾向がある。このため、微細パターンを有するハードマスク膜をマスクとするドライエッチングを遮光膜に対して行った場合、その遮光膜の膜厚が厚いとサイドエッチング量が大きくなりやすく、遮光膜に形成された微細パターンのＣＤ精度が低下しやすい。遮光膜の微細パターンのＣＤ精度の低下は、この遮光膜の微細パターンをマスクとするドライエッチングで位相シフト膜に形成される微細パターンのＣＤ精度の低下につながり、問題となる。さらに、パターニング後の遮光膜に対して洗浄工程が行われるが、遮光膜の膜厚が厚いとこの洗浄時に遮光膜のパターンに倒れが発生しやすいという問題もある。

[0015] 上述した問題の解決のため、本発明は、透光性基板上にケイ素を含有する材料で形成された位相シフト膜とクロムを含有する材料で形成された層を含む遮光膜がこの順に積層した構造を備えるマスクブランクに関し、そのマスクブランクから製造された位相シフトマスクをＳＭＯが適用されるような複雑な照明系の露光装置にセットして、被転写対象物である半導体ウェハなどの上に設けられたレジスト膜に対して露光転写を行った場合においても、現

像処理後のそのレジスト膜に形成される微細パターンが高いＣＤ精度となるような、従来よりも高い光学濃度を位相シフト膜と遮光膜の積層構造で有するマスクブランクを提供することを第一の目的としている。

それに加えて本発明は、ドライエッチングによって遮光膜に形成される微細パターンのＣＤ精度が高く、遮光膜パターンの倒れの発生も抑制されたマスクブランクを提供することを第二の目的としている。

[0016] また、本発明は、このマスクブランクを用いて製造される位相シフトマスクに関し、その位相シフトマスクを複雑な照明系の露光装置にセットしてレジスト膜に対して露光転写を行った場合でも、現像処理後のそのレジスト膜に形成される微細パターンが高いＣＤ精度となるような、従来よりも高い光学濃度の遮光帯を形成でき、かつ位相シフト膜に精度よく微細なパターンを形成することが可能な位相シフトマスクを提供することを目的としている。

本発明はさらに、その位相シフトマスクを用いる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

[0017] 本発明は上記の課題を解決する手段として、以下の構成を有する。

[0018] （構成１）

透光性基板上に、位相シフト膜と遮光膜がこの順に積層した構造を備えるマスクブランクであって、

前記位相シフト膜と前記遮光膜の積層構造でのＡｒＦエキシマレーザーの露光光に対する光学濃度は３．５以上であり、

前記遮光膜は、前記透光性基板側から下層および上層が積層した構造を備え、

前記下層は、クロムを含有し、クロム、酸素、窒素および炭素の合計含有量が９０原子％以上である材料からなり、

前記上層は、金属およびケイ素を含有し、金属およびケイ素の合計含有量が８０原子％以上である材料からなり、

前記上層の前記露光光に対する消衰係数k_Uは、前記下層の前記露光光に対

する消衰係数k_Lよりも大きいことを特徴とするマスクブランク。

[0019] （構成２）

前記位相シフト膜は、前記露光光に対する透過率が１％以上であることを特徴とする構成１に記載のマスクブランク。

（構成３）

前記下層の消衰係数k_Lは２．０以下であり、前記上層の消衰係数k_Uは２．０よりも大きい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。

[0020] （構成４）

前記上層の前記露光光に対する屈折率n_Uは、前記下層の前記露光光に対する屈折率n_Lよりも小さく、前記上層の前記露光光に対する屈折率n_Uを前記下層の前記露光光に対する屈折率n_Lで除した比率n_U/n_Lが０．８以上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。

（構成５）

前記下層の屈折率n_Lは２．０以下であり、前記上層の屈折率n_Uは２．０よりも小さいことを特徴とする構成４に記載のマスクブランク。

（構成６）

前記下層は、クロム、酸素および炭素の合計含有量が９０原子％以上である材料からな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。

[0021] （構成７）

前記上層は、タンタルおよびケイ素の合計含有量が８０原子％以上である材料からな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。

（構成８）

前記位相シフト膜は、ケイ素を含有する材料からな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。

[0022] （構成９）

透光性基板上に、転写パターンを有する位相シフト膜と遮光帯パターンを有する遮光膜がこの順に積層した構造を備える位相シフトマスクであって、

前記位相シフト膜と前記遮光膜の積層構造でのＡｒＦエキシマレーザーの露光光に対する光学濃度は３．５以上であり、

前記遮光膜は、前記透光性基板側から下層および上層が積層した構造を備え、

前記下層は、クロムを含有し、クロム、酸素、窒素および炭素の合計含有量が９０原子％以上である材料からなり、

前記上層は、金属およびケイ素を含有し、金属およびケイ素の合計含有量が８０原子％以上である材料からなり、

前記上層の前記露光光に対する消衰係数k_Uは、前記下層の前記露光光に対する消衰係数k_Lよりも大きいことを特徴とする位相シフトマスク。

[0023] （構成１０）

前記位相シフト膜は、前記露光光に対する透過率が１％以上であることを特徴とする構成９に記載の位相シフトマスク。

（構成１１）

前記下層の消衰係数k_Lは２．０以下であり、前記上層の消衰係数k_Uは２．０よりも大きいことを特徴とする構成９または１０に記載の位相シフトマスク。

[0024] （構成１２）

前記上層の前記露光光に対する屈折率n_Uは、前記下層の前記露光光に対する屈折率n_Lよりも小さく、前記上層の前記露光光に対する屈折率n_Uを前記下層の前記露光光に対する屈折率n_Lで除した比率n_U/n_Lが０．８以上であることを特徴とする構成９から１１のいずれかに記載の位相シフトマスク。

（構成１３）

前記下層の屈折率n_Lは２．０以下であり、前記上層の屈折率n_Uは２．０よりも小さいことを特徴とする構成１２に記載の位相シフトマスク。

（構成１４）

前記下層は、クロム、酸素および炭素の合計含有量が９０原子％以上である材料からなることを特徴とする構成９から１３のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0025] （構成１５）

前記上層は、タンタルおよびケイ素の合計含有量が８０原子％以上である材料からなることを特徴とする構成９から１４のいずれかに記載の位相シフトマスク。

（構成１６）

前記位相シフト膜は、ケイ素を含有する材料からなることを特徴とする構成９から１５のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[0026] （構成１７）

構成９から１６のいずれかに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

[0027] 本発明のマスクブランクは、位相シフト膜と遮光膜の積層構造でのＡｒＦエキシマレーザーの露光光に対する光学濃度が３．５以上というＳＭＯに適した高い光学濃度を有するため、こ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をＳＭＯが適用されるような複雑な照明系の露光装置にセットして、被転写対象物のレジスト膜に対して露光転写を行った場合においても、現像処理後のレジスト膜に形成される微細パターンのＣＤ精度を高くすることができる。

また、本発明のマスクブランクは、遮光膜に対してドライエッチングで微細パターンを形成したとき、その形成された微細パターンのＣＤ精度が高く、形成された遮光膜の微細パターンが洗浄等によって倒れることを十分に抑制することができる。

[0028] 本発明の位相シフトマスクは、本発明のマスクブランクを用いて製造されたものである。このため、その位相シフトマスクは、ＳＭＯが適用されるよ

うな複雑な照明系の露光装置にセットして、被転写対象物のレジスト膜に対して露光転写を行った場合においても、現像処理後のレジスト膜に形成される微細パターンのＣＤ精度を高くすることができる。

また、本発明の位相シフトマスクは、本発明のマスクブランクを用いて位相シフトマスクを製造するため、位相シフト膜に精度よく微細なパターンを形成することができる。

さらに、本発明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は、半導体ウェハ上のレジスト膜に良好なＣＤ精度で微細パターンを転写することが可能になる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明の実施形態に係るマスクブランクの断面概略図である。

[図2]本発明の実施形態に係る位相シフトマスクの製造工程を示す断面概略図である。

[図3]位相シフトマスクの転写パターンをレジスト膜に対して繰り返し露光転写するときの各転写パターンの配置を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0030] まず、本発明の完成に至った経緯について説明する。本発明者は、ＳＭＯが適用されるような複雑な照明系の露光装置に位相シフトマスクをセットして、被転写対象物である半導体ウェハなどの上に設けられたレジスト膜に対して露光転写を行った場合においても、現像処理後のそのレジスト膜に形成される微細パターンが高いＣＤ精度になるために必要な位相シフト膜と遮光膜の積層構造での光学濃度について研究を行った。その結果、位相シフト膜と遮光膜の積層構造でのＡｒＦエキシマレーザーの露光光（以下、ＡｒＦ露光光という。）に対する光学濃度（以下、単に光学濃度という。）が３．５以上は必要であることを突き止めた。

[0031] 次に、位相シフト膜のＡｒＦ露光光に対する透過率を、広く用いられている透過率である６％（光学濃度で約１．２）に仮定して更なる研究を行った。この場合、遮光膜のＡｒＦ露光光に対する光学濃度は２．３以上である必

要がある。光学濃度が２．３以上である遮光膜をクロム系材料で形成することを試みた。遮光膜の膜厚を厚くすることで光学濃度を２．３以上にしてみたところ、レジストパターンの厚さを大幅に厚くする必要が生じたことにより、ドライエッチングで遮光膜に微細パターンを形成することが困難であった。また、この遮光膜の上にケイ素系材料のハードマスク膜を設け、微細パターンが形成されたハードマスク膜をマスクとするドライエッチングで遮光膜に微細パターンを形成することを試みた。しかし、遮光膜に微細パターンを形成するときに生じるサイドエッチング量が大きく、遮光膜に形成された微細パターンのＣＤ精度が低くなってしまうことが判明した。さらに、この遮光膜に微細パターンが形成された後に洗浄を行ったところ、遮光膜のパターンが脱離する現象が発生し、この方法でも遮光膜に微細パターンを精度よく形成することは困難であった。

[0032] クロム系材料の薄膜は、クロム含有量が多くなるにつれて単位膜厚当たりの光学濃度が高くなる傾向がある。そこで、光学濃度が２．３以上になるようなクロム含有量が大幅に多い材料で遮光膜を形成し、その遮光膜の上にケイ素系材料のハードマスク膜を積層し、遮光膜に微細パターンを形成することが可能であるか確かめた。しかし、この遮光膜は塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングに対するエッチングレートが非常に遅く、遮光膜に形成されたパターンの面内でのＣＤ均一性が低いという結果になった。これらの研究の結果、クロム系材料のみでは光学濃度が２．３以上の遮光膜を形成することは実用的に困難であることが判明した。

[0033] そこで、遮光膜をクロム系材料の下層と、金属シリサイド系材料の上層の積層構造とすることを試みた。遮光膜の位相シフト膜側に配置される下層をクロム系材料で形成することにより、位相シフト膜に微細パターンを形成するときに行われるフッ素系ガスによるドライエッチングに対して高いエッチング耐性を有し、ハードマスクとしての機能を持たせることができる。また、遮光膜を除去するときに行われる塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングに対し、位相シフト膜は高いエッチング耐性を有するため

、遮光膜を除去するときの位相シフト膜に与える影響を小さくすることができる。一方、遮光膜の上層を金属シリサイド系材料で形成することにより、遮光膜の下層に微細パターンを形成するときに行われる塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングに対して高いエッチング耐性を有し、ハードマスクとしての機能を持たせることができる。また、位相シフト膜に微細パターンを形成するときに行われるフッ素系ガスによるドライエッチングのときに、遮光膜の上層を同時に除去することができる。

[0034] 遮光膜の下層は、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングに対するエッチングレートが大きく低下するような元素（ケイ素など）を含有することは好ましくない。この点を考慮して、遮光膜の下層は、クロムを含有し、クロム、酸素、窒素および炭素の合計含有量が９０原子％以上である材料で形成することにした。上述の事情から、遮光膜の下層を形成するクロム系材料中のクロム含有量を多くすることは難しく、下層のＡｒＦ露光光に対する消衰係数k_L（以下、単に消衰係数k_Lという。）を高めることには限界がある。上述の事情に対し、クロム系材料の薄膜の塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングに対するエッチングレートを高めるには酸素を多く含有させることが効果的であるが、酸素は薄膜の消衰係数ｋを大きく低下させる要因となる。

[0035] 従来、遮光膜の上層は、反射防止機能を持たせることを考慮して下層よりも消衰係数ｋが小さい材料を用いることが多い。しかし、近年の露光装置の性能向上によって、転写パターン領域の外側の領域（遮光帯が形成される領域を含む領域。）における表面反射率の制約が緩和されてきている。そこで、遮光膜の上層の消衰係数k_Uを下層の消衰係数k_Lよりも大きくなるような構成とすることにした。

[0036] 遮光膜の上層は、クロム系材料の下層を塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングでパターニングするときにハードマスクとして機能することが求められる。従来のケイ素系材料のハードマスク膜は、クロム系材料の薄膜に対するエッチング選択性を高めることが重視されていたことも

あり、酸素や窒素を比較的多く含有させたケイ素材料が用いられている。

本発明では、金属シリサイド系材料の上層に対し、酸素および窒素の含有量を従来よりも少なくし、クロム系材料の下層との間での塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングに対するエッチング選択性を検証した。その結果、酸素および窒素を実質的に含有しない金属シリサイド系材料の上層（ただし、大気中に接する表層は酸化が進んでいる。）であっても、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングでクロム系材料の下層をパターニングするときに上層がハードマスクとして十分に機能することがわかった。上層を積層することによる遮光膜の全体膜厚の増加を抑制するには、上層の消衰係数k_Uを十分に高める必要がある。これらの研究から、遮光膜の上層は、金属及びケイ素を含有し、金属及びケイ素の合計含有量が８０原子％である材料で形成することにした。

[0037] 以上の鋭意研究の結果、本発明のマスクブランクを完成させるに至った。具体的には、透光性基板上に、位相シフト膜と遮光膜がこの順に積層した構造を備えるマスクブランクであって、位相シフト膜と遮光膜の積層構造でのＡｒＦエキシマレーザーの露光光に対する光学濃度は３．５以上であり、遮光膜は、透光性基板側から下層および上層が積層した構造を備え、下層は、クロムを含有し、クロム、酸素、窒素および炭素の合計含有量が９０原子％以上である材料からなり、上層は、金属およびケイ素を含有し、金属およびケイ素の合計含有量が８０原子％以上である材料からなり、上層の露光光に対する消衰係数k_Uは、下層の露光光に対する消衰係数k_Lよりも大きいことを特徴とするものである。

[0038] 以下、図面に基づいて、上述した本発明の詳細な構成を説明する。なお、各図において同様の構成要素には同一の符号を付して説明を行う。

[0039] 〈マスクブランク〉

図１は、マスクブランクの実施形態の概略構成を示す。図１に示すマスクブランク１００は、透光性基板１における一方の主表面上に、位相シフト膜２、遮光膜３の下層３１、及び遮光膜３の上層３２がこの順に積層された構

成である。マスクブランク１００は、上層３２上に、必要に応じてレジスト膜を積層させた構成であってもよい。また、上記の理由から、マスクブランク１００は、位相シフト膜２と遮光膜３との積層構造でＡｒＦ露光光に対する光学濃度が３．５以上であることが少なくとも求められる。マスクブランク１００は、位相シフト膜２と遮光膜３との積層構造でＡｒＦ露光光に対する光学濃度が３．８以上であるとより好ましく、４．０以上であるとさらに好ましい。以下、マスクブランク１００の主要構成部の詳細を説明する。

[0040] ［透光性基板］

透光性基板１は、リソグラフィーにおける露光工程で用いられる露光光に対して透過性が良好な材料からなる。このような材料としては、合成石英ガラス、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）、その他各種のガラス基板を用いることができる。特に、合成石英ガラスを用いた基板は、ＡｒＦ露光光に対する透明性が高いので、マスクブランク１００の透光性基板１として好適に用いることができる。

[0041] なお、ここで言うリソグラフィーにおける露光工程とは、このマスクブランク１００を用いて作製された位相シフトマスクを用いて行われるリソグラフィーにおける露光工程であり、以下において露光光とはこの露光工程で用いられるＡｒＦエキシマレーザー（波長：１９３ｎｍ）であることとする。

[0042] ［位相シフト膜］

位相シフト膜２は、ＡｒＦ露光光を実質的に露光に寄与しない強度で透過させるとともに、その透過したＡｒＦ露光光に対し、空気中を位相シフト膜２の厚さと同じ距離で通過した露光光との間で所定の位相差を生じさせる機能を有する。具体的には、この位相シフト膜２をパターニングすることにより、位相シフト膜２が残る部分と残らない部分とを形成し、位相シフト膜２が無い部分を透過した露光光に対して、位相シフト膜２を透過した光（実質的に露光に寄与しない強度の光）の位相が実質的に反転した関係になるようにする。こうすることにより、回折現象によって互いに相手の領域に回り込

んだ光が打ち消しあうようにし、位相シフト膜２のパターン境界部における光強度をほぼゼロとしパターン境界部のコントラスト即ち解像度を向上させる効果、いわゆる位相シフト効果が得られる。

[0043] 位相シフト膜２は、ＡｒＦ露光光に対する透過率が１％以上であると好ましく、２％以上であるとより好ましい。また、位相シフト膜２は、ＡｒＦ露光光に対する透過率が３５％以下であると好ましく、３０％以下であるとより好ましい。位相シフト膜２は、上記の位相差が１５０度以上であることが好ましく、１６０度以上であるとより好ましい。また、位相シフト膜２は、上記の位相差が２００度以下であることが好ましく、１９０度以下であるとより好ましい。

[0044] このような位相シフト膜２は、ここではケイ素（Ｓｉ）を含有する材料で形成されていることとする。また位相シフト膜２は、ケイ素の他に、窒素（Ｎ）を含有する材料で形成されていることが好ましい。このような位相シフト膜２は、フッ素系ガスを用いたドライエッチングによってパターニングが可能であり、後述の遮光膜３を構成するＣｒ系材料の下層３１に対し、十分なエッチング選択性を有する。

[0045] 位相シフト膜２は、ケイ素及び窒素からなる材料、またはケイ素及び窒素からなる材料に半金属元素及び非金属元素から選ばれる１以上の元素を含有する材料で形成されることが好ましい。位相シフト膜２は、ケイ素及び窒素に加え、いずれの半金属元素を含有してもよい。この半金属元素の中でも、ホウ素（Ｂ）、ゲルマニウム（Ｇｅ）、アンチモン（Ｓｂ）及びテルル（Ｔｅ）から選ばれる１以上の元素を含有させると、スパッタリングターゲットとして用いるケイ素の導電性を高めることが期待できるため、好ましい。位相シフト膜２は、ケイ素及び窒素に加え、いずれの非金属元素を含有してもよい。ここで、本発明における非金属元素は、狭義の非金属元素（窒素（Ｎ）、炭素（Ｃ）、酸素（Ｏ）、リン（Ｐ）、硫黄（Ｓ）、セレン（Ｓｅ））、ハロゲンおよび貴ガスを含むものをいう。この非金属元素の中でも、炭素、フッ素（Ｆ）及び水素（Ｈ）から選ばれる１以上の元素を含有させると好

ましい。

[0046] 位相シフト膜２は、貴ガス（希ガスともいう。以下本明細書において同様。）を含有してもよい。貴ガスは、反応性スパッタリングで位相シフト膜２を成膜する際に成膜室内に存在することによって成膜速度を大きくし、生産性を向上させることができる元素である。この貴ガスがプラズマ化し、ターゲットに衝突することでターゲットからターゲット構成元素が飛び出し、透光性基板１に到達する途中、反応性ガスを取りこみつつ透光性基板１に付着することにより、透光性基板１上に位相シフト膜２が形成される。このターゲット構成元素がターゲットから飛び出し、透光性基板１に付着するまでの間に成膜室内の貴ガスがわずかに取り込まれる。この反応性スパッタリングで必要とされる貴ガスとして好ましいものとしては、アルゴン（Ａｒ）、クリプトン（Ｋｒ）、キセノン（Ｘｅ）が挙げられる。また、位相シフト膜２の応力を緩和するために、原子量の小さいヘリウム（Ｈｅ）、ネオン（Ｎｅ）を位相シフト膜に積極的に取りこませることができる。

[0047] 位相シフト膜２は、フッ素系ガスを用いたドライエッチングによってパターニングが可能であれば、さらに、金属元素を含有していてもよい。含有する金属元素としては、モリブデン（Ｍｏ）、タングステン（Ｗ）、チタン（Ｔｉ）、タンタル（Ｔａ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ハフニウム（Ｈｆ）、ニオブ（Ｎｂ）、バナジウム（Ｖ）、コバルト（Ｃｏ）、クロム（Ｃｒ）、ニッケル（Ｎｉ）、ルテニウム（Ｒｕ）、スズ（Ｓｎ）、アルミニウム（Ａｌ）が例示される。

[0048] 位相シフト膜２は、厚さが９０ｎｍ以下であることが好ましい。位相シフト膜２の厚さが９０ｎｍよりも厚いとフッ素系ガスによるドライエッチングでパターニングするのに要する時間が長くなる。位相シフト膜２は、厚さが８０ｎｍ以下であるとより好ましい。一方、位相シフト膜２は、厚さが４０ｎｍ以上であることが好ましい。位相シフト膜２の厚さが４０ｎｍ未満であると、位相シフト膜として求められる所定の透過率と位相差が得られない恐れがある。

[0049] ［遮光膜］

遮光膜３は、位相シフト膜２側から下層３１と上層３２がこの順に積層された構成を備える。下層３１は、クロムを含有し、クロム、酸素、窒素および炭素の合計含有量が９０原子％以上である材料で形成される。下層３１は、クロム、酸素、窒素および炭素の合計含有量が９５原子％以上である材料で形成されることが好ましく、９８原子％以上である材料で形成されることがより好ましい。これは、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に対するエッチングレートを速くするには、上記以外の元素（特に、ケイ素）の含有量を少なくすることが好ましいためである。

[0050] 下層３１は、上記の合計含有量の範囲を満たすのであれば、上記構成元素以外の金属元素、半金属元素および非金属元素を含有してもよい。この場合の金属元素としては、モリブデン、インジウム、スズなどが挙げられる。この場合の半金属元素としては、ホウ素、ゲルマニウムなどが挙げられる。この場合の非金属元素としては、狭義の非金属元素（リン、硫黄、セレン）、ハロゲン（フッ素、塩素等）、貴ガス（ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン等）、が挙げられる。特に、貴ガスは、下層３１をスパッタリング法で成膜するときに膜中にわずかに取り込まれる元素であり、層中に積極的に含有させると有益な場合がある元素でもある。ただし、ケイ素については、下層３１中の含有量は３原子％以下であることが求められ、１原子％以下であることが好ましく、検出限界値以下であることがより好ましい。

[0051] 下層３１は、クロムを含有し、クロム、酸素および炭素の合計含有量が９０原子％以上である材料で形成されることが好ましい。下層３１は、クロム、酸素および炭素の合計含有量が９５原子％以上である材料で形成されることが好ましく、９８原子％以上である材料で形成されることがより好ましい。下層３１中の窒素含有量が多くなるにつれて、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に対するエッチングレートが速くなるが、サイドエッチング量も大きくなる。下層３１に酸素を含有させる場合よりも

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に対するエッチングレートは速くならないことを考慮すると、下層３１中の窒素含有量は少なくした方が好ましいといえる。下層３１は、窒素の含有量が１０原子％未満であることが好ましく、５原子％以下であるとより好ましく、２原子％以下であるとさらに好ましい。下層３１は、クロム、酸素および炭素で実質的に構成され、窒素を実質的に含まない態様が含まれる。

[0052] 下層３１は、クロム含有量が５０原子％以上であることが好ましい。遮光膜３は、上層３２に光学濃度が高い材料を選定するが、下層３１でもある程度の光学濃度を確保することが好ましいためである。また、下層３１をドライエッチングでパターニングするときに生じるサイドエッチングを抑制するためである。一方、下層３１は、クロム含有量が８０原子％以下であることが好ましく、７５原子％以下であるとさらに好ましい。これは、遮光膜３をドライエッチングでパターニングするときに十分なエッチングレートを確保するためである。

[0053] 下層３１は、酸素の含有量が１０原子％以上であることが好ましく、１５原子％以上であるとより好ましい。これは、遮光膜３をドライエッチングでパターニングするときに十分なエッチングレートを確保するためである。一方、下層３１は、酸素の含有量が５０原子％以下であることが好ましく、４０原子％以下であるとより好ましく、３５原子％以下であるとさらに好ましい。上記と同様、下層３１でもある程度の光学濃度を確保することが好ましいためである。また、下層３１をドライエッチングでパターニングするときに生じるサイドエッチングを抑制するためである。

[0054] 下層３１は、炭素の含有量が１０原子％以上であることが好ましい。これは、下層３１をドライエッチングでパターニングするときに生じるサイドエッチングを抑制するためである。一方、下層３１は、炭素の含有量が３０原子％以下であることが好ましく、２５原子％以下であるとより好ましく、２０原子％以下であるとさらに好ましい。これは、遮光膜３をドライエッチングでパターニングするときに十分なエッチングレートを確保するためである

。下層３１は、その下層３１を構成する各元素の含有量の膜厚方向での差が、いずれも１０％未満であることが好ましい。これは、下層３１をドライエッチングでパターニングするときの膜厚方向のエッチングレートのバラつきを小さくするためである。

[0055] 下層３１は、厚さが１５ｎｍよりも大きいことが好ましく、１８ｎｍ以上であるとより好ましく、２０ｎｍ以上であるとさらに好ましい。一方、下層３１は、厚さが６０ｎｍ以下であると好ましく、５０ｎｍ以下であるとより好ましく、４５ｎｍ以下であるとさらに好ましい。遮光膜３は、上層３２に光学濃度が高い材料を選定するが、遮光膜３の全体で求められている光学濃度に対する上層３２の寄与度を高めることも限界がある。このため、下層３１でもある程度の光学濃度を確保する必要がある。また、下層３１は、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に対するエッチングレートを速くする必要があるため、遮光性能を高めることには限界がある。このため、下層３１は所定の厚さ以上とする必要がある。一方、下層３１の厚さを厚くしすぎると、サイドエッチングの発生を抑制することが難しくなる。下層３１の厚さの範囲は、これらの制約を考慮したものである。

[0056] 上層３２は、金属およびケイ素を含有し、金属およびケイ素の合計含有量が８０原子％以上である材料で形成される。上層３２は、金属およびケイ素の合計含有量が８５原子％以上である材料で形成されることが好ましく、９０原子％以上である材料で形成されることがより好ましい。上層３２を構成する元素の中で、金属とケイ素はＡｒＦ露光光に対する上層３２の遮光性能を高める元素である。また、上述の通り、上層３２の金属とケイ素の合計含有量を大きくしても下層３１に微細パターンを形成するときに行われる塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングに対して高い耐性を有し、ハードマスクとして機能することができることが判明している。一方、上層３２の位相シフト膜２とは反対側の表面は、大気中に触れる面であるため、その表面を含む表層は酸化が進みやすい。このため、上層３２の全体を金属とケイ素のみで形成することは困難である。他方、上層３２は、下層３

１よりも高い遮光性能を持たせることが望まれる。これらのことを考慮すると、上層３２は、層全体の平均における、金属およびケイ素の合計含有量が８０原子％以上である材料で形成されることが求められ、８５原子％以上であると好ましく、９０原子％以上であるとより好ましい。

[0057] 上層３２に含有される金属元素は、モリブデン（Ｍｏ）、タングステン（Ｗ）、チタン（Ｔｉ）、タンタル（Ｔａ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ハフニウム（Ｈｆ）、ニオブ（Ｎｂ）、バナジウム（Ｖ）、コバルト（Ｃｏ）、クロム（Ｃｒ）、ニッケル（Ｎｉ）、ルテニウム（Ｒｕ）、ロジウム（Ｒｈ）、パラジウム（Ｐｄ）、インジウム（Ｉｎ）、スズ（Ｓｎ）、アルミニウム（ＡＩ）から１以上の金属元素を選択することが好ましい。上層３２に含有される金属元素は、タンタルであるとより好ましい。タンタルは、原子量が大きく遮光性能が高く、マスクブランクから位相シフトマスクを製造する途上で行われる洗浄工程で用いられる洗浄液や、位相シフトマスクに対して行われる洗浄で用いられる洗浄液に対する耐性が高い元素である。上層３２は、タンタルおよびケイ素の合計含有量が８０原子％以上である材料で形成されることが好ましく、８５原子％以上であるとより好ましく、９０原子％以上であるとさらに好ましい。

[0058] 上層３２は、上記の合計含有量の範囲を満たすのであれば、上記構成元素以外の半金属元素および非金属元素を含有してもよい。この場合の半金属元素としては、ホウ素、ゲルマニウムなどが挙げられる。この場合の非金属元素としては、狭義の非金属元素（酸素、窒素、炭素、リン、硫黄、セレン）、ハロゲン（フッ素、塩素等）、貴ガス（ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン等）、が挙げられる。特に、貴ガスは、上層３２をスパッタリング法で成膜するときに膜中にわずかに取り込まれる元素であり、層中に積極的に含有させると有益な場合がある元素でもある。

[0059] 上層３２は、金属の含有量［原子％］を金属とケイ素の合計含有量［原子％］で除した比率（すなわち、上層３２における金属とケイ素の合計含有量［Ｍ＋Ｓｉ］［原子％］を１００としたときの金属の含有量Ｍ［原子％］の

比率を［％］で表したもの。以下、Ｍ／［Ｍ＋Ｓｉ］比率という。）が５％以上であることが好ましく、１０％以上であるとより好ましく、１５％以上であるとさらに好ましい。また、上層３２は、Ｍ／［Ｍ＋Ｓｉ］比率が６０％以下であることが好ましく、５５％以下であるとより好ましく、５０％以下であるとさらに好ましい。金属シリサイド系材料の薄膜は、金属とケイ素の含有比率が化学量論的に安定な比率に近づくにつれて遮光性能（光学濃度）が大きくなる傾向を有する場合が多い。金属シリサイド系材料の薄膜の場合、金属：ケイ素が１：２のときに化学量論的に安定な比率である場合が多く、上記の上層３２のＭ／［Ｍ＋Ｓｉ］比率は、その傾向を考慮したものである。

[0060] 上層３２は、厚さが５ｎｍ以上であることが好ましく、７ｎｍ以上であるとより好ましく、１０ｎｍ以上であるとさらに好ましい。一方、上層３２は、厚さが４０ｎｍ以下であると好ましく、３５ｎｍ以下であるとより好ましく、３０ｎｍ以下であるとさらに好ましい。遮光膜３の全体で求められている光学濃度に対する上層３２の寄与度は下層３１の寄与度よりも高い必要がある。また、上層３２の単位膜厚当たりの光学濃度を高めることには限界がある。一方、上層３２は、微細パターンが形成されたレジスト膜をマスクとするドライエッチングで微細パターンを形成することが可能である必要があるため、上層３２の厚さを厚くすることには限界がある。上層３２の厚さの範囲は、これらの制約を考慮したものである。なお、上層３２の厚さは、下層３１の厚さよりも薄いことが好ましい。

[0061] 上層３２は、微細パターンが形成されたレジスト膜をマスクとするドライエッチングで微細パターンを形成するが、この上層３２の表面は有機系材料のレジスト膜との間で密着性が低い傾向がある。このため、上層３２の表面にＨＭＤＳ（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。

[0062] 上述の理由から、遮光膜３の上層３２の消衰係数k_Uは、下層３１の消衰係数k_Lよりも大きいことが求められる。下層３１の消衰係数k_Lは、２．００

以下であることが好ましく、１．９５以下であるとより好ましく、１．９０以下であるとさらに好ましい。また、下層３１の消衰係数k_Lは、１．２０以上であることが好ましく、１．２５以上であるとより好ましく、１．３０以上であるとさらに好ましい。これに対し、上層３２の消衰係数k_Uは、２．００よりも大きいことが好ましく、２．１０以上であるとより好ましく、２．２０以上であるとさらに好ましい。また、上層３２の消衰係数k_Uは、３．２０以下であることが好ましく、３．１０以下であるとより好ましく、３．００以下であるとさらに好ましい。

[0063] 位相シフト膜２は、透過する露光光に対して所定の透過率で透過する機能と所定の位相差を生じさせる機能を兼ね備える必要がある。位相シフト膜２には、これらの機能をより薄い膜厚で実現することが求められるため、位相シフト膜２は屈折率ｎが大きい材料で形成されることが多い。一方、遮光膜３の下層３１は、上記の事情からクロム含有量が比較的多く、材料中に含有することによってその材料の屈折率ｎが大きくなる傾向を有する元素である窒素の含有量が少ない。このため、下層３１は、位相シフト膜２よりも屈折率ｎが小さくなる。他方、遮光膜３の上層３２は、上記の通り、遮光性能を大幅に高めることが求められるため、窒素の含有量は下層３１よりも少ないことが望まれる。これらの事情から、マスクブランク１００は、位相シフト膜２、下層３１、上層３２の順に屈折率ｎが小さくなる積層構造を有する。

[0064] 一般に、屈折率ｎの大きい膜と屈折率ｎの小さい膜が積層した構造体において、屈折率ｎの大きい膜の内部を通過する光が、屈折率ｎの大きい膜と屈折率の小さい膜の界面にその界面に対して垂直な方向から所定の入射角で入射したとき、その光は入射角よりも大きな出射角で界面から屈折率ｎの小さな膜に侵入する。また、屈折率ｎの大きい膜と屈折率ｎの小さい膜との間における屈折率差が大きいほど、入射角と出射角との差は拡大する。このため、位相シフト膜２の界面に対して垂直な方向から所定の角度で傾斜して進行する露光光は、位相シフト膜２から遮光膜３の下層３１に侵入する際に、界面に対して垂直な方向からの傾斜角度が拡大することになる。さらに、その

下層３１に侵入した露光光は、上層３２に侵入する際、界面に対して垂直な方向からの傾斜角度がより拡大することになる。

[0065] このような遮光膜３に遮光帯を形成した場合、ＳＭＯによって照射角度が複雑化した露光光が下層３１から上層３２に進行したときにその界面に対して垂直な方向からの傾斜角度が拡大することによって、遮光帯が形成された上層３２の側壁から光量が十分に減衰されないまま漏れ光として出射する現象が発生しやすくなる。この現象に起因する漏れ光を低減するには、上層３２の屈折率n_Uが下層３１の屈折率n_Lよりも小さく（すなわち、上層３２の屈折率n_Uを下層３１の屈折率n_Lで除した比率n_U/n_Lが１．０未満）、上層３２の屈折率n_Uを下層３１の屈折率n_Lで除した比率n_U/n_Lが０．８以上であるようにするとよい。なお、上層３２の屈折率n_Uを下層３１の屈折率n_Lで除した比率n_U/n_Lが０．８５以上であるとより好ましく、０．９以上であるとさらに好ましい。

[0066] 上述の理由から、下層３１の屈折率n_Lは、２．００以下であることが好ましく、１．９８以下であるとより好ましく、１．９５以下であるとさらに好ましい。また、下層３１の屈折率n_Lは、１．４５以上であることが好ましく、１．５０以上であるとより好ましく、１．５５以上であるとさらに好ましい。これに対し、上層３２の屈折率n_Uは、２．００より小さいことが好ましく、１．９５以下であるとより好ましく、１．９０以下であるとさらに好ましい。また、上層３２の屈折率n_Uは、１．３０以上であることが好ましく、１．３５以上であるとより好ましく、１．４０以上であるとさらに好ましい。

[0067] リソグラフィーにおける露光工程において、ＡｒＦ露光光の反射による露光転写の不具合を防止するため、位相シフトマスクの両側主表面においての露光光の表面反射率が高過ぎないことが望まれる。特に、露光装置の縮小光学系からの露光光の反射光が当たる、遮光膜における表面側（透光性基板から最も遠い側の表面）の反射率は、例えば６０％以下（好ましくは、５５％以下）であることが望まれる。これは、遮光膜の表面と縮小光学系のレンズ

の間での多重反射で生じる迷光を抑制するためである。

[0068] 遮光膜３は、下層３１と上層３２の積層構造での厚さが８０ｎｍ以下であることが好ましく、７５ｎｍ以下であるとより好ましく、７０ｎｍ以下であるとさらに好ましい。また、遮光膜３は、下層３１と上層３２の積層構造での厚さが、３０ｎｍ以上であることが好ましく、３５ｎｍ以上であるとより好ましく、４０ｎｍ以上であるとさらに好ましい。遮光膜３の全体膜厚が厚すぎると、遮光膜３に微細パターンを高精度に形成することが難しくなる。他方、遮光膜３の全体膜厚が薄すぎると、遮光膜３が要求される光学濃度を満たすことが難しくなる。

[0069] 位相シフト膜２、遮光膜３の下層３１および上層３２は、スパッタリング法により形成することができる。スパッタリングとしては、直流（ＤＣ）電源を用いたものでも、高周波（ＲＦ）電源を用いたものでもよく、またマグネトロンスパッタリング方式であっても、コンベンショナル方式であってもよい。ＤＣスパッタリングの方が、機構が単純である点で好ましい。また、マグネトロンを用いた方が、成膜レートが速くなり、生産性が向上する点から好ましい。なお、成膜装置はインライン式でも枚葉式でも構わない。

[0070] ［レジスト膜］

マスクブランク１００において、遮光膜３の上層３２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。この場合、上層３２の表面に対してＨＭＤＳ処理を施してから、レジスト膜を塗布形成することが好ましい。上層３２はフッ素ガスによるドライエッチングで微細パターンをパターニングすることが可能な材料で形成されている。その上層３２は下層３１に微細パターンをパターニングするときに行われる塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングのときにハードマスクとして機能するため、レジスト膜は１００ｎｍ以下であっても遮光膜３に微細パターンを形成することが可能である。レジスト膜は、膜厚が８０ｎｍ以下であることがより好ましい。レジスト膜は、電子線描画露光用のレジストであると好ましく、さらにそのレジストが化学増幅型であると

より好ましい。

[0071] 以上のようなマスクブランク１００は、位相シフト膜２と遮光膜３の積層構造でのＡｒＦエキシマレーザーの露光光に対する光学濃度が３．５以上というＳＭＯに適した高い光学濃度を有する。このため、マスクブランク１００から製造された位相シフトマスクをＳＭＯが適用されるような複雑な照明系の露光装置にセットして、被転写対象物のレジスト膜に対して露光転写を行った場合においても、現像処理後のレジスト膜に形成される微細パターンのＣＤ精度を高くすることができる。また、マスクブランク１００は、遮光膜３に対してドライエッチングで微細パターンを形成したとき、その形成された微細パターンのＣＤ精度が高く、形成された遮光膜３の微細パターンが洗浄等によって倒れることを十分に抑制することができる。

[0072] 〈マスクブランクの製造方法〉

以上の構成のマスクブランク１００は、次のような手順で製造する。先ず、透光性基板１を用意する。この透光性基板１は、端面及び主表面が所定の表面粗さ（例えば、一辺が１μｍの四角形の内側領域内において自乗平均平方根粗さＲｑが０．２ｎｍ以下）に研磨され、その後、所定の洗浄処理及び乾燥処理を施されたものである。

[0073] 次に、この透光性基板１上に、スパッタリング法によって位相シフト膜２を成膜する。位相シフト膜２を成膜した後には、後処理として所定の加熱温度でのアニール処理を行う。次に、位相シフト膜２上に、スパッタリング法によって上記の遮光膜３の下層３１を成膜する。そして、下層３１上にスパッタリング法によって、上記の上層３２を成膜する。スパッタ法による各層の成膜においては、各層を構成する材料を所定の組成比で含有するスパッタリングターゲット及びスパッタガスを用い、さらに必要に応じて上述の貴ガスと反応性ガスとの混合ガスをスパッタガスとして用いた成膜を行う。この後、このマスクブランク１００がレジスト膜を有するものである場合には、必要に応じて上層３２の表面に対してＨＭＤＳ処理を施す。そして、ＨＭＤＳ処理が施された上層３２の表面上に、スピンコート法のような塗布法によ

ってレジスト膜を形成し、マスクブランク１００を完成させる。

[0074] 〈位相シフトマスクの製造方法および位相シフトマスク〉

次に、図１に示す構成のマスクブランク１００を用いたハーフトーン型位相シフトマスクの製造方法を、図２の位相シフトマスクの製造工程を示す断面概略図を参照しながら説明する。

[0075] 先ず、マスクブランク１００における遮光膜３の上層３２の表面に対し、ＨＭＤＳ処理を施す。次に、そのＨＭＤＳ処理後の上層３２上にレジスト膜をスピン塗布法によって形成する。次に、そのレジスト膜に対して、位相シフト膜２に形成すべき第１のパターン（位相シフトパターン、転写パターン）を電子線で露光描画する。その後、レジスト膜に対してＰＥＢ（露光後ベーク）処理、現像処理、ポストベーク処理等の所定の処理を行い、レジスト膜に第１のパターン（位相シフトパターン）（レジストパターン４ａ）を形成する（図２（ａ）参照）。なお、この露光描画された第１のパターンは、ＳＭＯを適用して最適化されたパターンである。

[0076] 次に、レジストパターン４ａをマスクとして、フッ素系ガスを用いて遮光膜３の上層３２のドライエッチングを行い、上層３２に第１のパターン（上層パターン３２ａ）を形成する（図２（ｂ）参照）。この後、レジストパターン４ａを除去する（図２（ｃ）参照）。なお、ここで、レジストパターン４ａを除去せず残存させたまま、遮光膜３の下層３１のドライエッチングを行ってもよい。この場合には、下層３１のドライエッチングの際にレジストパターン４ａが消失する。

[0077] 次に、上層パターン３２ａ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高バイアスエッチングを行い、下層３１に第１のパターン（下層パターン３１ａ）を形成する（図２（ｄ）参照）。下層３１に対するドライエッチングは、従来よりも塩素系ガスの混合比率の高いエッチングガスを用いる。下層３１のドライエッチングにおける塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスの混合比率は、エッチング装置内でのガス流量比で、塩素系ガス：酸素ガス＝１０以上：１であることが好ましく、１５以上：１であるとより好

ましく、２０以上：１であるとより好ましい。塩素系ガスの混合比率の高いエッチングガスを用いることにより、ドライエッチングの異方性を高めることができる。また、下層３１のドライエッチングにおいて、塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスの混合比率は、エッチングチャンバー内でのガス流量比で、塩素系ガス：酸素ガス＝４０以下：１であることが好ましい。

[0078] また、この下層３１に対するドライエッチングでは、透光性基板１の裏面側から掛けるバイアス電圧も従来よりも高くする。エッチング装置によって、バイアス電圧を高める効果に差はあるが、例えば、このバイアス電圧を印加するときの電力は、１５［W］以上であると好ましく、２０［W］以上であるとより好ましく、３０［W］以上であるとより好ましい。バイアス電圧を高めることにより、塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングの異方性を高めることができる。

[0079] 次に、上層パターン３２ａおよび位相シフト膜２上にレジスト膜をスピン塗布法によって形成する。そのレジスト膜に対して、遮光膜３に形成すべき第２のパターン（遮光帯パターンを含むパターン）を電子線で露光描画する。その後、現像処理等の所定の処理を行い、第２のパターン（遮光パターン）（レジストパターン５ｂ）を有するレジスト膜を形成する（図２（ｅ）参照）。

[0080] 続いて、フッ素系ガスを用いたドライエッチングを行い、下層パターン３１ａをマスクとして位相シフト膜２に第１のパターン（位相シフトパターン２ａ）を形成するとともに、レジストパターン５ｂをマスクとして上層パターン３２ａに第２のパターン（上層パターン３２ｂ）を形成する（図２（ｆ）参照）。この後、レジストパターン５ｂを除去する。なお、ここで、レジストパターン５ｂを除去せず残存させたまま、後述する、遮光膜３の下層パターン３１ａのドライエッチングを行ってもよい。この場合には、下層パターン３１ａのドライエッチングの際にレジストパターン５ｂが消失する。

[0081] 次に、上層パターン３２ｂ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、下層パターン３１ａに第２のパター

ン（下層パターン３１ｂ）を形成する（図２（ｇ）、（ｈ）参照）。なお、このときの下層パターン３１ａのドライエッチングは、塩素系ガスと酸素ガスとの混合比率及びバイアス電圧は従来の条件で行ってもよい。最後に、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（ｈ）参照）。

[0082] なお、上記の製造工程中のドライエッチングで使用される塩素系ガスとしては、ＣｌがＣｌが含まれていれば特に制限はない。たとえば、塩素系ガスとして、Cl_2、SiH_2Cl_2、$CHCl_3$、CH_2Cl_2、CCl_4、BCl_3等があげられる。また、上記の製造工程中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、Ｆが含まれていれば特に制限はない。たとえば、フッ素系ガスとして、CHF_3、CF_4、C_2F_6、C_4F_8、SF_6等があげられる。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ため、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。

[0083] 以上の工程により製造された位相シフトマスク２００は、透光性基板１上に、転写パターンを有する位相シフト膜（位相シフトパターン２ａ）、及び遮光パターンを有する遮光膜（遮光パターン３ｂ）がこの順に積層した構成を有する（図２（ｈ）参照）。この位相シフトマスクは、マスクブランク１００から製造されたため、マスクブランク１００と同じ特徴を有する。すなわち、この位相シフトマスク２００は、透光性基板１上に、転写パターンを有する位相シフト膜２と遮光帯パターンを有する遮光膜３がこの順に積層した構造を備える位相シフトマスクであって、位相シフト膜２と遮光膜３の積層構造でのＡｒＦエキシマレーザーの露光光に対する光学濃度は３．５以上であり、遮光膜３は、前記透光性基板１側から下層３１および上層３２が積層した構造を備え、下層３１は、クロムを含有し、クロム、酸素、窒素および炭素の合計含有量が９０原子％以上である材料からなり、上層３２は、金属およびケイ素を含有し、金属およびケイ素の合計含有量が８０原子％以上である材料からなり、上層３２の露光光に対する消衰係数k_Uは、下層３１の露光光に対する消衰係数k_Lよりも大きいことを特徴としている。

[0084] この位相シフトマスク２００は、マスクブランク１００を用いて製造されたものである。このため、この位相シフトマスク２００は、ＳＭＯが適用されるような複雑な照明系の露光装置にセットして、被転写対象物のレジスト膜に対して露光転写を行った場合においても、現像処理後のレジスト膜に形成される微細パターンのＣＤ精度を高くすることができる。

[0085] 〈半導体デバイスの製造方法〉

次に、上述の位相シフトマスク２００を用いる半導体デバイスの製造方法について説明する。半導体デバイスの製造方法は、上述の位相シフトマスク２００を用いて、半導体基板上のレジスト膜に対して位相シフトマスク２００の転写パターン（位相シフトパターン２ａ）を露光転写することを特徴としている。このような半導体デバイスの製造方法は、次のように行う。

[0086] 先ず、半導体デバイスを形成する基板を用意する。この基板は、例えば半導体基板であってもよいし、半導体薄膜を有する基板であってもよいし、さらにこれらの上部に微細加工膜が成膜されていてもよい。そして、用意した基板上にレジスト膜を成膜し、このレジスト膜に対して、上述の位相シフトマスク２００を用いて繰り返し縮小転写露光を行う。これにより、位相シフトマスク２００に形成された転写パターンをレジスト膜に対して隙間なく配置する。なお、このとき用いられる露光装置は、ＳＭＯが適用されて位相シフトパターン２ａが最適化された位相シフトマスク２００に対して最適な照明系でＡｒＦ露光光を照射することが可能なものである。

[0087] さらに、転写パターンが露光転写されたレジスト膜を現像処理してレジストパターンを形成したり、このレジストパターンをマスクにして基板の表層に対してエッチング加工を施したり、不純物を導入する処理等を行う。処理が終了した後には、レジストパターンを除去する。以上のような処理を、転写用マスクを交換しつつ基板上において繰り返し行い、さらに必要な加工処理を行うことにより、半導体デバイスを完成させる。

[0088] 以上のような半導体デバイスの製造は、ＳＭＯが適用されて位相シフトパターン２ａが最適化された位相シフトマスク２００に対し、複雑であるが最

適な照明系でＡｒＦ露光光を照射できる露光装置を用いて、半導体基板上のレジスト膜に繰り返し露光転写するため、微細なパターンをレジスト膜に高精度に露光転写することができる。さらに、位相シフトマスク２００は、遮光帯を構成する位相シフトパターン２ａと遮光パターン３ｂの積層構造でのＡｒＦ露光光に対する光学濃度が３．５以上と従来よりも大幅に高いことに加え、遮光パターン３ｂの上層パターン３２ｂの消衰係数k_Uが下層パターン３１ｂの消衰係数k_Lよりも大きくなっており、遮光帯からの漏れ光を十分に抑制するような構成となっている。これにより、位相シフトマスク２００に対して複雑な照明系でＡｒＦ露光光が照射されても、漏れ光によって半導体基板上のレジスト膜に露光転写された微細パターンのＣＤ精度が低下することを十分抑制することができる。このため、このレジスト膜のパターンをマスクとして、下層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、精度不足に起因する配線短絡や断線のない高精度の回路パターンを形成することができる。

実施例

[0089] 以下、実施例により、本発明の実施形態をさらに具体的に説明する。

[0090] （実施例１）

［マスクブランクの製造］

図１を参照し、主表面の寸法が約１５２ｍｍ×約１５２ｍｍで、厚さが約６．３５ｍｍ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、端面及び主表面が所定の表面粗さ（二乗平均平方根粗さＲｑで０．２ｎｍ以下）に研磨され、その後、所定の洗浄処理及び乾燥処理が施されている。

[0091] 次に、枚葉式ＤＣスパッタ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＝１１原子％：８９原子％）を用い、アルゴン（Ａｒ）、窒素（N_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、ケイ素および窒素

からなる位相シフト膜２を６９ｎｍの厚さで形成した。

[0092] 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。位相シフト量測定装置（レーザーテック社製　ＭＰＭ１９３）を用いて、加熱処理後の位相シフト膜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６．０％、位相差が１７７．０度（ｄｅｇ）であった。

[0093] 次に、枚葉式ＤＣスパッタ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）ターゲットを用いて、アルゴン（Ａｒ）、二酸化炭素（CO_2）及びヘリウム（Ｈｅ）の混合ガス雰囲気での反応性スパッタリング（ＤＣスパッタリング）を行なった。これにより、位相シフト膜２に接して、クロム、酸素及び炭素からなる遮光膜（ＣｒＯＣ膜）３の下層３１を４３ｎｍの膜厚で形成した。

[0094] 次に、枚葉式ＤＣスパッタ装置内に、位相シフト膜２および下層３１が積層された透光性基板１を設置し、タンタルシリサイド（$TaSi_2$）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、ＤＣスパッタリングにより遮光膜３の下層３１上に、タンタルおよびケイ素からなる遮光膜３の上層３２を８ｎｍの厚さで形成した。

[0095] 次に、上記下層（ＣｒＯＣ膜）３１および上層（ＴａＳｉ膜）３２が形成された透光性基板１に対して、加熱処理を施した。具体的には、ホットプレートを用いて、大気中で加熱温度を２８０℃、加熱時間を５分として、加熱処理を行った。加熱処理後、位相シフト膜２および遮光膜３が積層した透光性基板１に対し、分光光度計（アジレントテクノロジー社製　Ｃａｒｙ４０００）を用い、位相シフト膜２と遮光膜３の積層構造のＡｒＦエキシマレーザーの光の波長（約１９３ｎｍ）における光学濃度を測定したところ、４．１２であった。また、遮光膜３の位相シフト膜２とは反対側の表面反射率を測定したところ、５１％であった。最後に、所定の洗浄処理を施し、実施例

１のマスクブランク１００を製造した。

[0096] 別の透光性基板１の主表面上に同条件で位相シフト膜２、遮光膜３が積層したマスクブランクを製造した。このマスクブランクの位相シフト膜２および遮光膜３に対し、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）（ＲＢＳ補正有り）で分析を行った。その結果、位相シフト膜２の酸化が進んでいる表層（透光性基板１とは反対側の表面から３ｎｍの深さまでの領域）を除いた内部領域の組成は、Ｍｏ：６原子％、Ｓｉ：４５原子％、Ｎ：４９原子％であった。また、遮光膜３の下層３１の組成は、Ｃｒ：７１原子％、Ｏ：１５原子％、Ｃ：１４原子％であり、上層３２の酸化が進んでいる表層（透光性基板１とは反対側の表面から３ｎｍの深さまでの領域）を除いた内部領域の組成は、Ｔａ：３２原子％、Ｓｉ：６８原子％であった。この下層３１は、厚さ方向における各構成元素の差は、いずれも３原子％以下であり、厚さ方向の組成傾斜は実質的にないことが確認できた。また、上層３２の内部領域での厚さ方向における各構成元素の差は、いずれも３原子％以下であり、内部領域における厚さ方向の組成傾斜は実質的にないことが確認できた。さらに、上層３２の層全体でのタンタル（Ｔａ）とケイ素（Ｓｉ）の合計含有量は、８０原子％以上であることも確認できた。

[0097] 遮光膜３の下層３１と上層３２における波長１９３ｎｍの光に対する屈折率ｎと消衰係数ｋを分光エリプソメーター（Ｊ．Ａ．Ｗｏｏｌｌａｍ社製Ｍ－２０００Ｄ）を用いて測定した。その結果、下層３１の波長１９３ｎｍにおける屈折率n_Lは１．８２、消衰係数k_Lは１．８３であり、上層３２の波長１９３ｎｍにおける屈折率n_Uは１．７８、消衰係数k_Uは２．８４であった。また、上層３２の波長１９３ｎｍにおける屈折率n_Uを下層３１の波長１９３ｎｍにおける屈折率n_Lで除した比率n_U/n_Lは０．９７８であった。

[0098] ［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のハーフトーン型の位相シフトマスク２００を製造した。最初に、遮光膜３の上層３２の表面にＨＭＤＳ処理を施した。続いて、スピン塗布法によっ

て、上層３２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１００ｎｍ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、所定の現像処理および洗浄処理を行い、第１のパターンを有するレジストパターン４ａを形成した（図２（ａ）参照）。この露光描画された第１のパターンは、ＳＭＯを適用して最適化されたパターンであった。また、第１のパターンは、図３のp_{1a}～p_{1d}に示すように、遮光帯の近傍に微細パターンを有している。

[0099] 次に、レジストパターン４ａをマスクとし、フッ素系ガス（SF_6＋Ｈｅ）を用いたドライエッチングを上層３２に対して行い、上層３２に第１のパターン（上層パターン３２ａ）を形成した（図２（ｂ）参照）。次に、レジストパターン４ａを除去した（図２（ｃ）参照）。続いて、上層パターン３２ａをマスクとし、塩素ガス（Cl_2）と酸素ガス（O_2）の混合ガス（ガス流量比　Cl_2：O_2＝１３：１）を用いたドライエッチング（バイアス電圧を印加したときの電力が５０［Ｗ］の高バイアスエッチング）を下層３１に対して行い、下層３１に第１のパターン（下層パターン３１ａ）を形成した（図２（ｄ）参照）。

[0100] 次に、上層パターン３２ａおよび位相シフト膜２上にレジスト膜をスピン塗布法によって形成した。そのレジスト膜に対して、遮光膜３に形成すべき第２のパターン（遮光帯パターンを含むパターン）を電子線で露光描画した。その後、現像処理等の所定の処理を行い、第２のパターン（遮光パターン）を有するレジスト膜（レジストパターン５ｂ）を形成した（図２（ｅ）参照）。

[0101] 次に、フッ素系ガス（SF_6＋Ｈｅ）を用いたドライエッチングを行い、下層パターン３１ａをマスクとして位相シフト膜２に第１のパターン（位相シフトパターン２ａ）を形成するとともに、レジストパターン５ｂをマスクとして上層パターン３２ａに第２のパターン（上層パターン３２ｂ）を形成した（図２（ｆ）参照）。その後、レジストパターン５ｂを除去した（図２（

ｇ）参照）。次に、上層パターン３２ｂをマスクとして、塩素ガス（Cl_2）と酸素ガス（O_2）の混合ガス（ガス流量比　Cl_2：O_2＝４：１）を用いたドライエッチングを行い、下層パターン３１ａに第２のパターン（下層パターン３１ｂ）を形成した（図２（ｇ）、（ｈ）参照）。最後に、洗浄等の所定の処理を経て、実施例１の位相シフトマスク２００を得た（図２（ｈ）参照）。

[0102] この実施例１の位相シフトマスク２００に対し、マスク検査装置（ＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ社製　Ｔｅｒｏｎ６００Ｓｅｒｉｅｓ）でマスク検査を行ったところ、位相シフトパターン２ａに欠陥は発見されなかった。このことから、従来よりも遮光性能が高い遮光膜３であっても、レジストパターン４ａの微細パターンを位相シフト膜２に形成するハードマスクとして十分に機能することが確認できた。また、上層３２の金属とケイ素の合計含有量を大きくしても下層３１に微細パターンを形成するときに行われる塩素系ガスと酸素ガスの混合ガスによるドライエッチングに対して高い耐性を有し、ハードマスクとして機能することが確認できた。さらに、従来よりも遮光性能が高い遮光膜３とすることで懸念されていた、遮光膜３に形成される微細パターンのＣＤ精度の低下、ひいては位相シフト膜２に形成される微細パターンのＣＤ精度の低下の問題、および、遮光膜３のパターン倒れの発生の問題が、全く問題とならず、これらの微細パターンのＣＤ精度が高く、遮光膜３のパターン倒れの発生も抑制できることが確認できた。

[0103] ［パターン転写性能の評価］

ＳＭＯによって最適化した照明系でＡｒＦ露光光を位相シフトマスク２００に対して照射することが可能な露光装置のマスクステージに、この実施例１の位相シフトマスク２００をセットし、半導体基板上のレジスト膜に対して、図３に示すような配置での繰り返し露光転写を行った。露光転写後の半導体基板上のレジスト膜に対し、現像処理等を行い、レジストパターンを形成した。そのレジストパターンをＳＥＭで観察したところ、高いＣＤ精度でレジストパターンが形成されていることが確認できた。ＣＤ精度の低下が懸

念されていた、図３に示す遮光帯が４回露光転写された領域の像S_{1234}の近傍の微細パターンp_{1d}、p_{2c}、p_{3b}、p_{4a}についても高いＣＤ精度で形成されていることが確認できた。この結果から、このレジストパターンをマスクとしたドライエッチングで回路パターンを高精度に形成できるといえる。

[0104] （実施例２）

［マスクブランクの製造］

実施例２のマスクブランク１００は、遮光膜３の下層３１の厚さを１８ｎｍで形成し、上層３２の厚さを２４ｎｍで形成したこと以外については、実施例１と同様の手順で製造した。この実施例２のマスクブランク１００に対し、分光光度計（アジレントテクノロジー社製　Ｃａｒｙ４０００）を用い、位相シフト膜２と遮光膜３の積層構造のＡｒＦエキシマレーザーの光の波長（約１９３ｎｍ）における光学濃度を測定したところ、４．１２であった。また、遮光膜３の位相シフト膜２とは反対側の表面反射率を測定したところ、５５％であった。

[0105] ［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と同様の手順で、実施例２の位相シフトマスク２００を製造した。実施例１の場合と同様に、この実施例２の位相シフトマスク２００に対し、マスク検査装置（ＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ社製　Ｔｅｒｏｎ６００Ｓｅｒｉｅｓ）でマスク検査を行ったところ、位相シフトパターン２ａに欠陥は発見されなかった。このことから、実施例１と同様のことが確認できた。

[0106] ［パターン転写性能の評価］

実施例１の場合と同様に、ＳＭＯによって最適化した照明系でＡｒＦ露光光を位相シフトマスク２００に対して照射することが可能な露光装置のマスクステージに、この実施例２の位相シフトマスク２００をセットし、半導体基板上のレジスト膜に対して、図３に示すような配置での繰り返し露光転写を行った。露光転写後の半導体基板上のレジスト膜に対し、現像処理等を行い、レジストパターンを形成した。そのレジストパターンをＳＥＭで観察し

たところ、高いＣＤ精度でレジストパターンが形成されていることが確認できた。ＣＤ精度の低下が懸念されていた、図３に示す遮光帯が４回露光転写された領域の像S_{1234}の近傍の微細パターンp_{1d}、p_{2c}、p_{3b}、p_{4a}についても高いＣＤ精度で形成されていることが確認できた。この結果から、このレジストパターンをマスクとしたドライエッチングで回路パターンを高精度に形成できるといえる。

[0107]（実施例３）

［マスクブランクの製造］

実施例３のマスクブランク１００は、遮光膜３以外については、実施例１と同様の手順で製造した。この実施例３の遮光膜３は、下層３２をＣｒＯＣＮ膜で形成し、上層３１を実施例１と同じ組成で膜厚を変えている。具体的には、枚葉式ＤＣスパッタ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）ターゲットを用いて、アルゴン（Ａｒ）、二酸化炭素（CO_2）、窒素（N_2）及びヘリウム（Ｈｅ）の混合ガス雰囲気での反応性スパッタリング（ＤＣスパッタリング）を行なった。これにより、位相シフト膜２に接して、クロム、酸素、炭素及び窒素からなる遮光膜（ＣｒＯＣＮ膜）３の下層３１を４３ｎｍの膜厚で形成した。次に、枚葉式ＤＣスパッタ装置内に、位相シフト膜２および下層３１が積層された透光性基板１を設置し、タンタルシリサイド（$TaSi_2$）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、ＤＣスパッタリングにより遮光膜３の下層３１の上に、タンタルおよびケイ素からなる遮光膜３の上層３２を１２ｎｍの厚さで形成した。

[0108] 実施例１と同様に、別の透光性基板１の主表面上に同条件で位相シフト膜２、遮光膜３が積層したマスクブランクを製造した。この実施例３のマスクブランクの下層３１及び上層３２に対し、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ，ＲＢＳ補正有り）で分析を行った。その結果、下層３１の組成は、Ｃｒ：５５原子％、Ｏ：２２原子％、Ｃ：１２原子％、Ｎ：１１原子％であった。また、下層３１の内部領域での厚さ方向における各構成元素の差は、いずれも３原

子％以下であり、内部領域における厚さ方向の組成傾斜は実質的にないことが確認できた。なお、上層３２は、実施例１の上層３２と概ね同じ結果であった。

[0109] この実施例３のマスクブランクの下層３１における波長１９３ｎｍの光に対する屈折率ｎと消衰係数ｋを分光エリプソメーター（Ｊ．Ａ．Ｗｏｏｌｌａｍ社製　Ｍ－２０００Ｄ）を用いて測定した。その結果、下層３１の波長１９３ｎｍにおける屈折率n_Lは１．９３、消衰係数k_Lは１．５０であった。なお、上層３２は、実施例１の上層と概ね同じ結果であった。また、上層３２の波長１９３ｎｍにおける屈折率n_Uを下層３１の波長１９３ｎｍにおける屈折率n_Lで除した比率n_U/n_Lは０．９２２であった。この実施例３のマスクブランクに対し、分光光度計（アジレントテクノロジー社製　Ｃａｒｙ４０００）を用い、位相シフト膜２と遮光膜３の積層構造のＡｒＦエキシマレーザーの光の波長（約１９３ｎｍ）における光学濃度を測定したところ、４．０６であった。また、遮光膜３の位相シフト膜２とは反対側の表面反射率を測定したところ、５２％であった。

[0110] ［位相シフトマスクの製造］

次に、この実施例３のマスクブランク１００を用い、実施例１と同様の手順で、実施例３の位相シフトマスク２００を製造した。実施例１の場合と同様に、この実施例３の位相シフトマスク２００に対し、マスク検査装置（ＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ社製　Ｔｅｒｏｎ６００Ｓｅｒｉｅｓ）でマスク検査を行ったところ、位相シフトパターン２ａに欠陥は発見されなかった。このことから、実施例１と同様のことが確認できた。

[0111] ［パターン転写性能の評価］

実施例１の場合と同様に、ＳＭＯによって最適化した照明系でＡｒＦ露光光を位相シフトマスク２００に対して照射することが可能な露光装置のマスクステージに、この実施例３の位相シフトマスク２００をセットし、半導体基板上のレジスト膜に対して、図３に示すような配置での繰り返し露光転写を行った。露光転写後の半導体基板上のレジスト膜に対し、現像処理等を行

い、レジストパターンを形成した。そのレジストパターンをＳＥＭで観察したところ、高いＣＤ精度でレジストパターンが形成されていることが確認できた。ＣＤ精度の低下が懸念されていた、図３に示す遮光帯が４回露光転写された領域の像S_{1234}の近傍の微細パターンp_{1d}、p_{2c}、p_{3b}、p_{4a}についても高いＣＤ精度で形成されていることが確認できた。この結果から、このレジスト膜をマスクとしたドライエッチングで回路パターンを高精度に形成できるといえる。

[0112] （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、遮光膜３以外については、実施例１と同様の手順で製造した。この比較例１の遮光膜は、下層をＣｒＯＣＮ膜で形成し、上層をSiO_2膜で形成している。具体的には、枚葉式ＤＣスパッタ装置内に位相シフト膜が形成された透光性基板を設置し、クロム（Ｃｒ）ターゲットを用いて、アルゴン（Ａｒ）、二酸化炭素（CO_2）、窒素（N_2）及びヘリウム（Ｈｅ）の混合ガス雰囲気での反応性スパッタリング（ＤＣスパッタリング）を行なった。これにより、位相シフト膜に接して、クロム、酸素及び炭素からなる遮光膜（ＣｒＯＣＮ膜）の下層を４３ｎｍの膜厚で形成した。次に、枚葉式ＲＦスパッタ装置内に、位相シフト膜および遮光膜の下層が積層された透光性基板を設置し、二酸化ケイ素（SiO_2）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、ＲＦスパッタリングにより遮光膜の下層の上に、ケイ素および酸素からなる遮光膜の上層を１２ｎｍの厚さで形成した。

[0113] 実施例１と同様に、別の透光性基板の主表面上に同条件で位相シフト膜、遮光膜が積層したマスクブランクを製造した。この比較例１におけるマスクブランクの遮光膜の下層及び上層に対し、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ，ＲＢＳ補正有り）で分析を行った。その結果、下層の組成は、Ｃｒ：５５原子％、Ｏ：２２原子％、Ｃ：１２原子％、Ｎ：１１原子％であり、上層の組成は、Ｓｉ：３５原子％、Ｏ：６５原子％であった。また、下層および上層の内

部領域での厚さ方向における各構成元素の差は、いずれも３原子％以下であり、内部領域における厚さ方向の組成傾斜は実質的にないことが確認できた。

[0114] 実施例１と同様に、この比較例１のマスクブランクの下層における波長１９３ｎｍの光に対する屈折率ｎと消衰係数ｋを分光エリプソメーター（Ｊ．Ａ．Ｗｏｏｌｌａｍ社製　Ｍ－２０００Ｄ）を用いて測定した。その結果、下層の波長１９３ｎｍにおける屈折率n_Lは１．９３、消衰係数k_Lは１．５０であった。また、上層の波長１９３ｎｍにおける屈折率n_Uは１．５９、消衰係数k_Uは０．００であった。さらに、上層３２の波長１９３ｎｍにおける屈折率n_Uを下層３１の波長１９３ｎｍにおける屈折率n_Lで除した比率n_U/n_Lは０．８２４であった。この比較例１のマスクブランクに対し、分光光度計（アジレントテクノロジー社製　Ｃａｒｙ４０００）を用い、位相シフト膜と遮光膜の積層構造のＡｒＦエキシマレーザーの光の波長（約１９３ｎｍ）における光学濃度を測定したところ、３．０１であった。また、遮光膜の位相シフト膜とは反対側の表面反射率を測定したところ、１１％であった。

[0115] ［位相シフトマスクの製造］

次に、この比較例１のマスクブランクを用い、実施例１と同様の手順で、比較例１の位相シフトマスク２００を製造した。実施例１の場合と同様に、この比較例１の位相シフトマスクに対し、マスク検査装置（ＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ社製　Ｔｅｒｏｎ６００Ｓｅｒｉｅｓ）でマスク検査を行ったところ、位相シフトパターン２ａに欠陥は発見されなかった。このことから、従来と同等の遮光性能（厚さも従来と同等）の遮光膜３（組成により遮光性能を高めることをせず、かつ、厚さを厚くして光学濃度を確保することもしていない。）は、レジストパターン４ａの微細パターンを位相シフト膜に形成するハードマスクとして十分に機能することが確認できた。

[0116] ［パターン転写性能の評価］

実施例１の場合と同様に、ＳＭＯによって最適化した照明系でＡｒＦ露光光を位相シフトマスク２００に対して照射することが可能な露光装置のマス

クステージに、この比較例１の位相シフトマスクをセットし、半導体基板上のレジスト膜に対して、図３に示すような配置での繰り返し露光転写を行った。露光転写後の半導体基板上のレジスト膜に対し、現像処理等を行い、レジストパターンを形成した。そのレジストパターンをＳＥＭで観察したところ、ＣＤ精度の低下が懸念されていた図３に示す遮光帯が４回露光転写された領域の像S_{1234}の近傍の微細パターンp_{1d}、p_{2c}、p_{3b}、p_{4a}で特にＣＤ精度が低いことが判明した。この結果から、このレジスト膜をマスクとしたドライエッチングで回路パターンを形成した場合、回路不良等が発生する恐れがあるといえる。

符号の説明

[0117] １　透光性基板

２　位相シフト膜

２ａ　位相シフトパターン

３　遮光膜

３１　下層

３２　上層

３ｂ　遮光パターン

３１ａ，３１ｂ　下層パターン

３２ａ，３２ｂ　上層パターン

４ａ，５ｂ　レジストパターン

１００　マスクブランク

２００　位相シフトマスク

請求の範囲

[請求項1] 透光性基板上に、位相シフト膜と遮光膜がこの順に積層した構造を備えるマスクブランクであって、

前記位相シフト膜と前記遮光膜の積層構造でのＡｒＦエキシマレーザーの露光光に対する光学濃度は３．５以上であり、

前記遮光膜は、前記透光性基板側から下層および上層が積層した構造を備え、

前記下層は、クロムを含有し、クロム、酸素、窒素および炭素の合計含有量が９０原子％以上である材料からなり、

前記上層は、金属およびケイ素を含有し、金属およびケイ素の合計含有量が８０原子％以上である材料からなり、

前記上層の前記露光光に対する消衰係数k_Uは、前記下層の前記露光光に対する消衰係数k_Lよりも大きいことを特徴とするマスクブランク。

[請求項2] 前記位相シフト膜は、前記露光光に対する透過率が１％以上であることを特徴とする請求項１に記載のマスクブランク。

[請求項3] 前記下層の消衰係数k_Lは２．０以下であり、前記上層の消衰係数k_Uは２．０よりも大きい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] 前記上層の前記露光光に対する屈折率n_Uは、前記下層の前記露光光に対する屈折率n_Lよりも小さく、前記上層の前記露光光に対する屈折率n_Uを前記下層の前記露光光に対する屈折率n_Lで除した比率n_U/n_Lが０．８以上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] 前記下層の屈折率n_Lは２．０以下であり、前記上層の屈折率n_Uは２．０よりも小さいことを特徴とする請求項４に記載のマスクブランク。

[請求項6] 前記下層は、クロム、酸素および炭素の合計含有量が９０原子％以

上である材料からな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] 前記上層は、タンタルおよびケイ素の合計含有量が８０原子％以上である材料からな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] 前記位相シフト膜は、ケイ素を含有する材料からな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] 透光性基板上に、転写パターンを有する位相シフト膜と遮光帯パターンを有する遮光膜がこの順に積層した構造を備える位相シフトマスクであって、

前記位相シフト膜と前記遮光膜の積層構造でのＡｒＦエキシマレーザーの露光光に対する光学濃度は３．５以上であり、

前記遮光膜は、前記透光性基板側から下層および上層が積層した構造を備え、

前記下層は、クロムを含有し、クロム、酸素、窒素および炭素の合計含有量が９０原子％以上である材料からなり、

前記上層は、金属およびケイ素を含有し、金属およびケイ素の合計含有量が８０原子％以上である材料からなり、

前記上層の前記露光光に対する消衰係数k_Uは、前記下層の前記露光光に対する消衰係数k_Lよりも大きいことを特徴とする位相シフトマスク。

[請求項10] 前記位相シフト膜は、前記露光光に対する透過率が１％以上であることを特徴とする請求項９に記載の位相シフトマスク。

[請求項11] 前記下層の消衰係数k_Lは２．０以下であり、前記上層の消衰係数k_Uは２．０よりも大きいことを特徴とする請求項９または１０に記載の位相シフトマスク。

[請求項12] 前記上層の前記露光光に対する屈折率n_Uは、前記下層の前記露光光に対する屈折率n_Lよりも小さく、前記上層の前記露光光に対する

屈折率n_Uを前記下層の前記露光光に対する屈折率n_Lで除した比率n_U/n_Lが０．８以上であることを特徴とする請求項９から１１のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[請求項13] 前記下層の屈折率n_Lは２．０以下であり、前記上層の屈折率n_Uは２．０よりも小さいことを特徴とする請求項１２に記載の位相シフトマスク。

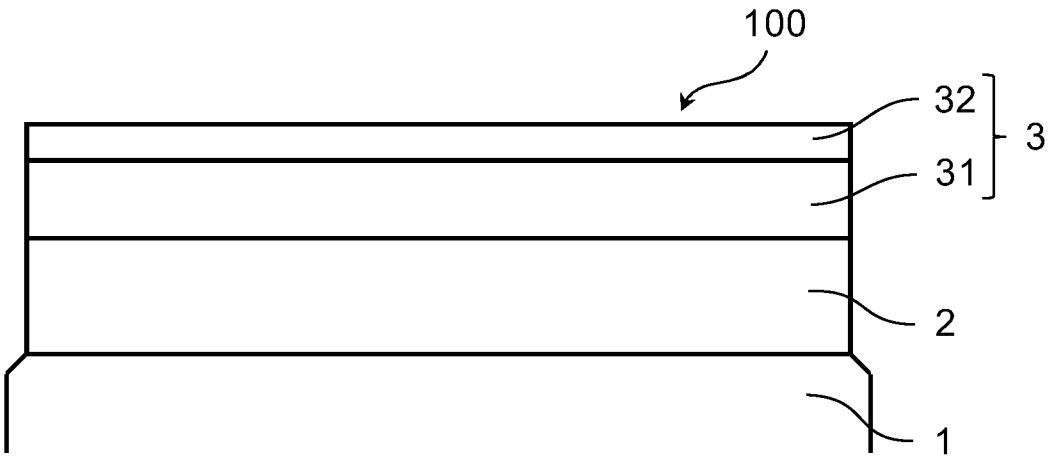
[請求項14] 前記下層は、クロム、酸素および炭素の合計含有量が９０原子％以上である材料からなることを特徴とする請求項９から１３のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[請求項15] 前記上層は、タンタルおよびケイ素の合計含有量が８０原子％以上である材料からなることを特徴とする請求項９から１４のいずれかに記載の位相シフトマスク。

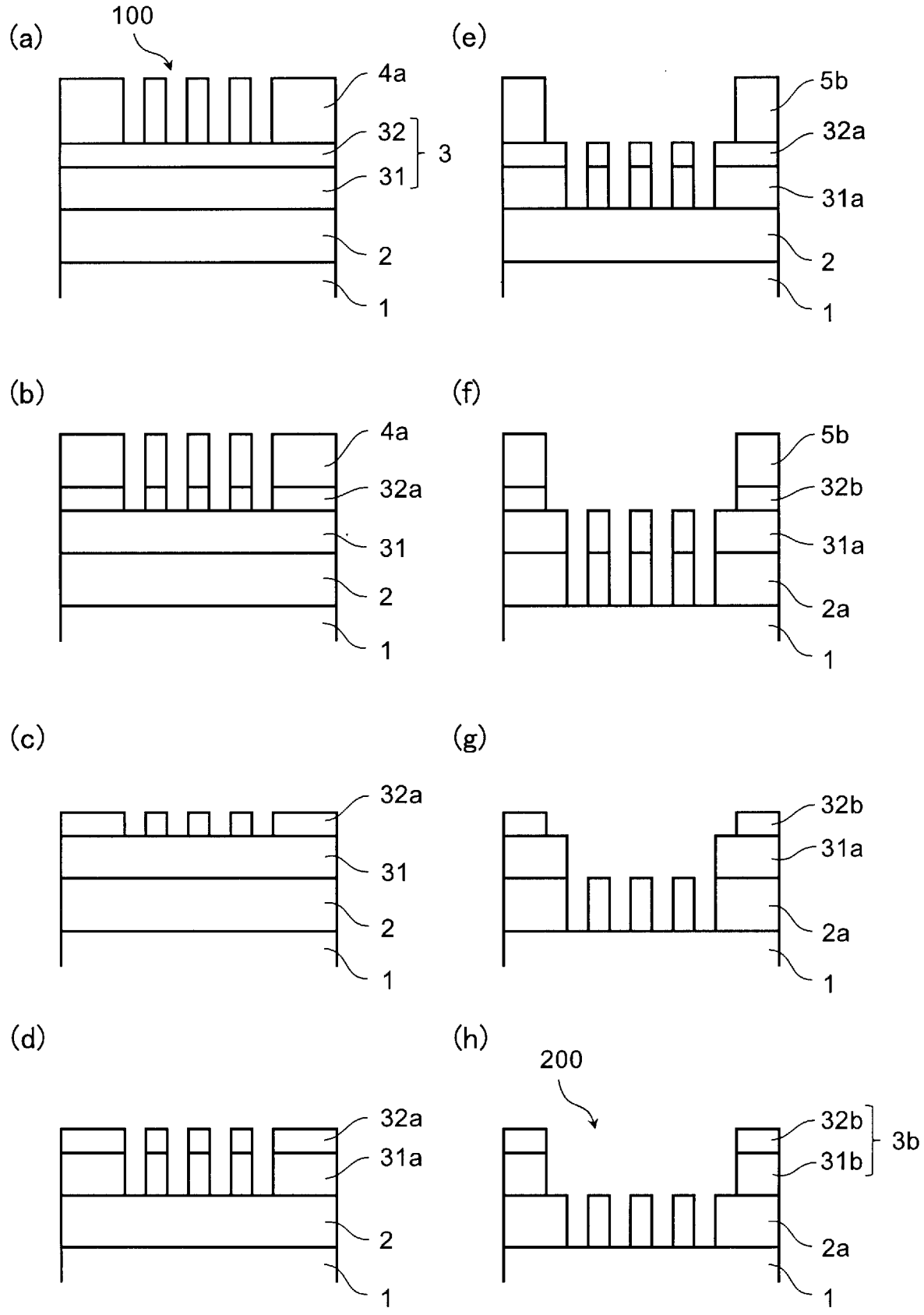
[請求項16] 前記位相シフト膜は、ケイ素を含有する材料からなることを特徴とする請求項９から１５のいずれかに記載の位相シフトマスク。

[請求項17] 請求項９から１６のいずれかに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。

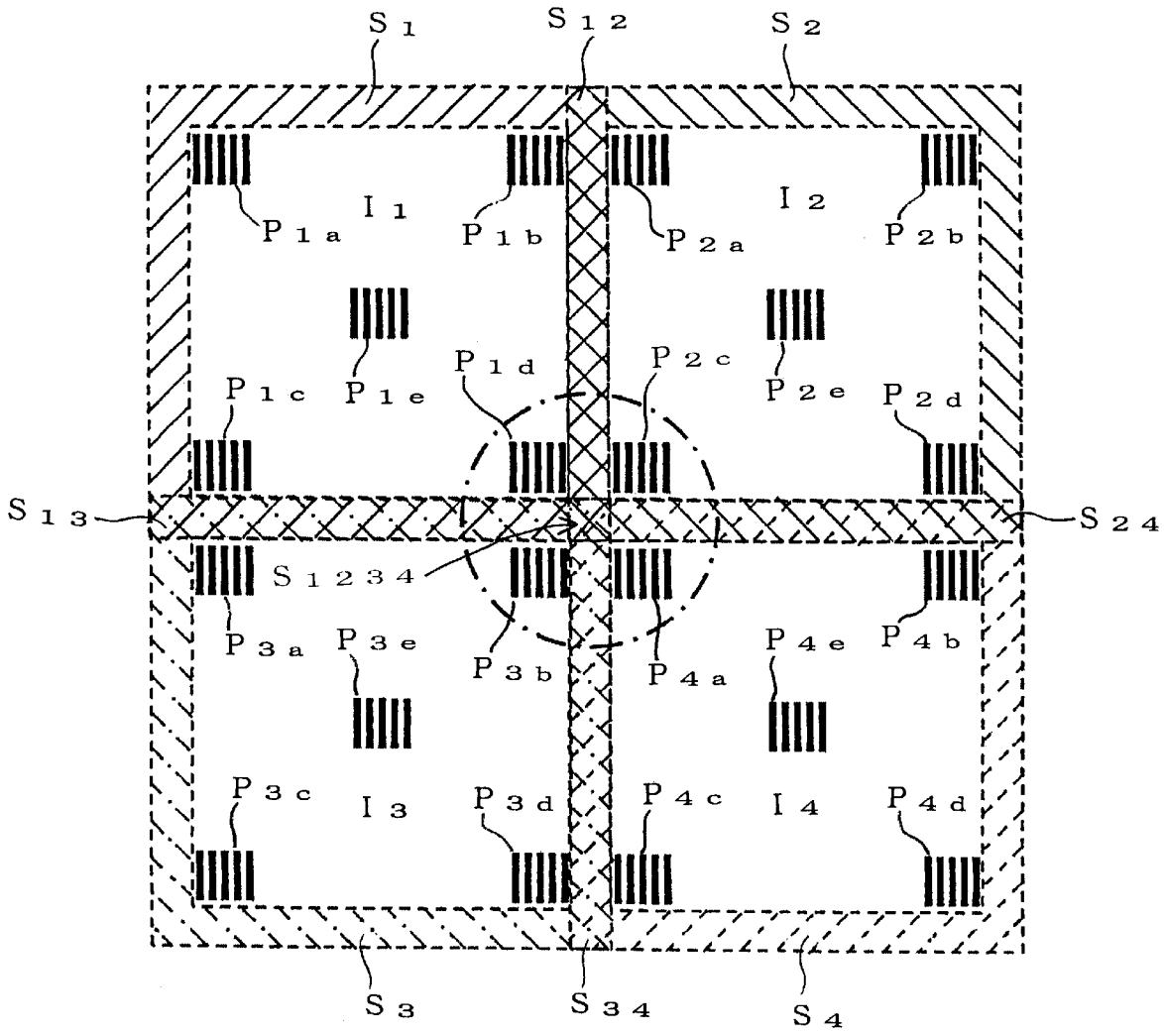
[図1]



[図2]


(a)
100
4a
32
31
3
2
1
(b)
4a
32a
31
2
1
(c)
32a
31
2
1
(d)
32a
31a
2
1
(e)
5b
32a
31a
2
1
(f)
5b
32b
31a
2a
1
(g)
32b
31a
2a
1
(h)
200
32b
31b
3b
2a
1

[図3]


S1
S12
S2
I1
I2
P1a
P1b
P2a
P2b
P1c
P1e
P1d
P2c
P2e
P2d
S13
S24
S1234
P3a
P3e
P3b
P4a
P4e
P4b
P3c
I3
P3d
P4c
I4
P4d
S3
S34
S4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/018872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G03F1/32(2012.01)i, G03F1/58(2012.01)i, G03F7/20(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)
Int.Cl. G03F1/32

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
A	JP 2006-146151 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 08 June 2006, entire text, all drawings & EP 1650600 A2, entire text, all drawings & CN 1763632 A	1-17
A	JP 2016-191877 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 10 November 2016, entire text, all drawings (Family: none)	1-17

☒ 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 26.07.2018	Date of mailing of the international search report 07.08.2018
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/JP2018/018872

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-111212 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 18 June 2015, entire text, all drawings & EP 2881790 A2, entire text, all drawings & CN 104698738 A	1-17
A	JP 2015-184672 A (SANDOS TECH CO., LTD.) 22 October 2015, entire text, all drawings & US 2015/0268552 A1, entire text, all drawings & KR 10-1504557 B	1-17
A	JP 2009-265508 A (SHARP CORPORATION) 12 November 2009, entire text, all drawings (Family: none)	1-17
A	JP 2017-33016 A (HOYA CORPORATION) 09 February 2017, entire text, all drawings & US 2016/0187769 A1, entire text, all drawings & TW 201516560 A	1-17
A	JP 2007-241137 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 20 September 2007, entire text, all drawings (Family: none)	1-17
A	JP 2007-241065 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 20 September 2007, entire text, all drawings & EP 1832925 A2, entire text, all drawings & KR 10-2007-0092683 A	1-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０１８８７２

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, G03F1/58(2012.01)i, G03F7/20(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

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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
A	JP 2006-146151 A (信越化学工業株式会社) 2006.06.08, 全文、全図 & EP 1650600 A2 全文、全図 & CN 1763632 A	1-17
A	JP 2016-191877 A (信越化学工業株式会社) 2016.11.10, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-17

☑　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	国際調査報告の発送日
２６．０７．２０１８	０７．０８．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｇ　６００２
田口　孝明
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
A	JP 2015-111212 A (信越化学工業株式会社) 2015.06.18, 全文、全図 & EP 2881790 A2 全文、全図 & CN 104698738 A	1-17
A	JP 2015-184672 A (株式会社エスアンドエス　テック) 2015.10.22, 全文、全図 & US 2015/0268552 A1 全文、全図 & KR 10-1504557 B	1-17
A	JP 2009-265508 A (シャープ株式会社) 2009.11.12, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2017-33016 A (ＨＯＹＡ株式会社) 2017.02.09, 全文、全図 & US 2016/0187769 A1 全文、全図 & TW 201516560 A	1-17
A	JP 2007-241137 A (凸版印刷株式会社) 2007.09.20, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2007-241065 A (信越化学工業株式会社) 2007.09.20, 全文、全図 & EP 1832925 A2 全文、全図 & KR 10-2007-0092683 A	1-17