

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
14 de junio de 2018 (14.06.2018)

WIPO | PCT

(10) Número de publicación internacional
WO 2018/104573 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:
G03F 1/22 (2012.01) G03F 1/38 (2012.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2017/070802

(22) Fecha de presentación internacional:
07 de diciembre de 2017 (07.12.2017)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
15/371,904 07 de diciembre de 2016 (07.12.2016) US
15/722,493 02 de octubre de 2017 (02.10.2017) US

(71) Solicitantes: **FUNDACIÓ INSTITUT DE CIÈNCIES FOTÒNIQUES** [ES/ES]; Parque Mediterráneo de la Tecnología, Av. Carl Friedrich Gauss, num. 3, 08860 CASTELLDEFELS (Barcelona) (ES). **INSTITUCIÓ CATALANA DE RECERCA I ESTUDIS AVANÇATS** [ES/ES]; Passeig Lluís Companys, 23, 08010 BARCELONA (ES).

(72) Inventores: **PRUNERI, Valerio**; Parque Mediterráneo de la Tecnología, Av. Carl Friedrich Gauss, num. 3, 08860 CASTELLDEFELS (Barcelona) (ES). **MANIYARA, Rinu, Abraham**; Parque Mediterráneo de la Tecnología, Av. Carl Friedrich Gauss, num. 3, 08860 CASTELLDEFELS (Barcelona) (ES).

(74) Mandatario: **CARPINTERO LOPEZ, Francisco**; Herretero & Asociados, S.L., Cedaceros, 1, 28014 MADRID (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): 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, JP, 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, 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) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG,

KZ, RU, TJ, TM), europea (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).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

(54) Title: TRANSPARENT AND ELECTROCONDUCTING COVERINGS CONTAINING NITRIDES, BORIDES OR CARBIDES

(54) Título: RECUBRIMIENTOS TRANSPARENTES Y ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORES QUE CONTIENEN NITRUROS, BORUROS O CARBUROS

(57) Abstract: The present invention relates to compositions for photolithographic masks comprising a substrate and a covering having at least one electroconducting layer containing a nitride, a boride or a carbide, and to methods for preparing the same.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a composiciones para máscaras fotolitográficas que comprenden un sustrato y un recubrimiento que tiene al menos una capa conductora eléctrica que comprende un nitruro, un boruro o un carburo, y métodos de preparación de las mismas.

WO 2018/104573 A1

RECUBRIMIENTOS TRANSPARENTES Y ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORES
QUE CONTIENEN NITRUROS, BORUROS O CARBUROS

CAMPO DE LA INVENCION

5

La presente invención se refiere al campo de recubrimientos ópticamente transparentes y eléctricamente conductores sobre un sustrato. En particular, recubrimientos traseros semi-transparentes de máscaras de litografía.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Como resultado de la densidad de integración constantemente creciente en la industria de los semiconductores, las máscaras fotolitográficas tienen que proyectar estructuras cada vez más pequeñas. Con el fin de cumplir esta demanda, la longitud de onda de exposición de máscaras fotolitográficas se ha desplazado del ultravioleta cercano a través del ultravioleta medio a la región del ultravioleta lejano del espectro electromagnético. Actualmente, normalmente se usa una longitud de onda de 193 nm para la exposición de la resina fotosensible sobre obleas. Como consecuencia, la fabricación de las máscaras fotolitográficas con resolución creciente está siendo cada vez más compleja, y así también cada vez más cara. Con el fin de usar longitudes de onda significativamente más pequeñas, actualmente están en desarrollo sistemas de litografía para el intervalo ultravioleta extremo (EUV) de longitud de onda (aproximadamente 10 - 16 nm).

20

25

Las máscaras fotolitográficas tienen que cumplir las demandas más altas con respecto a la transmisión, planaridad, pureza y estabilidad a la temperatura. En particular, la superficie de máscaras reflectantes para la radiación de EUV recubierta con la estructura reflectante tiene que ser plana dentro del intervalo de aproximadamente 1 nm con el fin de evitar aberraciones de la estructura deseada en la resina fotosensible de la oblea. Estos retos también aplican a otros elementos ópticos reflectantes de EUV como, por ejemplo, los espejos usados en la trayectoria del haz de sistemas de litografía de EUV.

30

Los retos anteriormente mencionados requieren técnicas altamente precisas para la producción de sustratos de elementos ópticos de EUV. Sin embargo, incluso las mejores técnicas de producción no pueden garantizar variaciones superficiales

por debajo de 1 nm. Además, la fabricación de blancos de máscara y/o elementos ópticos de EUV de blancos de máscara pueden inducir además defectos adicionales en los sustratos de EUV, y/o así también en los elementos ópticos de EUV. Es, por tanto, necesario corregir los defectos de los elementos ópticos de EUV con el fin de establecer un proceso de producción económico para estos componentes.

Por otra parte, es necesaria una manipulación extremadamente cuidadosa y precisa y mantenimiento de blancos de máscara de EUV y/o elementos ópticos de EUV con el fin de evitar en la medida de lo posible la abrasión mecánica y/o formación de partículas del elemento óptico de EUV que puedan deteriorar la función de un sistema de litografía de EUV. Como un elemento óptico de EUV se usa para exponer un gran número de sustratos semiconductores u obleas, casi siempre está justificado un alto esfuerzo en términos de producción y manipulación de elementos ópticos de EUV.

Con el fin de cumplir estos requisitos de manipulación, los blancos de máscara de EUV se mantienen en una abrazadera electrostática durante la fabricación de un elemento óptico de EUV. Además, las máscaras de EUV también se mantienen con una abrazadera electrostática en el sistema de litografía durante la iluminación de obleas. Como el sustrato de elementos ópticos de EUV normalmente comprende un material dieléctrico o un material semiconductor, tiene que depositarse una capa eléctricamente conductora sobre el lado trasero de un sustrato con el fin de ser capaz de mantener el sustrato con una abrazadera electrostática durante la fabricación y/u operación del elemento óptico. Normalmente, la resistencia laminar eléctrica (R_s) de tales capas eléctricamente conductoras tiene que ser inferior a varios cientos de $\Omega/\square$, preferentemente inferior a $100 \Omega/\square$.

Como ya se mencionó, los errores ya introducidos en el sustrato durante la producción de sustratos y/o introducidos durante el proceso de fabricación del elemento óptico de EUV tienen que corregirse al final del proceso de producción del elemento óptico de EUV. Además, pueden desarrollarse defectos en el transcurso de la operación de una máscara de EUV en un sistema de litografía.

Ya se sabe que una superficie de un elemento óptico de EUV puede modificarse de una manera controlada con el fin de corregir la planaridad y/o los defectos de colocación aplicando pulsos de láser ultra-cortos en el sustrato de un

elemento óptico (documento US 6 841 786 B2).

Esta compensación de defectos se produce a través del lado trasero del elemento óptico de EUV, ya que los pulsos de láser ultra-cortos no pueden penetrar en la estructura multi-capa, que forma el elemento óptico reflectante dispuesto sobre la superficie delantera del elemento óptico de EUV. Por consiguiente, la capa eléctricamente conductora depositada sobre el lado trasero para mantener el elemento óptico de EUV con una abrazadera electrostática también tiene que ser ópticamente transparente para los pulsos de láser ultra-cortos.

Se sabe que pueden usarse los nitruros de metales, tales como CrN, como recubrimiento trasero de máscaras de litografía. Normalmente se usan en su composición estequiométrica con una resistividad en volumen típica (ρ) de $640 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Por ejemplo, una capa de 100 nm de espesor proporciona una resistencia superficial (R_s) de aproximadamente $64 \Omega/\square$. A estos espesores, un recubrimiento tal no es transparente. Cuando el espesor se reduce a 25 nm o 5 nm, R_s llega a ser 256 $\Omega/\square$ y 1280 $\Omega/\square$, respectivamente, mientras que la transparencia (T) sigue a aproximadamente el 15 y 55 %, respectivamente (Fig. 1). Obsérvese que T es un valor promedio para el intervalo visible (400 nm - 700 nm) y R_s se calcula a partir de ρ dividiendo entre el espesor de capa (t), es decir, $R_s = \rho/t$.

La compensación entre R_s y T para CrN es tal que no puede cumplir los requisitos eléctricos típicos de la litomáscara si el recubrimiento tiene que ser transparente. El Cr tiene una mejor compensación, ya que su T es mayor para películas que tienen R_s relativamente baja (Fig. 1). Por ejemplo, T es fácilmente superior al 20 % para películas con R_s de aproximadamente $13 \Omega/\square$. Sin embargo, el Cr no es tan fuerte como el CrN desde un punto de vista de resistencia mecánica (dureza), por ejemplo contra fuerzas de deslizamiento, rayado y abrasivas. En particular, donde la transmisión óptica no era un requisito, el CrN es el material de primera calidad para el recubrimiento trasero de máscaras de litografía.

Se sabe que los boruros y carburos tienen propiedades similares a los nitruros (véase, por ejemplo, Synthesis, properties and applications of nanoscale nitrides, borides and carbides by Liqiang Xu et al. Nanoscale 2012, 4, 4900-4915), es decir, pueden ser eléctricamente conductores, tener alta durabilidad mecánica y llegar a ser transparentes cuando son suficientemente delgados (Transparent, Flexible and Conductive 2D Titanium Carbide (MXene) Films with High Volumetric Capacitance by Chuanfang Zhang et al. Advanced Materials 2017, 1702678, DOI:

10.1002/adma.201702678). También se sabe que Mo, W, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta tienen propiedades químicas similares al Cr y pueden formar nitruros, boruros y carburos similares (Optical Properties of dense zirconium and tantalum diborides for solar thermal absorbers, por Elisa Sani et al. Renewable Energy, vol. 91 (2016) 340-346).

Donde la transmisión óptica, conductividad eléctrica y resistencia mecánica sean todos requisitos, entre diferentes estructuras, la solicitud de patente EP 11185280 propone usar recubrimiento trasero multi-capa hecho de Cr y CrN. El Cr permite lograr Rs suficientemente bajas y T altas mientras que la capa de CrN superior proporciona la fuerte resistencia mecánica. Sin embargo, debido a la debilidad mecánica intrínseca del Cr y la diferencia en las propiedades térmicas y mecánicas de los dos materiales (Cr y CrN), pueden producirse problemas de adhesión. Esto se muestra en la Fig. 3, donde es evidente que el valor de Rs después de la prueba de borrado cambia significativamente (más del 6 %) para Cr y Cr/CrN multicapa. También pueden prepararse estructuras que contienen metal ultrafino con metales similares al Cr, por ejemplo, el documento EP11185280 enumera varios ejemplos y también los metales enumerados anteriormente, y compuestos duros diferentes de nitruros, por ejemplo boruros y carburos. Sin embargo, es probable que estas estructuras sufran la misma posible debilidad mecánica de Cr/CrN y su aplicabilidad depende de la gravedad de las condiciones de operación.

Como son mantenidos sobre una abrazadera electrostática, los recubrimientos del lado trasero de elementos ópticos de EUV también tienen que cumplir, además de ser eléctricamente conductores y ópticamente transparentes, requisitos mecánicos específicos. Por ejemplo, las clavijas de una abrazadera electrostática o las partículas pueden indentar en recubrimiento superficial sobre el lado trasero del sustrato. Además, el recubrimiento del lado trasero tiene que resistir las aceleraciones laterales que se producen durante el proceso de barrido de la máscara. Por este motivo, como ya se explicó en el documento US 2006/0115744 A1, el recubrimiento sobre el lado trasero del sustrato de un elemento óptico de EUV tiene que resistir a la abrasión durante la manipulación del blanco de máscara y/o el elemento óptico de EUV con una abrazadera electrostática. Además, la conductividad eléctrica del recubrimiento trasero tiene que ser suficientemente alta, de manera que el blanco de máscara y/o el elemento

óptico de EUV puedan ser manipulados con seguridad con una abrazadera electrostática. Además, el recubrimiento trasero tiene que ser ópticamente transparente, de manera que puedan aplicarse pulsos de láser ultra-cortos con una alta intensidad óptica a través del recubrimiento en el sustrato del blanco de máscara y/o el elemento óptico de EUV.

Variando la atmósfera durante deposición de los átomos de Cr sobre un sustrato pueden obtenerse diferentes composiciones de CrN_y . Más específicamente, la atmósfera durante la deposición puede contener N_2 y dependiendo de la cantidad de él, pueden obtenerse composiciones con y variables de 0 a 1 o incluso más de 1. Las técnicas de pulverización iónica y evaporación más comúnmente usadas para depositar CrN_y emplean una atmósfera compuesta de N_2 y Ar. El parámetro crítico para determinar la composición de CrN_y resultante (es decir, el valor de y) es la relación entre N_2 y Ar, o más apropiadamente la relación entre el flujo de N_2 y el flujo total (suma de N_2 y Ar), la relación $\text{N}_2/(\text{N}_2+\text{Ar})$. Cuanto más grande sea esta relación, mayor es el valor de y (Journal of Non-Crystalline Solids 218 (1997) 68-73).

Es, por tanto, un objeto de la presente invención proporcionar un recubrimiento y un método de deposición del recubrimiento sobre un sustrato de una máscara fotolitográfica que es eléctricamente conductora, ópticamente transparente y además tiene propiedades mecánicas adecuadas y mejor adhesión.

SUMARIO DE LA INVENCION

En una primera realización, la presente invención se refiere a una composición para una máscara fotolitográfica que comprende un sustrato; y un recubrimiento depositado sobre una superficie del sustrato, comprendiendo el recubrimiento al menos una capa conductora eléctrica que comprende un espesor de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 30 nm; y al menos un nitruro de metal de fórmula MN_y , en la que M es un metal que comprende Cr, Ti, Al o Si o combinaciones de los mismos, N es nitrógeno e y es superior a cero e inferior a 1. M también puede ser Mo, W, Zr, Hf, V, Nb, Ta; y en lugar de N, también puede usarse boro (B) o carbono (C); y el límite superior de y puede extenderse a 2. En algunas realizaciones, la al menos una capa conductora eléctrica tiene una transmitancia óptica de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 35 % en el intervalo de longitud de onda de 300 nm a 1600 nm. En algunas realizaciones, la al menos una capa conductora eléctrica tiene una resistencia laminar de

aproximadamente $70 \Omega/\square$ a aproximadamente $200 \Omega/\square$. En otras realizaciones, la al menos una capa conductora eléctrica comprende un oxinitruro de metal que tiene la fórmula general MO_xN_y , en la que M, N e y se definen como antes, O es oxígeno y x es superior a cero e inferior a 1. En otras realizaciones, la al menos una capa conductora eléctrica tiene un espesor que varía de inferior a $\pm 5 \%$ a través de la al menos una capa conductora eléctrica. En otras realizaciones, la al menos una capa conductora eléctrica comprende una rugosidad superficial de $\leq 0,6 \text{ nm}$ de valor cuadrático medio a través de un área de hasta $100 \mu\text{m}^2$. En otras realizaciones, el sustrato comprende sílice fundida, ZERODUR®, ULE® o CLEARCERAM®.

En una segunda realización, la presente invención es un método de preparación de una composición para una máscara fotolitográfica que comprende las etapas de proporcionar un sustrato; y depositar un recubrimiento sobre el sustrato, comprendiendo el recubrimiento al menos una capa conductora eléctrica que tiene un espesor inferior a 50 nm , y al menos un nitrato de metal de fórmula MN_y , en la que M es un metal que comprende Cr, Ti, Al, Si o combinaciones de los mismos, N es nitrógeno e y es superior a cero e inferior a 1. En algunas realizaciones, el recubrimiento se deposita sobre el sustrato por deposición física de vapor. En otras realizaciones, el método de deposición física de vapor comprende una deposición reactiva. En otras realizaciones, el método de deposición física de vapor se produce en una cámara que tiene una presión de aproximadamente $9,9 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ a aproximadamente $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$. En otras realizaciones, la etapa de ajustar la temperatura del sustrato de aproximadamente 100°C a aproximadamente 150°C . En otras realizaciones, el recubrimiento se deposita sobre el sustrato que comprende un proceso de evaporación térmica. En otras realizaciones, el recubrimiento se deposita sobre el sustrato que comprende una deposición química de vapor.

En algunas realizaciones, un método de la presente invención comprende además proporcionar un flujo de gas argón y un flujo de gas nitrógeno a la composición; y ajustar el flujo de gas argón y el flujo nitrógeno para variar la cantidad de nitrógeno presente en el nitrato de metal. En otras realizaciones, el flujo total de gas argón y nitrógeno es aproximadamente 20 sccm . En otras realizaciones, el flujo de gas argón es de aproximadamente 11 sccm a aproximadamente 19 sccm y el flujo de gas nitrógeno es aproximadamente 1 sccm a aproximadamente 9 sccm . En algunas realizaciones, el método comprende

además proporcionar un flujo de gas oxígeno a la composición; y formar un oxinitruro de metal que tiene la fórmula MO_xN_y , en la que M, N e y se definen como antes, O es oxígeno, y x es superior a cero e inferior a 1.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La invención se describe en el presente documento, a modo de ejemplo solo, con referencia a los dibujos adjuntos. Con referencia específica ahora a los dibujos en detalle, se subraya que los datos mostrados son a modo de ejemplo y para los fines de discusión ilustrativa de las realizaciones preferidas de la presente invención solo, y se presentan en la causa de proporcionar lo que se cree que es la descripción más útil y fácilmente entendida de los principios y aspectos conceptuales de la invención. A este respecto, no se hace intento por mostrar detalles estructurales de la invención en más detalle que el que es necesario para un entendimiento fundamental de la invención, haciendo evidente la descripción tomada con los dibujos para aquellos expertos en la materia cómo las varias formas de la invención pueden ser integradas en la práctica.

Las Figuras 1a y 1b representan transmisiones teóricas en función de la longitud de onda calculada para Cr y películas estequiométricas de CrN de diferentes espesores sobre el sustrato de sílice fundida. Debido a las diferencias en las condiciones de procesamiento que incluyen, pero no se limitan a, deposición, calidad superficial del sustrato, tratamiento superficial del sustrato, imperfecciones de la película y efectos de límite, la resistencia laminar real puede ser mucho mayor que los valores teóricos indicados en la figura.

La Figura 2 representa la transmisión de Cr, Cr + CrN y el recubrimiento propuesto que contiene al menos una capa de CrN_y , con contenido de N_2 entre Cr y CrN. El espesor total de los recubrimientos se mantiene constante a 20 nm y los recubrimientos se depositan usando pulverización iónica de Cr en una atmósfera controlada de Ar y N_2 . La composición, relación entre Cr y N_2 , se varía variando la relación entre los gases Ar y N_2 en la atmósfera controlada. El Cr se corresponde con la relación $N_2/(N_2+Ar)$ de 0, el CrN se corresponde con la relación $N_2/(N_2+Ar)$ de 1, mientras que el CrN_y se corresponde con la relación $N_2/(N_2+Ar)$ entre 0 y 1. La relación $N_2/(N_2+Ar)$ para cada capa de CrN_y se indica entre paréntesis, después del valor del espesor en nm.

La Figura 3 representa una tabla que resume el resultado para los recubrimientos multicapa descritos en la Figura 2. La columna más alejada a la

derecha se corresponde con la resistencia mecánica de cada recubrimiento. Cuanto mayor sea el % de aumento en la resistencia indicada, más baja es la resistencia mecánica del recubrimiento.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La invención tiene como objetivo resolver los problemas técnicos planteados anteriormente proporcionando un sustrato para una máscara fotolitográfica que comprende un recubrimiento depositado sobre una superficie trasera del sustrato, comprendiendo el recubrimiento al menos una capa eléctricamente conductora, en la que el espesor de la capa conductora es de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 25 nm.

La al menos una capa comprende al menos un nitruro de metal con una composición diferente de la estequiométrica. Por ejemplo CrN_y , en la que $0 < y < 1$. De esta forma puede ajustarse la compensación entre T y Rs más allá de la que puede lograrse por el simple cambio del espesor del nitruro de metal estequiométrico, por ejemplo CrN , y mejorar la resistencia mecánica con respecto a las estructuras que contienen el metal, por ejemplo Cr. En lugar del nitruro, o además del nitruro, la al menos una capa también puede comprender al menos un boruro y/o al menos un carburo.

Los recubrimientos eléctricamente conductores que tienen el espesor definido también son al menos parcialmente ópticamente transparentes. Adicionalmente, recubrimientos inventivos cumplen requisitos mecánicos específicos. Son mecánicamente resistentes contra la deslaminación. Los recubrimientos definidos son suficientemente delgados como para reducir el esfuerzo de flexión en el sustrato de un elemento óptico de EUV. Además, los recubrimientos inventivos tienen una fuerte adhesión, dureza y elasticidad contra la indentación. Así, el recubrimiento no muestra preferentemente un fallo mecánico antes de un fallo del sustrato del elemento óptico de EUV. En caso de que el recubrimiento libere partículas durante la operación del elemento óptico de EUV, estas partículas son lo suficientemente pequeñas en tamaño y números de manera que no prevengan la función del elemento óptico de EUV.

Además, los recubrimientos inventivos tienen una superficie suave. Esencialmente no generan partículas no deseadas durante la vida de operación del elemento óptico de EUV. Por tanto, los blancos de máscara y/o elementos ópticos de EUV que tienen un sustrato con un recubrimiento inventivo son muy aptos para

ser mantenidos con una abrazadera electrostática. Además, pulsos de láser ultracortos pueden transmitir los recubrimientos inventivos de una manera controlada.

En un aspecto adicional de la presente invención, la al menos una capa comprende una transmitancia óptica superior al 5 %, preferentemente superior al 10 % y lo más preferentemente superior al 20 % en el intervalo de longitud de onda de 300 nm – 1600 nm. Sin estar ligado a una teoría particular, una alta transmitancia conduce a una baja porción de intensidad óptica absorbida en la capa de recubrimiento, y así produce una baja carga térmica de la capa de recubrimiento.

En un aspecto adicional, la al menos una capa según la invención comprende una resistencia laminar de aproximadamente $70 \Omega/\square$ a aproximadamente $200 \Omega/\square$.

En la solicitud presentemente preferida, la capa de recubrimiento eléctricamente conductora se aplica para mantener un blanco de máscara de EUV y/o un elemento óptico de EUV sobre una abrazadera electrostática. Por tanto, solo corrientes debidas a una inducción electrostática están circulando dentro de la capa de recubrimiento. Esto significa que la cantidad de corriente que circula en la capa de recubrimiento es moderada.

En otro aspecto de la invención, el nitruro de metal varía su composición a lo largo del espesor. Por ejemplo, en el caso de CrN_y eso significa que y varía a lo largo del espesor. Esto puede lograrse combinando capas discretas de diferentes composiciones, por ejemplo CrN_y con diferentes y , o ajustando continuamente la composición, por ejemplo CrN_y con cambio gradual de y . En algunas realizaciones, y es superior a 0 e inferior a 1.

En otro aspecto de la invención, pueden ser beneficiosos nitruros de Cr, Ti, Al y estructuras más complejas, que incluyen oxinitruro. Por ejemplo, del tipo CrN_y , TiN_y , AlN_y , CrSi_xN_y , TiSi_xN_y , AlSi_xN_y , CrAlN , TiAlN , CrO_xN_y .

La característica de introducir composición no estequiométrica para el recubrimiento combina la flexibilidad en el diseño del recubrimiento, compensación entre T , R_s y durabilidad mecánica, con la posibilidad de tener en cuenta la consideración ambiental.

En otro aspecto adicional, el sustrato comprende un material que tiene un coeficiente de expansión térmica bajo, que incluye, pero no se limita a, sílice fundida.

Por ejemplo, la sílice fundida es un material que tiene un coeficiente de expansión térmica (LTE) bajo. Otros materiales de LTE adecuados pueden usarse

como materiales de sustrato como, por ejemplo, dieléctricos transparentes, materiales de vidrio y/o materiales semiconductores. ZERODUR®, ULE® y CLEARCERAM® son ejemplos de productos de materiales que tienen un coeficiente de expansión térmica (LTE) bajo. La aplicación de material de LTE para sustratos de EUV ayuda a cumplir los requisitos de estabilidad a la temperatura de los elementos ópticos de EUV.

En otro aspecto adicional, una superficie delantera del sustrato comprende una estructura multicapa. Según un aspecto adicional, una superficie delantera comprende una capa absorbente que forma elementos patrón de una máscara fotolitográfica de ultravioleta extremo.

Debido a la longitud de onda extremadamente corta, las máscaras de EUV tienen que ser planas dentro del intervalo de aproximadamente 1 nm. El recubrimiento definido abre la posibilidad de corregir, entre otras cosas, los defectos de planaridad de máscaras de EUV completamente fabricadas introduciendo pulsos de láser ultra-cortos a través del recubrimiento definido en el sustrato de una máscara de EUV.

Según un aspecto adicional, la al menos una capa comprende un área de 148 mm x 148 mm. En otro aspecto más, el espesor de la al menos una capa varía menos de $\pm 5\%$, preferentemente menos de $\pm 2\%$ a través del área de la al menos una capa. En todavía un aspecto adicional, una rugosidad superficial de la al menos una capa a través de un área de hasta $100\ \mu\text{m}^2$ es $\leq 0,6\ \text{nm}$ de valor cuadrático medio.

Los recubrimientos definidos pueden ser fabricados para áreas pequeñas en el intervalo de milímetros o incluso sub-milímetros, pero también pueden depositarse en áreas grandes con una calidad constante alta a través del área global. Una superficie suave del recubrimiento permite un control preciso de la intensidad óptica localmente aplicada por pulsos de láser ultra-cortos en el sustrato de un blanco de máscara de EUV y/o elemento óptico de EUV para la compensación de defectos.

Según todavía otro aspecto, el sustrato es un sustrato para una máscara fotolitográfica ultravioleta extrema. En todavía un aspecto adicional, el recubrimiento abraza electro-estáticamente la máscara fotolitográfica de ultravioleta extremo durante su operación y la al menos una capa permite la transmisión de pulsos de láser ultra-cortos a través del recubrimiento en el sustrato, en la que el pulso de láser

ultra-corto que tiene un diámetro de punto focal de 1 μm y una intensidad óptica máxima de 1020 W/cm².

Como ya se mencionó, los recubrimientos traseros de sustratos de EUV no tienen que cumplir demandas más altas para la conductividad eléctrica. Pero los recubrimientos tienen que resistir intensidades ópticas más altas sin inducir ningún daño en el recubrimiento y/o en el sustrato. Además, los recubrimientos pueden no modificar el haz óptico de una forma incontrolada. Esto produce estrictas especificaciones para la homogeneidad del espesor y la rugosidad superficial de la capa de recubrimiento con el fin de garantizar especificaciones predeterminadas de la reflexión y/o de la absorción de pulsos de láser ultra-cortos.

Según un aspecto adicional, un método de deposición de un recubrimiento sobre un sustrato de una máscara fotolitográfica comprende (a) depositar al menos una capa eléctricamente conductora sobre el sustrato, y (b) la capa que contiene al menos un nitruro de metal con composición no estequiométrica y diferente de un metal.

En otro aspecto, el depositar la al menos una capa comprende un método de deposición física de vapor. Según un aspecto adicional, el método de deposición física de vapor comprende un método de deposición por pulverización iónica. En todavía un aspecto adicional, el método de deposición física de vapor comprende una deposición reactiva.

La deposición se produce en una cámara de alto vacío que tiene una presión de aproximadamente $9,9 \times 10^{-7}$ a aproximadamente 1×10^{-7} Torr. Esto permite controlar con precisión la composición y espesor de la capa depositada. Además, la temperatura del sustrato en la cámara de vacío se ajusta de aproximadamente 100 °C a 150 °C antes del proceso de deposición con el fin de asegurar una alta calidad de la capa depositada.

Según un aspecto adicional, la deposición de la al menos una capa comprende una evaporación térmica de un material de la al menos una capa. En otro aspecto adicional, la deposición de la al menos una capa comprende una evaporación del material de la al menos una capa por un haz de electrones. En un aspecto adicional, comprende la etapa de combinar la evaporación térmica del material o la evaporación por un haz de electrones con una deposición asistida por iones. En todavía un aspecto adicional, la deposición de la al menos una capa comprende una deposición química de vapor. Según otro aspecto, la deposición de

la al menos una capa comprende una deposición de haz molecular.

Otro aspecto comprende además la etapa de formar un nitruro de metal usando una atmósfera controlada que contiene nitrógeno (N_2) y otro gas cuando se pulveriza iónicamente el metal. El otro gas pueden ser argón de manera que la concentración de N_2 en el nitruro de metal que se forma pueda ser variada variando la relación entre los gases nitrógeno y argón.

Otro aspecto de la invención incluye además la posibilidad de formar oxinitruros añadiendo oxígeno a la atmósfera.

Objetos adicionales, ventajas, y características novedosas de la presente invención serán evidentes para un experto habitual en la materia tras el examen de los siguientes ejemplos, que no pretenden ser limitantes. Adicionalmente, cada una de las diversas realizaciones y aspectos de la presente invención como se delinearon anteriormente en este documento y como se reivindicaron en la sección de reivindicaciones a continuación encuentran soporte experimental en los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

A continuación, la presente invención se describirá ahora en más detalle en lo sucesivo con referencia a las figuras adjuntas, en las que se ilustran realizaciones a modo de ejemplo de la invención. Sin embargo, la presente invención puede ser integrada en diferentes formas y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones expuestas en el presente documento. Más bien, estas realizaciones se proporcionan de manera que la presente divulgación sea rigurosa y transmita el alcance de la invención a expertos en la materia.

Se usó un vidrio de sílice fundida UV ópticamente pulido de doble cara con 1 mm espesor y 1 pulgada cuadrada ($6,4 \text{ cm}^2$) como sustrato. Antes de la deposición del recubrimiento, los sustratos se limpiaron en acetona, seguido de etanol en baño ultrasónico, durando cada proceso 10 min. El sustrato se aclaró entonces en agua DI y se secó con gas nitrógeno, seguido de limpieza con plasma de argón durante 15 min dentro de la máquina de pulverización iónica. Se usaron 20 sccm de gas argón con 8 mT de presión y 40 W de potencia BIAS para la limpieza de plasma.

Se preparó el recubrimiento de película fina por pulverización iónica con magnetrón sin romper el vacío. La cámara de pulverización iónica se evacuó inicialmente a una presión base de 10^{-7} Torr. La distancia sustrato a objetivo se mantuvo a 40 cm. El Cr se depositó en 20 sccm de atmósfera de Ar puro con 300 W

de potencia, 2 mT de presión y 150 °C de temperatura. Mientras que el CrN se depositó en diferente combinación de atmósfera Ar y N₂ con 300 W de potencia, 2 mT de presión y 150 °C de temperatura. El flujo total de argón y nitrógeno se mantuvo constante a 20 sccm.

5 Como se muestra en la Figura 2, transmisión de multicapa de 20 nm de espesor recubriendo con CrN_y con composición variable de Ar y N₂. La curva inferior en la Figura 2 se corresponde con una película de 20 nm de Cr puro hecha de Ar-20 sccm y N₂-0 sccm. La capa de CrN se corresponde con Ar-0 sccm y N₂-20 sccm, mientras que las composiciones de CrN_y intermedias se obtienen usando
10 Ar entre 11-19 sccm y N₂ es en entre 9-1 sccm.

Como se muestra en la Figura 3, se dan los resultados ópticos, eléctricos y mecánicos para los recubrimientos fabricados anteriormente. En comparación con los recubrimientos de película de Cr puro y recubrimientos de película de CrN, los recubrimientos multicapa propuestos (CrN_y) logran mayor compensación entre T y
15 Rs, mientras que se aseguran los valores más bajos de cambio después de la prueba mecánica (% de valor en la última columna).

Las propiedades eléctricas de las películas se midieron usando el método de sonda de cuatro puntos con el sistema de sonda Microtech 44/7 S 2749 en cascada conectado a un multímetro Keithley 2001. Normalmente se realizaron 6 mediciones
20 a diferentes posiciones sobre la película y se usaron los valores medios para calcular las Rs. La transmisión óptica de la película se mide con el espectrofotómetro Perkin Elmer lamda 950.

Se aprecia que ciertas características de la invención, que son, por claridad, descritas en el contexto de realizaciones separadas, también pueden
25 proporcionarse en combinación en una única realización. En cambio, diversas características de la invención, que son, por brevedad, descritas en el contexto de una única realización, también pueden proporcionarse por separado o en cualquier subcombinación adecuada.

Aunque la invención se ha descrito conjuntamente con realizaciones
30 específicas de la misma, es evidente que muchas alternativas, modificaciones y variaciones serán evidentes para aquellos expertos en la materia. Por consiguiente, pretende englobar todas aquellas alternativas, modificaciones y variaciones que entran dentro del espíritu y amplio alcance de las reivindicaciones adjuntas. Todas las publicaciones, patentes y solicitudes de patente mencionadas en esta memoria

5

descriptiva se incorporan en el presente documento en su totalidad por referencia en la memoria descriptiva, al mismo grado que si cada publicación individual, patente o solicitud de patente fuera específicamente e individualmente indicada que se incorpora en el presente documento por referencia. Además, la cita o identificación de cualquier referencia en la presente solicitud no debe interpretarse como una admisión de que tal referencia esté disponible como estado de la técnica de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para una máscara fotolitográfica que comprende:
 - a. un sustrato; y
 - 5 b. un recubrimiento depositado sobre una superficie del sustrato, el recubrimiento comprendiendo al menos una capa conductora eléctrica que comprende:
 - i. un espesor de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 30 nm; y
 - ii. al menos un compuesto seleccionado del siguiente grupo:
 - un nitruro de metal de fórmula MN_y , en la que M es un metal que comprende
 - 10 Cr, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Al, Si o combinaciones de los mismos, N es nitrógeno e y es superior a cero e inferior a 1;
 - un metal boruro de fórmula MB_z , en la que M es un metal que comprende Cr, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Al, Si o combinaciones de los mismos, B es boro y z es superior a cero e inferior o igual a 2;
 - 15 - un metal carburo de fórmula MC_z , en la que M es un metal que comprende Cr, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Al, Si o combinaciones de los mismos, C es carbono y z es superior a cero e inferior o igual a 2.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que la al menos una capa conductora eléctrica tiene una transmitancia óptica de aproximadamente el 5 % a
- 20 aproximadamente el 35% en el intervalo de longitud de onda de 300 nm a 1600 nm.
3. La composición de la reivindicación 1, en la que la al menos una capa conductora eléctrica tiene una resistencia laminar de aproximadamente $70 \Omega/\square$ a
- 25 aproximadamente $200 \Omega/\square$.
4. La composición de la reivindicación 1, en la que la al menos una capa conductora eléctrica comprende un oxinitruro de metal que tiene la fórmula general MO_xN_y en la que M, N e y se definen como anteriormente, O es oxígeno y x es
- 30 superior a cero e inferior a 1.
5. La composición de la reivindicación 1, en la que la al menos una capa conductora eléctrica tiene un espesor que varía aproximadamente $\pm 5 \%$ a través de la al menos una capa conductora eléctrica.

6. La composición de la reivindicación 1, en la que la al menos una capa conductora eléctrica comprende una rugosidad superficial de $\leq 0,6$ nm de valor cuadrático medio a través de un área de hasta $100 \mu\text{m}^2$.

5

7. La composición de la reivindicación 0, en la que el sustrato comprende sílice fundida, ZERODUR®, ULE® o CLEARCERAM®.

8. Un método de preparación de una composición para una máscara fotolitográfica que comprende las etapas de:

10

a. proporcionar un sustrato; y

b. depositar un recubrimiento sobre el sustrato, el recubrimiento comprendiendo:

i. al menos una capa conductora eléctrica que tiene un espesor de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 30 nm, y

15

ii. al menos un compuesto seleccionado del siguiente grupo:

- un nitruro de metal de fórmula MN_y , en la que M es un metal que comprende Cr, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Al, Si o combinaciones de los mismos, N es nitrógeno e y es superior a cero e inferior a 1;

- un metal boruro de fórmula MB_z , en la que M es un metal que comprende Cr, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Al, Si o combinaciones de los mismos, B es boro y z es superior a cero e inferior o igual a 2;

20

- un metal carburo de fórmula MC_z , en la que M es un metal que comprende Cr, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Al, Si o combinaciones de los mismos, C es carbono y z es superior a cero e inferior o igual a 2.

25

9. El método de la reivindicación 0, en el que el recubrimiento se deposita sobre el sustrato por deposición física de vapor.

10. El método de la reivindicación 0, en el que el método de deposición física de vapor comprende una deposición reactiva.

30

11. El método de la reivindicación 0, en el que el método de deposición física de vapor se produce en una cámara que tiene una presión de aproximadamente $9,9 \times 10^{-7}$ Torr a aproximadamente 1×10^{-7} Torr.

12. El método de la reivindicación 0, que comprende además la etapa de ajustar la temperatura del sustrato de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 150 °C.

5 13. El método de la reivindicación 0, en el que el recubrimiento se deposita sobre el sustrato que comprende un proceso de evaporación térmica.

14. El método de la reivindicación 0, en el que el recubrimiento se deposita sobre el sustrato que comprende una deposición química de vapor.

10

15. El método de la reivindicación 0, que comprende además proporcionar un flujo de gas argón y un flujo de gas nitrógeno a la composición; y ajustar el flujo de gas argón y el flujo nitrógeno para variar la cantidad de nitrógeno presente en el nitruro de metal.

15

16. El método de la reivindicación 0, en el que el flujo total de argón y gas nitrógeno es aproximadamente 20 sccm.

20

17. El método de la reivindicación 0, en el que el flujo de gas argón es de aproximadamente 11 sccm a aproximadamente 19 sccm y el flujo de gas nitrógeno es aproximadamente 1 sccm a aproximadamente 9 sccm.

25

18. El método de la reivindicación 0, que comprende además proporcionar un flujo de gas oxígeno a la composición; y formar un oxinitruro de metal que tienen la fórmula MO_xN_y , en la que M, N e y se definen como antes, O es oxígeno y x es superior a cero e inferior a 1.

19. Una composición para una máscara fotolitográfica que comprende:

a. un sustrato; y

30

b. un recubrimiento depositado sobre una superficie del sustrato, el recubrimiento comprendiendo al menos una capa conductora eléctrica que comprende:

i. un espesor de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 30 nm; y

ii. al menos un nitruro de metal de fórmula MN_y , en la que M es un metal que comprende Cr, Ti, Al, Si o combinaciones de los mismos, N es nitrógeno e y es

superior a cero e inferior a 1.

5 20. La composición de la reivindicación 19, en la que la al menos una capa conductora eléctrica tiene una transmitancia óptica de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 35 % en el intervalo de longitud de onda de 300 nm a 1600 nm.

10 21. La composición de la reivindicación 19, en la que la al menos una capa conductora eléctrica tiene una resistencia laminar de aproximadamente $70 \Omega/\square$ a aproximadamente $200 \Omega/\square$.

15 22. La composición de la reivindicación 19, en la que la al menos una capa conductora eléctrica comprende un oxinitruro de metal que tiene la fórmula general MO_xN_y , en la que M, N e y se definen como antes, O es oxígeno y x es superior a cero e inferior a 1.

20 23. La composición de la reivindicación 19, en la que la al menos una capa conductora eléctrica tiene un espesor que varía aproximadamente $\pm 5\%$ a través de la al menos una capa conductora eléctrica.

24. La composición de la reivindicación 19, en la que la al menos una capa conductora eléctrica comprende una rugosidad superficial de $\leq 0,6$ nm de valor cuadrático medio a través de un área de hasta $100 \mu m^2$.

25 25. La composición de la reivindicación 09, en la que el sustrato comprende sílice fundida, ZERODUR®, ULE® o CLEARCERAM®.

26. Un método de preparación de una composición para una máscara fotolitográfica que comprende las etapas de:

- 30 a. proporcionar un sustrato; y
- b. depositar un recubrimiento sobre el sustrato, el recubrimiento comprendiendo:
- i. al menos una capa conductora eléctrica que tiene un espesor de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 30 nm, y al menos un nitrato de metal de fórmula MN_y , en la que M es un metal que comprende Cr, Ti, Al, Si o combinaciones de los mismos, N es nitrógeno e y es superior a cero e inferior a 1.

27. El método de la reivindicación 26, en el que el recubrimiento se deposita sobre el sustrato por deposición física de vapor.

5 28. El método de la reivindicación 27, en el que el método de deposición física de vapor comprende una deposición reactiva.

10 29. El método de la reivindicación 27, en el que el método de deposición física de vapor se produce en una cámara que tiene una presión de aproximadamente $9,9 \times 10^{-7}$ Torr a aproximadamente 1×10^{-7} Torr.

15 30. El método de la reivindicación 26, que comprende además la etapa de ajustar la temperatura del sustrato de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 150 °C.

31. El método de la reivindicación 26, en el que el recubrimiento se deposita sobre el sustrato que comprende un proceso de evaporación térmica.

20 32. El método de la reivindicación 26, en el que el recubrimiento se deposita sobre el sustrato que comprende una deposición química de vapor.

25 33. El método de la reivindicación 26, que comprende además proporcionar un flujo de gas argón y un flujo de gas nitrógeno a la composición; y ajustar el flujo de gas argón y el flujo nitrógeno para variar la cantidad de nitrógeno presente en el nitruro de metal.

34. El método de la reivindicación 33, en el que el flujo total de argón y gas nitrógeno es aproximadamente 20 sccm.

30 35. El método de la reivindicación 33, en el que el flujo de gas argón es de aproximadamente 11 sccm a aproximadamente 19 sccm y el flujo de gas nitrógeno es aproximadamente 1 sccm a aproximadamente 9 sccm.

36. El método de la reivindicación 33, que comprende además proporcionar un

flujo de gas oxígeno a la composición; y formar un oxinitruro de metal que tienen la fórmula MO_xN_y , en la que M, N e y se definen como antes, O es oxígeno y x es superior a cero e inferior a 1.

1/4

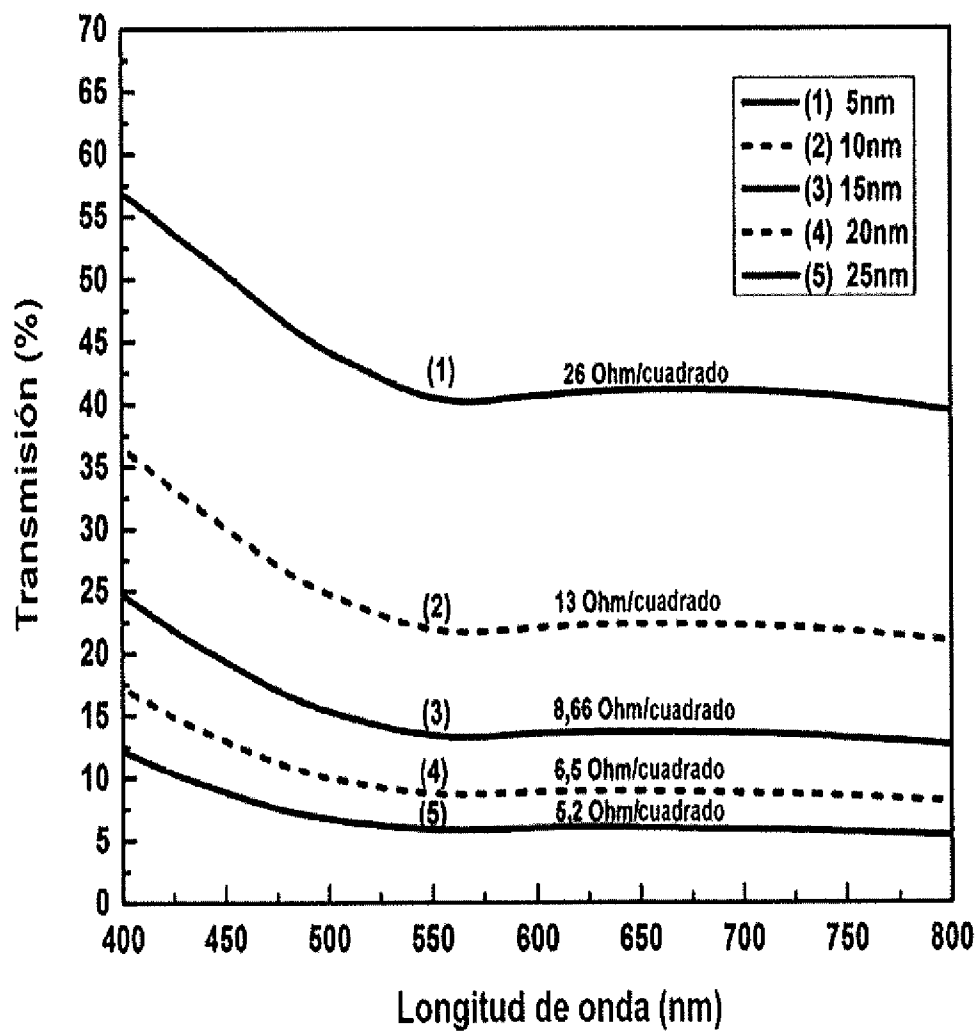


FIG. 1A

2/4

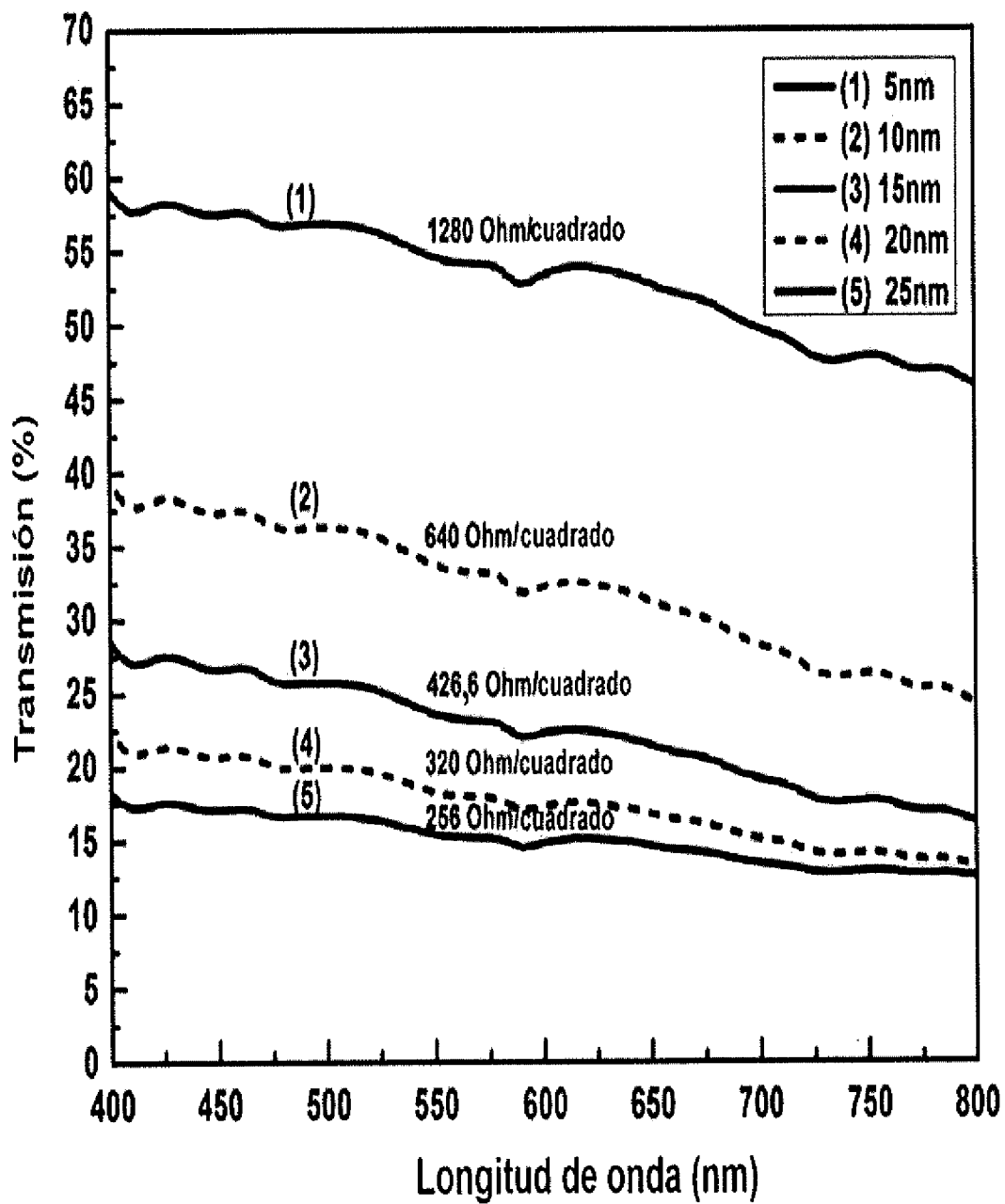


FIG. 1B

3/4

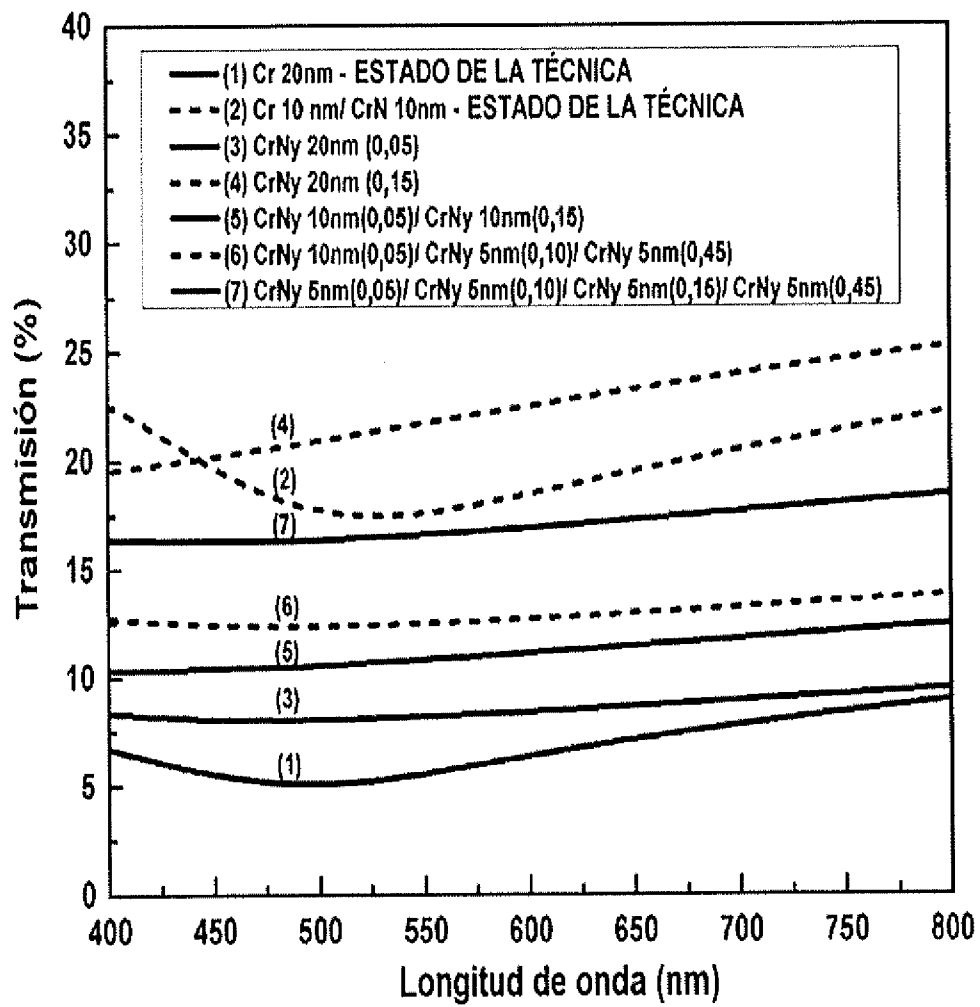


FIG. 2

4/4

FIG. 3

N.º	Muestra	Transmisión promedio en 400-800 nm (%)	Rs inicial (Ω /cuadrado)	Rs después de la prueba de resistencia a la abrasión (100 ciclos) (Ω /cuadrado)	% de aumento en Rs
1	Cr 20nm – TÉCNICA ANTERIOR	6,71	34,6	37,2	7,51
2	Cr 10 nm/ CrN 10nm– TÉCNICA ANTERIOR	19,66	107,58	101,2	-5,92
3	CrNy 20nm {0.05}	8,56	82,07	83,53	1,7
4	CrNy 20nm {0.15}	22,4	246,2	249,7	1,4
5	CrNy 10nm(0.05)/ CrNy 10nm(0.15)	11,20	110,9	112	0,9
6	CrNy 10nm(0.05)/ CrNy 5nm(0.10)/CrNy 5nm(0.45)	12,85	106,0	107,53	1,4
7	CrNy 5nm(0.05)/ CrNy 5nm(0.10)/CrNy 5nm(0.15)/CrNy 5nm(0.45)	17,07	146,4	148,6	1,5

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES2017/070802

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

INV. G03F1/22 G03F1/38

ADD.

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G03F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	US 2016/161837 AI (HAMAMOTO KAZUHIRO [JP]	1,8,19,
Y	ET AL) 9 de junio de 2016 (2016-06-09) párrafos [0123], [0216]; figura 3	26 2-7, 9-18, 20-25, 27-36
Y	US 2015/301442 AI (KAGEYAMA JUNICHI [JP]	1-36
	ET AL) 22 de octubre de 2015 (2015-10-22) reivindicaciones 1,11; ejemplos 1,2	
Y	US 2006/115744 AI (ASCHKE LUTZ [DE] ET AL)	1-36
	1 de junio de 2006 (2006-06-01) mencionado en la solicitud párrafos [0029] - [0031]; reivindicaciones 17,31	

☒ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.		
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.		
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		
	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

16 de mayo de 2018

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

25/05/2018

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Funcionario autorizado

Rández García, J

N° de fax

N° de teléfono

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES2017/070802

C (continuación).

DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
Y	US 2009/253055 AI (HAYASHI KAZUYUKI [JP] ET AL) 8 de octubre de 2009 (2009-10-08) párrafos [0042] - [0044] , [0049] , [0058], [0090]; reivindicaciones 1,2,4,5,10; ejemplos 1,2	1-36
Y	US 2013/323630 AI (MAESHIGE KAZUNOBU [JP] ET AL) 5 de diciembre de 2013 (2013-12-05) párrafos [0031] - [0039], [0089] - [0090]; reivindicaciones 1-19; ejemplos 1,2	1-36

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES2017/070802

US 2016161837	A1	09-06-2016	JP	5716145	B1	13-05-2015
			JP	2015133514	A	23-07-2015
			JP	W02015030159	A1	02-03-2017
			KR	20160051681	A	11-05-2016
			KR	20170121315	A	01-11-2017
			SG	11201508899T	A	27-11-2015
			TW	201514614	A	16-04-2015
			TW	201612621	A	01-04-2016
			US	2016161837	A1	09-06-2016
			US	2017329215	A1	16-11-2017
			WO	2015030159	A1	05-03-2015

US 2015301442	A1	22-10-2015	JP	2015215602	A	03-12-2015
			KR	20150122066	A	30-10-2015
			TW	201543139	A	16-11-2015
			US	2015301442	A1	22-10-2015

US 2006115744	A1	01-06-2006	NONE			

US 2009253055	A1	08-10-2009	JP	4978626	B2	18-07-2012
			JP	2012178577	A	13-09-2012
			JP	W02008072706	A1	02-04-2010
			KR	20090101159	A	24-09-2009
			TW	200842939	A	01-11-2008
			US	2009253055	A1	08-10-2009
			WO	2008072706	A1	19-06-2008

US 2013323630	A1	05-12-2013	DE	112012000658	T5	07-11-2013
			JP	5888247	B2	16-03-2016
			JP	W02012105698	A1	03-07-2014
			KR	20140004157	A	10-01-2014
			US	2013323630	A1	05-12-2013
			WO	2012105698	A1	09-08-2012

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/ES2017/070802

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G03F1/22 G03F1/38
ADD.

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)
G03F

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2016/161837 A1 (HAMAMOTO KAZUHIRO [JP] ET AL) 9 June 2016 (2016-06-09)	1,8,19, 26
Y	paragraphs [0123], [0216]; figure 3	2-7, 9-18, 20-25, 27-36
Y	----- US 2015/301442 A1 (KAGEYAMA JUNICHI [JP] ET AL) 22 October 2015 (2015-10-22) claims 1,11; examples 1,2	1-36
Y	----- US 2006/115744 A1 (ASCHKE LUTZ [DE] ET AL) 1 June 2006 (2006-06-01) cited in the application paragraphs [0029] - [0031]; claims 17,31 ----- -/-	1-36



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

16 May 2018

Date of mailing of the international search report

25/05/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rández García, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/ES2017/070802

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2009/253055 A1 (HAYASHI KAZUYUKI [JP] ET AL) 8 October 2009 (2009-10-08) paragraphs [0042] - [0044], [0049], [0058], [0090]; claims 1,2,4,5,10; examples 1,2 -----	1-36
Y	US 2013/323630 A1 (MAESHIGE KAZUNOBU [JP] ET AL) 5 December 2013 (2013-12-05) paragraphs [0031] - [0039], [0089] - [0090]; claims 1-19; examples 1,2 -----	1-36

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/ES2017/070802

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2016161837 A1	09-06-2016	JP 5716145 B1	13-05-2015
		JP 2015133514 A	23-07-2015
		JP W02015030159 A1	02-03-2017
		KR 20160051681 A	11-05-2016
		KR 20170121315 A	01-11-2017
		SG 11201508899T A	27-11-2015
		TW 201514614 A	16-04-2015
		TW 201612621 A	01-04-2016
		US 2016161837 A1	09-06-2016
		US 2017329215 A1	16-11-2017
		WO 2015030159 A1	05-03-2015
US 2015301442 A1	22-10-2015	JP 2015215602 A	03-12-2015
		KR 20150122066 A	30-10-2015
		TW 201543139 A	16-11-2015
		US 2015301442 A1	22-10-2015
US 2006115744 A1	01-06-2006	NONE	
US 2009253055 A1	08-10-2009	JP 4978626 B2	18-07-2012
		JP 2012178577 A	13-09-2012
		JP W02008072706 A1	02-04-2010
		KR 20090101159 A	24-09-2009
		TW 200842939 A	01-11-2008
		US 2009253055 A1	08-10-2009
		WO 2008072706 A1	19-06-2008
US 2013323630 A1	05-12-2013	DE 112012000658 T5	07-11-2013
		JP 5888247 B2	16-03-2016
		JP W02012105698 A1	03-07-2014
		KR 20140004157 A	10-01-2014
		US 2013323630 A1	05-12-2013
		WO 2012105698 A1	09-08-2012