

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-529899

(P2007-529899A)

(43) 公表日 平成19年10月25日(2007. 10. 25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H O 1 L 21/3065 (2006.01)</b>	H O 1 L 21/302 1 O 5 A	5 F O O 4
	H O 1 L 21/302 1 O 4 H	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2007-503903 (P2007-503903)	(71) 出願人	000219967 東京エレクトロン株式会社 東京都港区赤坂五丁目3番6号
(86) (22) 出願日	平成17年2月10日 (2005. 2. 10)	(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦
(85) 翻訳文提出日	平成18年11月13日 (2006. 11. 13)	(74) 代理人	100091351 弁理士 河野 哲
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/004047	(74) 代理人	100088683 弁理士 中村 誠
(87) 国際公開番号	W02005/091796	(74) 代理人	100108855 弁理士 蔵田 昌俊
(87) 国際公開日	平成17年10月6日 (2005. 10. 6)	(74) 代理人	100075672 弁理士 峰 隆司
(31) 優先権主張番号	10/801, 571	(74) 代理人	100109830 弁理士 福原 淑弘
(32) 優先日	平成16年3月17日 (2004. 3. 17)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

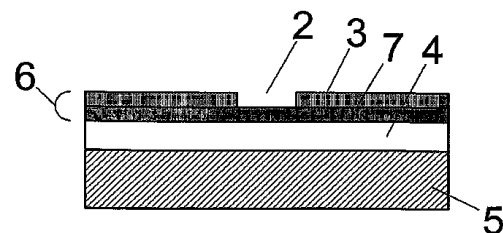
(54) 【発明の名称】 エッチング特性を改良するためのハードマスクを処理する方法およびシステム。

## (57) 【要約】

【課題】 エッチング特性を改良するためにハードマスクを処理する方法およびシステムを提供することである。

【解決手段】 パターンを膜スタックに転写する間、ハードマスク層、例えば調整可能なエッチング耐性反射防止コーティング (T E R A) は、下地層をエッチングするときに消費され、エッチング性能を低下させ、下地層のダメージの可能性、例えば形態制御性の喪失に繋がる。基板上の構造を準備する方法およびシステムは、薄膜を含む膜スタックを準備することと、薄膜上に形成されたハードマスクと、ハードマスク上に形成された感光材料の層とを有する膜スタックを準備することと；感光材料の層にパターンを形成することと；ハードマスクにパターンを転写することと；感光材料の層を取り除くことと；表面を改質するためにハードマスクの表面層を処理することと；薄膜にパターンを転写することを含む事が記載される。

## 【選択図】



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

薄膜と、この薄膜上に形成されたハードマスクと、このハードマスク上に形成された感光材料の層とを備えた膜スタックを準備することと；

前記感光材料の層にパターンを形成することと；

前記ハードマスクに前記パターンを転写することと；

前記感光材料の層を除去することと；

前記ハードマスクの表面層を改質するために前記表面層を処理することと；

前記パターンを前記薄膜に転写することとを具備する基板上に構造を準備する方法。

**【請求項 2】**

前記準備することは、有機シリコン層および有機金属層のうちの少なくとも一方を含む前記ハードマスクを形成することを有している請求項 1 の方法。

**【請求項 3】**

前記準備することは、構造式  $R : C : H : X$  を有する前記膜スタック内に形成される調整可能な反射防止コーティングを含む前記ハードマスクを形成することを含み、

前記 R は、Si、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびその組み合わせからなる群から選択され、

前記 X は、存在しないか、または O、N、S、および F の 1 つ以上からなる群から選択される請求項 1 の方法。

**【請求項 4】**

前記感光材料を前記除去することは、酸素を含有するプラズマに前記感光材料を曝すことを有している請求項 1 の方法。

**【請求項 5】**

前記ハードマスクの前記表面層を前記処理することは、酸素を含有するプラズマに前記ハードマスク層を曝すことを有している請求項 1 の方法。

**【請求項 6】**

前記酸素を含有するプラズマに前記ハードマスク層を前記曝すことは、酸素 ( $O_2$ ) の導入から形成されたプラズマに前記ハードマスク層を曝すことを有している請求項 4 または 5 の方法。

**【請求項 7】**

前記感光層を前記除去することと、前記ハードマスクの前記表面層を前記処理することとは、同時に実行される請求項 1 の方法。

**【請求項 8】**

前記感光材料の層を前記除去することの完了についての終点を決定することを、更に具備する請求項 1 の方法。

**【請求項 9】**

前記ハードマスクの前記表面層を前記処理することの完了についての終点を決定することを更に具備する請求項 1 の方法。

**【請求項 10】**

ハードマスク層と；

前記ハードマスク層の化学的に変更された表面層とを具備する化学的に変更されたハードマスク。

**【請求項 11】**

前記ハードマスク層は、有機ケイ酸塩層を含んでいる請求項 10 の化学的に変更されたハードマスク。

**【請求項 12】**

前記ハードマスク層は、構造式  $R : C : H : X$  を有する調整可能な反射防止コーティングを含み、

前記 R は、Si、Ge、B、Sn、Fe、Ti、およびその組合せからなる群から選択され、

10

20

30

40

50

前記 X は、存在しないか、または O、N、S、および F の 1 つ以上のからなる群から選択される請求項 10 の化学的に変更されたハードマスク。

【請求項 13】

前記化学的に変更された表面層は、酸化されたハードマスク表面層を含んでいる請求項 10 の化学的に変更されたハードマスク。

【請求項 14】

基板上の薄膜に形態をエッチングするために使用されるハードマスクを処理するプラズマ処理システムであって：

処理チャンバと；

前記処理チャンバに組み合わせられ、前記基板を支持するように構成された基板ホルダと；

処理ガスを導入するための手段と；

プラズマを形成するための手段と；

前記処理ガスを導入するための前記手段と、前記プラズマを形成するための前記手段とに組み合わせられ、化学的に前記ハードマスクの表面層を変更するように前記プラズマを利用するプロセスレシピを実行するように構成されているコントローラとを含んでいるシステム。

【請求項 15】

前記処理ガスは、酸素 ( $O_2$ ) を含んでいる請求項 14 のシステム。

【請求項 16】

エッチングガスを導入するための手段を更に具備する請求項 14 のシステム。

【請求項 17】

アッシングガスを導入するための手段を更に具備する請求項 14 のシステム。

【請求項 18】

前記処理チャンバと、前記コントローラとに組み合わせられ、化学的に前記ハードマスクの表面層を変更するように前記プラズマを前記利用することの終点を決定するように構成されている診断システムを備えている請求項 14 のシステム。

【請求項 19】

前記診断システムは、光学的デジタル形状測定法 (ODP) システムを備えている請求項 18 のシステム。

【請求項 20】

前記診断システムは、エッチングプロセスと、アッシングプロセスとのうちの少なくとも一方の終点を検出する光学発光分光法 (OES) システムを更に備えている請求項 18 のシステム。

【請求項 21】

前記酸素を含有するプラズマに前記感光材料を前記曝すことは、曝す時間と、前記曝すあいだの基板ホルダ温度とを設定することを含んでいる請求項 4 の方法。

【請求項 22】

前記曝す時間を前記設定することは、前記曝す時間をほぼ 10 秒間～ほぼ 200 秒間に設定することを含んでいる請求項 21 の方法。

【請求項 23】

前記基板ホルダ温度を前記設定することは、前記基板ホルダ温度をほぼ 20 ～ 400 に設定することを含んでいる請求項 21 の方法。

【請求項 24】

前記酸素を含有するプラズマに前記ハードマスク層を前記曝すことは、曝す時間と、前記曝すあいだの基板ホルダ温度とを設定することを含んでいる請求項 5 の方法。

【請求項 25】

前記曝す時間を前記設定することは、前記曝す時間をほぼ 10 秒間～ほぼ 1200 秒間に設定することを含んでいる請求項 24 の方法。

【請求項 26】

10

20

30

40

50

前記基板ホルダ温度を前記設定することは、前記基板ホルダ温度をほぼ 20 ~ 400 に設定することを含んでいる請求項 24 の方法。

【請求項 27】

前記感光材料を前記除去することの後、前記ハードマスクの前記表面層を前記処理することであり、

曝すことと、前記処理することとは、前記基板を基板ホルダ温度で曝す時間の間、酸素を含有するプラズマに曝すことを含んでいる請求項 1 の方法。

【請求項 28】

前記基板を前記基板ホルダ温度で前記曝す時間の間、前記酸素を含有するプラズマに前記曝すことは、前記基板をほぼ 20 から 400 までの範囲の前記基板ホルダ温度で、  
 ほぼ 20 秒から 1400 秒までの範囲の前記曝す時間の間、曝すことを含んでいる請求項 27 の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エッチング特性を改良するためのハードマスクを処理する方法に関し、より詳しくは、ハードマスクの表面層を改質するためにハードマスクを処理する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

材料処理手順において、パターンエッチングは、基板の上面上の薄膜へのフォトリソグリストのような放射線感光性材料のパターン化されたマスクを適用し、エッチングによって下層の薄膜へマスクパターンを転写することを含む。一般に放射線感光性材料をパターンニングすることは、基板の上面を放射線感光性材料の薄膜でコーティングすることと、そして、次に、例えば、フォトリソグラフィシステムを使用してレチクル（および、関連した光学部品）を介して放射源に放射線感光性材料の薄膜を曝す（露光する）こととを含む。次に、基剤の現像液または溶媒を使用して、放射線感光性材料の照射を受けた領域の除去がされ（ポジ型フォトリソグリストの場合）、または非照射領域の除去がされ（ネガ型レジストの場合）、現像プロセスは、実行される。残っている放射線感光性材料は、基板表面にエッチングを行われやすいように、パターン状に下層の基板表面を露出させる。上記の材料  
 処理手順を実行するフォトリソグラフィシステムは、この 30 年の間、半導体デバイスパターンニングの主力であり、そして、65nm 若しくはより高分解能に至るまでその役割が続いていくと予想される。

20

30

【0003】

フォトリソグラフィシステムの分解能（ $r_0$ ）は、このシステムを使用して形成されることが出来るデバイスの最小サイズを決定する。所定のリソグラフィ定数  $k_1$  を有する場合、分解能は、次の式で与えられる。

【数 1】

$$r_0 = k_1 \lambda / NA \quad (1)$$

40

【0004】

$k$  は、使用可能な波長であり、 $NA$  は、次の式によって与えられる開口数（numerical aperture）である。

【数 2】

$$NA = n \cdot \sin \theta_0 \quad (2)$$

【0005】

角度  $\theta_0$  は、システムの角度半開口 (angular semi-aperture) であり、 $n$  は、システムと、パターンニングされる基板との間の空間を埋めている材料の屈折率である。

【0006】

10

従って、現在のリソグラフィの傾向は、よりさらに小さい構造をプリントするために、開口数 (NA) を増加させることを含んでいる。しかしながら、増加する NA がより高分解能を可能にするが、感光材料に投射されるイメージの焦点深度は低下し、そして、より薄いマスク層へと至る。感光層の厚さが薄くなると、パターンニングされた感光層は、パターンエッチングに対するマスクとしての効果が無くなり、すなわち、大部分の (感光) マスク層は、エッチング中に消費される。エッチング選択比の劇的な改善なしに、単一層マスクは、高解像度リソグラフィに適している必要なリソグラフィおよびエッチング特性を提供することに対して不十分であるようになった。

【0007】

単一層マスクのさらなる欠点は、限界寸法 (CD) を制御することである。紫外線 (UV)、および深紫外 (DUV) 波長での基板の反射は、薄膜干渉による感光層内の定在波を生じさせることが知られている。この干渉は、感光層内の垂直方向に間隔をおいた光条の露光による感光層の光強度の周期的な変化として、そして CD ロスとして、現れる。

20

【0008】

次のパターンエッチング転写に対してより厚いマスクを提供するのと同じように、感光層内の定在波の影響を打ち消すために、二層または多層マスクは、底部反射防止コーティング (bottom anti-reflective coating: BARC) を取り入れて形成されることができる。BARC 層は、薄膜干渉を減少させるように、薄い吸収膜を含み、しかしながら、BARC 層は、スピノン法堆積技術のため部分的に、劣った厚さ均一性を含むいくつかの限界が、依然として欠点であり得る。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ハードマスクは、また、限界寸法の改良された維持を提供するために用いられる可能性がある。ハードマスクは、単独の感光層より、十分なエッチング選択比を提供するように感光層の下層に提供された気相成長された薄膜であり得る。ハードマスク材料のこのエッチング選択比は、また、より深いエッチングプロセスを可能とすると共に、より高い分解能を可能とするより薄いマスクの使用を許容する。しかしながら、本発明の発明者は、従来のハードマスクの使用が、さらに微細な構造を有する次世代デバイスでこれらの使用を限定するエッチングプロセスに対して、エッチング選択比およびエッチング耐性 (resilience) の限界を呈していることを認識している。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一態様は、上記の問題のいくつかまたは全てを低減または除去することである。

【0011】

本発明の別の目的は、エッチング特性を改良するようにハードマスクを処理する方法を提供することである。

【0012】

本発明の更に別の態様は、有機ケイ酸塩 (organosilicate) 層を処理す

50

る方法を提供することである。

【0013】

本発明のさらにもう1つの態様は、調整可能なエッチング耐性反射防止 (TERA: tunable etch resistant anti-reflective) コーティングを処理する方法を提供することである。

【0014】

本発明のこれらおよび/または他の態様は、薄膜と、この薄膜上に形成されたハードマスクと、このハードマスク上に形成された感光材料の層とを有する膜スタックを準備することと；感光材料の層にパターンを形成することと；ハードマスクにパターンを転写することと；前記感光材料の層を除去することと；表面層を改質するためにハードマスクの表面層を処理することと；パターンを薄膜に転写することと；を含む基板上の構造を準備する方法によって提供されることができる。

10

【0015】

さらにもう一つの態様に係る、化学的に変更されたハードマスクは、ハードマスク層と、ハードマスク層の化学的に変更された表面層とを包含する。

【0016】

さらにもう一つの態様に係る、基板上の薄膜に形態をエッチングするために使用されるハードマスクを処理するプラズマ処理システムは、処理チャンバと；この処理チャンバに組み合わせられ、基板を支持するように構成された基板ホルダと；処理ガスを導入するための手段と；プラズマを形成するための手段と；処理ガスを導入するための手段およびプラズマを形成するための手段に組み合わせられ、ハードマスクの表面層を化学的に変更するようにプラズマを利用するプロセスレシピを実行するように構成されたコントローラと；を包含する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

前述のように、ハードマスクの使用は、リソグラフィ構造を補うために採用され、限界寸法に対する仕様が厳しいアプリケーションにおいて利用されることができる。ハードマスクの1つの種類は、概して有機ケイ酸塩材料として分類されることができ、そのような有機ケイ酸塩材料は、調整可能なエッチング耐性反射防止 (TERA) コーティングである。これらのTERAコーティングは、基板の光学的性質を結像感光層と適合させるように膜厚に沿って任意に傾斜付けられることができる調整可能な屈折率および減衰係数を有して作成されることができる。インターナショナルビジネスマシーンズによる米国特許番号6,316,167号を参照すること。この特許にて説明したように、TERA膜は、ゲート形成のような基板工程 (FEOL: front end of line) オペレーションに対するリソグラフィ構造において用いられ、そこにおいて、限界寸法の制御は、非常に重要である。これらのアプリケーションにおいて、TERAコーティングは、65nm若しくはそれより微細なデバイスノードでゲートデバイスを形成するためのリソグラフィ構造に対して実質的な改良を提供する。

30

【0018】

しかしながら、本発明の発明者は、TERAコーティングのような従来のハードマスク膜が処理ステップの間、ダメージを受け得るということを見いだした。上記の如く、材料処理手順で、このようなリソグラフィ構造を用いるパターンエッチングは、エッチング中に下層のハードマスクにパターンを転写するためのマスクを提供するために、後にパターン化される感光材料例えばフォトレジストの薄膜層の基板上面への塗布 (application) を一般に包含する。一旦パターンがハードマスクに転写されると、感光材料の層は、酸素添加されたプラズマを使用して一般的に除去され、ハードマスクに形成されたパターンは、下層の薄膜に転写されることができる。本発明の発明者は、従来のハードマスクがハードマスク材料に固有のエッチング選択比を有し、ハードマスクの与えられた厚さに対してエッチング深さを限定すると認識している。本発明の発明者は、本発明に係るハードマスク材料の処理がハードマスクの改善された特性を提供することを見いだした。

40

50

## 【 0 0 1 9 】

図 1 A ~ 図 1 C は、本発明のハードマスク層処理プロセスが適用され得る従来のエッチングプロセスを示す。図 1 A に示すように、従来のリソグラフィ技術を用いて形成されるパターン 2 を有する感光層 3 を含む二層マスク 6 は、基板 5 の上部の薄膜 4 上に形成されるハードマスク層 7 の上に形成される。図 1 B に示すように、ハードマスク 7 は、薄膜 4 をエッチングするためのマスクとして利用されることができ、そこにおいて、感光層 3 のマスクパターン 2 は、薄膜 4 に対するメインエッチングステップの前に、別個のエッチングステップを使用してハードマスク 7 に転写される。膜 4 に対するメインエッチングステップは、図 1 C に示される。

## 【 0 0 2 0 】

本発明の一実施態様において、酸素含有ガスを含むプロセスガスは、酸素プラズマを形成するために、プラズマ処理システムに導入される。その後、パターン化された有機ケイ酸塩層のようなハードマスクを有する基板は、ハードマスクの露出された表面層を処理するために酸素プラズマに曝される。代替の実施形態では、ハードマスクの処理は、基板から感光層を除去する間に実行される。さらにもう 1 つの代替の実施形態において、ハードマスクを処理することは、感光層の除去に続いて実行される。本発明の発明者は、このような方法でハードマスクを処理することがハードマスクのエッチング特性を改善することを見いだしました。

## 【 0 0 2 1 】

具体的には、処理されたハードマスクは、未処理のハードマスク上の改良されたエッチング選択比を有する酸素で処理され硬化した表面を有する。これによって、与えられたハードマスク厚さに対してより深いエッチングプロセスが実行されることができ、さらに、本発明の処理されたハードマスクは、限界寸法のより高い制御を提供する。この限界寸法改良に関しては、本発明の発明者は、従来の未処理のハードマスクが、与えられたエッチングプロセスを実行するように適切な厚さを提供する場合であっても、パターンエッジでのハードマスクの劣った耐性 ( r e s i l i e n c y ) が、エッチング中にこれらのエッジを崩し、その結果として、デバイス形態の限界寸法の相対的に劣った制御になると認識した。本発明に係るハードマスクを処理することは、半導体プロセスに対してより強いハードマスクのパターンエッジを作成し、それによって限界寸法の制御がより十分にできると考えられる。

## 【 0 0 2 2 】

別の実施形態において、ここで図 2 A から図 2 C、および図 3 を参照し、膜スタックの形態を準備する方法は、記載されている。図 2 A から図 2 C は、膜スタック構造に明らかにし、さらに図 3 は、図 2 A から図 2 C の膜スタックで実行されるプロセスステップ 3 1 0 ~ 3 8 0 を記載する。図 2 A、および図 3 にて図示するように、膜スタック 2 0 0 は、基板 2 3 0 上に準備され、そこにおいて、膜スタック 2 0 0 は、ステップ 3 1 0 で基板 2 3 0 上に形成される薄膜 2 2 5 と、ステップ 3 2 0 で薄膜 2 2 5 上に形成されるハードマスク 2 2 0 と、ステップ 3 3 0 でハードマスク 2 2 0 上に形成される感光材料 2 1 0 の層とを包含する。薄膜 2 2 5 は、単結晶シリコン、ポリシリコン、ドーピングされたシリコン、窒化シリコン、二酸化珪素、低誘電率 ( l o w - k ) 誘電体などのうちの少なくとも 1 つを包含することができる。薄膜は、化学気相成長 ( C V D ) およびスピンオン法技術の少なくとも 1 つを使用し堆積することができ、そして、それぞれは、当業者にとって周知である。

## 【 0 0 2 3 】

ハードマスク 2 2 0 は、有機ケイ酸塩層を含むことができる。例えば、ハードマスクは、調整可能なエッチング耐性反射防止 ( T E R A ) コーティングを含むことができる。

## 【 0 0 2 4 】

T E R A コーティングは、構造式  $R : C : H : X$  を包含し、そこにおいて、R は、S i、G e、B、S n、F e、T i、およびその組合せからなる群から選択され、X は、存在しないか、または O、N、S、および F の 1 つ以上からなる群から選択される。T E R A

10

20

30

40

50

コーティングは、ほぼ  $1.40 < n < 2.60$  の屈折率およびほぼ  $0.01 < k < 0.78$  の減衰係数の光学的範囲を示すように製造されることができる。代わりとして、屈折率および減衰係数のうちの少なくとも一方は、T E R Aコーティングの厚さ方向に沿って、傾斜付けられる（若しくは変化付けされる）ことができる。さらに詳細は、インターナショナルビジネスマシーンズに対し付与された名称「反射防止コーティング、ハードマスク、および組み合わせられた反射防止コーティング/ハードマスクとしての調整可能な気相成長材料およびその製造方法およびそのアプリケーション」の米国特許番号 6,316,167号にて提供され、これらの全体の内容は、それら全体としてここに取り入れられる。さらにまた、2003年8月21日に出願された名称「調整可能な光学的性質およびエッチング特性を有する材料を堆積させる方法と装置」の係属中の米国特許出願シリアル番号 10/644,958号により詳細に記載されているように、T E R Aコーティングは、P E C V Dを使用して形成されることができ、これらの全体の内容は、それら全体としてここに取り入れられる。屈折率のようなT E R Aコーティングの光学的性質は、実質的に単層の下地層または複数の下地層の光学的性質に整合するように選ばれることができる。例えば、非多孔質誘電体膜（non-porous dielectric films）のような下地層は、 $1.4 < n < 2.6$  の屈折率を達成することを必要とすることができる。多孔質誘電体膜（porous dielectric films）のような下地層は、 $1.2 < n < 2.6$  の屈折率を達成することを必要とすることができる。

10

#### 【0025】

加えて、例えば、感光材料 210 の層は、フォトレジストを含むことができる。例えば、感光材料 210 の層（または複数の層）は、トラックシステムを使用して形成されることができる。トラックシステムは、248nmレジスト、193nmレジスト、157nmレジスト、EUVレジスト、（上部/下部）反射防止コーティング（T A R C / B A R C）、およびトップコート进行处理するために構成されることができる。例えば、トラックシステムは、東京エレクトロン株式会社（T E L）から市販されているC l e a n T r a c k A C T 8またはA C T 12レジストコーティングおよび現像システムを含むことができる。フォトレジスト膜を基板上に形成する他のシステムおよび方法は、スピンオン法レジスト技術の当業者にとって周知である。

20

#### 【0026】

一旦、感光材料 210 の層が膜スタック 200 上に形成されると、それは、ステップ 340 にてマイクロリソグラフィを使用してパターンで型どられることができ、そして、続いて、感光材料の照射を受けた領域（ポジ型フォトレジストの場合）、または非照射領域（ネガ型レジストの場合）は、現像溶媒を用いて除去される。マイクロリソグラフィシステムは、何らかの適切な従来のステッピングリソグラフィシステムまたはスキャンングリソグラフィシステムを含むことができる。図 2 B に示すように、パターンは、例えば、ドライプラズマエッチングを使用してステップ 350 にてハードマスク 220 に転写されることができる。ドライプラズマエッチングプロセスは、酸素、弗素、塩素、臭素、水素、およびその組合せからなる群から選択された種の少なくとも1つを含むプラズマ化学を包含することができる。別の形態として、プラズマ化学は、窒素または不活性ガス、例えば希ガス（すなわちヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン、クリプトン、ラドン）を更に含むことができる。さらに代わりとして、プラズマ化学は、ハードマスクのエッチング速度と、感光材料の上部のパターン層のエッチング速度との間の高いエッチング選択比を呈するように選ばれる。さらに代わりとして、プラズマ化学は、T E R Aコーティングのエッチング速度と、下層の薄膜のエッチング速度との間の高いエッチング選択比を呈するように選ばれる。一旦、パターンがハードマスク 220 に転写されると、パターン化されたハードマスクは、パターンを下層の薄膜に転写するように利用されることができる。

30

40

#### 【0027】

ステップ 360 において、残っている感光材料 210 は、その後、酸素を含有するプラズマを使用して除去される。例えば、酸素を含有するプラズマは、酸素（ $O_2$ ）を導入することによって形成されることができる。ステップ 370 において、露出されたハードマ

50



スクの表面は、ハードマスク 220 の化学的に変更された層 250 を形成するために酸素を含有するプラズマを使用して処理される。1つの実施形態において、感光材料の層は除去され、ハードマスクの表面層は、同時に処理される。代わりとして、ハードマスクの表面層は、感光材料の層の除去に続いて処理される。例えば、上記の通りに、感光材料を除去し、ハードマスクを処理する処理プロセスは、20 から 400 まで基板ホルダ温度範囲で 20 ~ 1400 秒間、酸素を含有するプラズマに層を曝すことを含むことができる。例えば、ほぼ 1000 Å の厚さを有するハードマスクを備えた基板は、感光材料の残っている層を除去するために、250 の基板ホルダ温度で、60 秒間、酸素プラズマに曝されることができ、続いて、10 Å (すなわち、部分的に処理された) から 1000 Å (すなわち、完全処理された) までの範囲の厚さを有する化学的に変更された層を形成するために、250 の基板ホルダ温度で 120 秒間 (すなわち 200 % の「オーバー処理 (over-treatment) 」) の酸素プラズマに曝される。加えて、例えば、もし基板ホルダ温度が低下する (例えば、250 から) ならば、その結果、曝す時間は、よりスローなプロセスに合わせるように増加することができる。加えて、例えば、感光材料は、20 ~ 400 の基板ホルダ温度で 10 秒 ~ 200 秒間、酸素を含有するプラズマに曝されることができ、ハードマスク層は、20 ~ 400 の基板ホルダ温度で 10 秒 ~ 1200 秒間、酸素を含有するプラズマに曝されることができ。

10

#### 【0028】

その後、ステップ 380 で、ハードマスクのパターンは、例えば、ドライプラズマエッチングを用いて下層の薄膜に転写される。例えば、シリコン膜をエッチングするとき、エッチングガス組成は、一般に  $\text{SF}_6$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{Cl}_2$  などのうちの少なくとも 1 つを含む。加えて、例えば、酸化シリコン、二酸化珪素などのような酸化物誘電体膜をエッチングするときに、あるいは、カーボンがドーパされた酸化シリコン材料のような無機の low-k 誘電体膜をエッチングするときに、エッチングガス組成は、一般に、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 、 $\text{C}_5\text{F}_8$ 、 $\text{C}_3\text{F}_6$ 、 $\text{C}_4\text{F}_6$ 、 $\text{CF}_4$  などのうちの少なくとも 1 つのようなフルオロカーボンベースの化学と、不活性ガス、酸素、および一酸化炭素のうちの少なくとも 1 つとを含む。加えて、例えば、有機 low-k 誘電体膜にエッチングするときに、エッチングガス組成はフルオロカーボンガス、窒素含有ガス、水素含有ガスまたは酸素含有ガスのうちの少なくとも 1 つを包含する可能性がある。加えて、例えば、有機 low-k 誘電体膜をエッチングするときに、エッチングガス組成は、フルオロカーボンガス、窒素含有ガス、水素含有ガス、および酸素含有ガスのうちの少なくとも 1 つを包含する可能性がある。選択的に誘電体膜、例えば以前に記載されているそれらをエッチングする技術は、誘電体のエッチングプロセスの当業者にとって周知である。

20

30

#### 【0029】

本発明のさらにもう一つの実施形態において、ここで図 4A ~ 図 4C を参照して、膜スタックの形態を準備する方法は、記載されている。図 4A にて図示するように、膜スタック 400 は、基板 440 上に準備され、そこにおいて、膜スタック 400 は、基板 440 上に形成されたポリシリコン膜 435 と、ポリシリコン膜 435 上に形成されたドーピングされたシリコン膜 430 と、ドーピングされたシリコン膜 430 上に形成された窒化シリコン膜 425 と、窒化シリコン膜 425 上に形成されたハードマスク 420 と、ハードマスク 420 上に形成された感光材料 410 の層とを含む。一旦、パターンが感光材料 410 の層に形成されると、パターンは、ハードマスクに、そして下層の窒化シリコン膜 425 に転写される。その後、感光材料 410 の層は除去され、ハードマスク 420 の表面層は、化学的に変更された層 450 を形成するために処理される。

40

#### 【0030】

本発明のハードマスクの処理プロセスに関するエッチングプロセス (複数のエッチングプロセスも含む)、アッシングプロセス、および処理プロセスは、プラズマ処理システムで実行されることができる。プロセスは、同じプラズマ処理システムで、または別個のプラズマ処理システムで実行されることができる。

#### 【0031】

50

例えば、図 5 は、本発明のプロセスを実施するために用いる可能性がある典型的なプラズマ処理システム 1 を示す。この図に示すように、プラズマ処理システム 1 は、プラズマ処理チャンバ 10 と、プラズマ処理チャンバ 10 に組み合わせられた診断システム 12 と、診断システム 12 およびプラズマ処理チャンバ 10 に組み合わせられたコントローラ 14 とを包含する。コントローラ 14 は、エッチングプロセスと、アッシングプロセスとのうちの少なくとも一方を含むプロセスレシピを実行するように構成される。加えて、コントローラ 14 は、正確にプロセスに対する終点を決定するために、診断システム 12 から少なくとも 1 つの終点信号を受けると、および、少なくとも 1 つの終点信号を後で処理するように構成される。図示の実施形態において、図 5 において記載されるプラズマ処理システム 1 は、材料を処理するためにプラズマを利用する。プラズマ処理システム 1 は、エッチングチャンバまたはアッシングチャンバを包含することができる。

10

#### 【0032】

図 6 において記載される実施形態に係る、本発明において使用されるプラズマ処理システム 1a は、プラズマ処理チャンバ 10 と、被処理基板 25 が固定される基板ホルダ 20 と、真空排気システム 30 とを包含することができる。基板 25 は、例えば、半導体基板、ウェハ、または液晶ディスプレイであり得る。例えばプラズマ処理チャンバ 10 は、基板 25 の表面に隣接する処理領域 15 においてプラズマの生成を容易にするように構成することができる。イオン化可能なガスまたは複数のガスの混合物は、ガス注入システム（例えばガス注入パイプまたはガス注入シャワーヘッド）を介して導入され、そして処理圧力は、調整される。例えば、制御機構（図示せず）は、真空排気システム 30 をスロットル調整するように用いることができる。プラズマは、所定の材料処理に特有な材料を生成するように、および / または基板 25 の曝された表面から材料の除去を促進するように利用されることができる。プラズマ処理システム 1a は、200 mm 基板、300 mm 基板、またはより大きい基板を処理するように構成されることができる。

20

#### 【0033】

基板 25 は、例えば、静電クランピングシステムを介して基板ホルダ 20 に固定されることができる。さらにまた、基板ホルダ 20 は、例えば、基板ホルダ 20 から熱を受け、熱を熱交換器システム（図示せず）に移送し、または、加熱するときには、熱交換器システムから熱を移送する再循環クーラント流れを含む冷却システムを更に含むことができる。さらに、例えば、ガスは、基板 25 と、基板ホルダ 20 との間のガスギャップ熱伝導を改良するように、裏面ガスシステムを介して基板 25 の裏面に供給されることができる。上昇された温度または低下された温度で基板の温度制御が必要なときに、このようなシステムは、利用されることができる。例えば、裏面ガスシステムは、2 - ゾーンガス分配システムを包含することができ、そこにおいて、ヘリウムガスギャップ圧力は、基板 25 のセンターと、エッジとの間で独立して変化させることができる。他の実施の形態において、加熱 / 冷却部材、例えば抵抗加熱部材、または熱電式ヒータ / 冷却器は、プラズマ処理システム 1a 内のプラズマ処理チャンバ 10 のチャンバ壁および他のいかなる部品と同様に基板ホルダ 20 内にも内在させることができる。

30

#### 【0034】

図 6 に示された実施形態において、基板ホルダ 20 は、処理空間 15 の処理プラズマに組み合わせられる RF 電力を通す電極を含むことができる。例えば、基板ホルダ 20 は、基板ホルダ 20 にインピーダンスマッチングネットワーク 50 を経由して RF 発振器 40 から RF 電力の伝達を介して、RF 電圧で電氣的にバイアスをかけられることができる。RF バイアスは、プラズマを形成し、維持するための電子を加熱するのに役に立つことができる。この構成において、システムは、反応性イオンエッチング (RIE) リアクタとして動作することができ、そこにおいて、チャンバおよび上部ガス注入電極は、接地面としての機能を果たす。RF バイアスの典型的な周波数は、0.1 MHz から 100 MHz までの範囲であり得る。プラズマ処理のための RF システムは、当業者にとって周知である。

40

#### 【0035】

50

代わりとして、RF電力は、複数の周波数で基板ホルダ電極に印加される。さらにまた、インピーダンスマッチングネットワーク50は、反射されたパワーを低下させることによって、プラズマ処理チャンバ10内のプラズマへRF電力の伝送を改良するために役に立つ。マッチングネットワークトポロジ（例えばL-タイプ、 $\pi$ -タイプ、T-タイプなど）および自動制御法は、当業者にとって周知である。

#### 【0036】

真空ポンプシステム30は、例えば、1秒あたり5000リットルまでの（および、より高速な）排気速度と、チャンバ圧力をスロットル制御するためのゲートバルブとが可能なターボ分子真空ポンプ（TMP）を含むことができる。ドライプラズマエッチングのために利用される従来のプラズマ処理装置において、1秒あたり1000～3000リットルのTMPは一般に使用される。TMPは、一般的に50のmTorr未満の低圧処理に有効である。高圧処理（すなわち100mTorrを超える）に対しては、メカニカルブースターポンプおよびドライ荒引きポンプが用いられることができる。さらにまた、チャンバ圧力をモニタリングのためのデバイス（図示せず）は、プラズマ処理チャンバ10に組み合わされることができる。圧力を測定するデバイスは、例えば、MKS Instruments社（Andover, MA）から市販されているタイプ628B Baratron絶対キャパシタンスマノメータであり得る。

10

#### 【0037】

コントローラ14は、マイクロプロセッサと、メモリと、プラズマ処理システム1aにコミュニケーションし、入力を起動（activate）させるのに十分な制御電圧を生成し、同様にプラズマ処理システム1aからの出力をモニタすることが可能なデジタルI/Oポートとを備えている。さらに、コントローラ14は、RF発振器40、インピーダンスマッチングネットワーク50、ガスインジェクションシステム（図示せず）、真空ポンプシステム30、診断システム12、同じく裏面ガス供給システム（図示せず）、基板/基板ホルダ温度計測システム（図示せず）、および/または静電クランピングシステム（図示せず）に、接続されることができ、情報を交換することができる。例えば、メモリーに格納されたプログラムは、エッチングプロセスを、アッシングプロセスを、若しくは処理プロセス、またはそれらいくつかの組み合わせを実行するために、プロセスレシピに従ってプラズマ処理システム1aの上述したコンポーネントへの入力を起動させるように使用されることができる。コントローラ14の1つの実施例は、テキサス州オースティンのデル社（Dell Corporation）から市販されている、DELL PRECISION WORKSTATION 610（登録商標）である。

20

30

#### 【0038】

コントローラ14は、プラズマ処理システム1aに対して局所的に位置づけられることができ、またそれは、プラズマ処理システム1aに対して遠く離れて位置づけられることができる。例えば、コントローラ14は、直接接続、イントラネット、およびインターネットのうちの少なくとも1つを使用してデータをプラズマ処理システム1aと交換することができる。コントローラ14は、例えば、顧客サイト（すなわちデバイスメーカーなど）でのイントラネットに、接続させられることができ、または、それは、例えばベンダーサイト（すなわち装置製造業者）でのイントラネットに、接続されることができる。加えて、例えば、コントローラ14は、インターネットに接続されることができる。さらに、別のコンピュータ（すなわちコントローラ、サーバなど）は、例えば、直接接続、イントラネット、およびインターネットのうちの少なくとも1つを介してデータを交換するように、コントローラ14にアクセスすることができる。

40

#### 【0039】

診断システム12は、光学診断サブシステム（図示せず）を含むことができる。光学診断サブシステムは、プラズマから放射される光の強度を測定するための、（シリコン）フォトダイオードまたは光電子増倍管（PMT）のような検出器を含むことができる。診断システム12は、狭帯域干渉フィルタのような光学フィルタを更に含むことができる。代替の実施形態では、診断システム12は、ラインCCD（電荷結合デバイス）、CID

50

(電荷注入デバイス)アレイ、および回折格子またはプリズムのような光分散デバイスの少なくとも１つを含むことができる。加えて、診断システム１２は、与えられた波長で光を測定するモノクロメータ（例えば回折格子／検出器システム）または、例えば、米国特許番号５，８８８，３３７に記載されているデバイスのような光スペクトルを測定する分光計（例えば、回転回折格子を有する）を含むことができる。

#### 【００４０】

診断システム１２は、例えばPeak Sensor SystemsまたはVerity Instruments, Inc.からの高解像度光学発光分光法(Optical Emission Spectroscopy: OES)センサを含むことができる。このようなOESセンサは、紫外線(UV)、可視(VIS)、および近赤外線(NIR)の光スペクトルにまたがる幅広いスペクトルを有する。分解能は、ほぼ１．４オングストロームであり、すなわち、センサは、２４０ナノメートルから１０００ナノメートルまでの５５５０の波長を収集することが可能である。例えば、OESセンサは、次に、２０４８ピクセルの線形CCDアレイと一体化される高感度ミニチュアファイバ光学部品UV VIS NIR分光計を備えることができる。

10

#### 【００４１】

分光計は、１本および束ねられた光ファイバを介して伝えられた光を受け、ここで、光ファイバから出力された光は、固定した回折格子を使用してラインCCDアレイ全体に渡り分散される。上で記載されている構成と同様で、光学真空窓を通した光放射は、凸面球面レンズにより光ファイバの入口側端部に集中(focus)される。与えられたスペクトル域(UV、VIS、およびNIR)に対して特に調整された各々３つの分光計は、プロセッサチャンバに対してセンサを形成する。各々の分光計は、独立A/Dコンバータを含んでいる。そして、最後に、センサを使用することによって、全発光スペクトルは、０．１～１．０秒ごとに記録されることができる。

20

#### 【００４２】

さらにまた、診断システム１２は、例えばTimbre Technologies, Inc. (2953 Bunker Hill Lane, Suite 301, Santa Clara, CA 95054)によって提供されるシステムのような光学的デジタル形状測定法(optical digital profilometry)を実行するシステムを含むことができる。

30

#### 【００４３】

図７に示される実施形態において、本発明を実施するために用いる可能性があるプラズマ処理システム１ｂは、例えば、図５または図６の実施形態と類似していることがあり得て、可能性を持ってプラズマ密度を増やし、および／またはプラズマ処理均一性を改善するために、図５および図６に関して記載したそれらのコンポーネントに加えて、静止しているか、または機械的に若しくは電氣的に回転しているかのどちらかの磁界システム６０を更に含むことができる。さらに、コントローラ１４は、回転速度および磁界の強さを調整するために、磁界システム６０に接続されることができる。回転磁界の設計および実装は、当業者にとって周知である。

#### 【００４４】

図８に示された実施形態において、本発明を実施するために用いる可能性があるプラズマ処理システム１ｃは、例えば、図５および図６の実施形態と類似していることがあり得て、RF電力がインピーダンスマッチングネットワーク７４を介してRF発振器７２から接続され得る上部電極７０(upper electrode 70)を更に含むことができる。上部電極へのRF電力の供給(application of RF power)に対する典型的周波数は、０．１MHzから２００MHzまでの範囲とすることができる。加えて、下部電極への電力供給(application of power)に対する典型的周波数は、０．１MHzから１００MHzまでの範囲とすることができる。さらに、コントローラ１４は、上部電極７０へのRF電力の供給を制御するために、RF発振器７２およびインピーダンスマッチングネットワーク７４に接続される。上部電極の

40

50

設計および実装は、当業者にとって周知である。

【0045】

図9に示された実施形態において、本発明を実施するために用いる可能性があるプラズマ処理システム1dは、例えば、図5および6の実施形態と類似していることがあり得て、RF電力がインピーダンスマッチングネットワーク84を通してRF発振器82により接続される誘導コイル80を更に含むことができる。RF電力は、プラズマ処理領域15に誘電体窓（図示せず）を介して誘導コイル80から誘導的に結合される。誘導コイル80へのRF電力の供給に対する典型的周波数は、10MHzから100MHzまでの範囲とすることができる。同様に、チャック電極への電源の供給に対する典型的周波数は、0.1MHzから100MHzまでの範囲とすることができる。加えて、スロット付きファラデーシールド（slotted Faraday shield）（図示せず）は、誘導コイル80と、プラズマとの間の容量結合を減らすように使用されることができる。さらに、コントローラ14は、誘導コイル80への電力供給を制御するために、RF発振器82およびインピーダンスマッチングネットワーク84に接続される。代替の実施形態では、誘導コイル80は、上記記載から、変成器結合型プラズマ（transformer coupled plasma：TCP）リアクタにおいては、プラズマ処理領域15と連通する「スパイラル」コイルまたは「パンケーキ」コイルであり得る。誘導結合型プラズマ（inductively coupled plasma：ICP）ソースまたは変成器結合型プラズマ（TCP）ソースの設計および実装は、当業者にとって周知である。

10

20

【0046】

代替りとして、プラズマは、電子サイクロトロン共鳴（electron cyclotron resonance：ECR）を使用して形成されることができる。さらに別の実施形態では、プラズマは、ヘリコン波（Helicon wave）のラウンチング（launching）から形成される。さらに別の実施形態では、プラズマは、伝搬性表面波（propagating surface wave）から形成される。上で記載されている各々のプラズマソースは、当業者にとって周知である。

【0047】

一般に、感光材料の層を除去する時間は、実験計画法（DOE）技術を使用して決定されることができるが、しかしながら、それは、また、終点検出を使用しても決定されることができる。終点検出の1つの可能な方法は、基板から感光材料の層の除去が実質的に完了に近づき、下層の材料膜が現れることにより、プラズマ化学の変化が起こるときを示すプラズマ領域からの一部の放出光スペクトルをモニタすることである。例えば、このような変化を示すスペクトルの一部は、482.5nm（一酸化炭素）の波長を含み、光学発光分光法（OES）を使用して測定されることができる。それらの周波数に対応する放射レベルが指定された閾値（例えば、実質的にゼロに落ちるか、または特定のレベルを上回る増加があるか）を横切るとき、終点は完了されたものと考えられることができる。終点情報を提供する他の波長が、また、使用されることができる。さらにまた、アッシング時間は、オーバーアッシング期間を含むように延長されることができ、そこにおいて、オーバーアッシング期間は、アッシングプロセスの開始時と、終点検出時との間の時間の割合

30

40

【0048】

加えて、化学的にハードマスクの表面層を変更するハードマスクの処理時間は、実験計画法（DOE）技術によって、または化学的に変更された表面層の厚さをモニタリングすることによって決定されることができる。上記の通りに、化学的に変更された表面層の厚さは、光学的デジタル形状測定法（ODP）を使用して決定されることができる。厚さが指定された閾値（例えば、特定のレベルに、またはより上に増加）を越えた後、処理プロセスの終点は、完了されたものと考えられることができる。さらにまた、処理時間は、オーバー処理の期間を含むように延長されることができ、そこにおいて、オーバー処理期間は、処理プロセスの開始時と、終点検出時との間の時間の割合

50

% ) である。

【 0 0 4 9 】

例えば、上記の通りに、感光材料を除去し、ハードマスクを処理する処理プロセスは、20 から 400 までの範囲の基板ホルダ温度で 20 ~ 1400 秒間、酸素を含有するプラズマに層を曝すことを含むことができる。例えば、ほぼ 1000 Å ( オングストローム ) の厚さを有するハードマスクを備えた基板は、感光材料の残っている層を除去するために 250 の基板ホルダ温度で 60 秒間の酸素プラズマに曝されることができ、引き続いて、10 Å から 1000 Å ( すなわち、完全に酸化する ) までの範囲の厚さを有する化学的に変更された層を形成するために 250 の基板ホルダ温度で 120 秒の間 ( すなわち 200 % の「オーバー処理」 ) 、酸素プラズマに曝す。加えて、例えば、もし基板ホルダ温度が低下する ( 例えば、250 から ) ならば、その結果、曝す時間は、よりスローなプロセスに合わせるように増加することができる。加えて、例えば、感光材料は、20 ~ 400 の基板ホルダ温度で 10 秒 ~ 200 秒間、酸素を含有するプラズマに曝されることができ、そしてハードマスク層は、20 ~ 400 の基板ホルダ温度で 10 秒 ~ 1200 秒間、酸素を含有するプラズマに曝されることができ。

10

【 0 0 5 0 】

実施形態は、ハードマスク、例えば T E R A コーティングの処理のために示されたが、他のハードマスク材料は、一般に、有機金属化合物または有機ケイ素化合物を含むことができる。

【 0 0 5 1 】

本発明の特定の典型的な実施形態のみが上で詳述されたが、当業者は、本発明の新規進歩の事項から逸脱することなく、典型的な実施形態において多数の変更態様が可能であることを容易に理解する。したがって、全てのこのような変更態様は、本発明の範囲内に包含されることを目的とする。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 2 】

【 図 1 A 】 薄膜をパターンエッチングするための典型的な手順の別の概略的表現として示す図である。

【 図 1 B 】 薄膜をパターンエッチングするための典型的な手順の別の概略的表現として示す図である。

30

【 図 1 C 】 薄膜をパターンエッチングするための典型的な手順の別の概略的表現を示す図である。

【 図 2 A 】 本発明の 1 つの実施形態に係るハードマスクを処理する方法の概略表現を示す図である。

【 図 2 B 】 本発明の 1 つの実施形態に係るハードマスクを処理する方法の概略表現を示す図である。

【 図 2 C 】 本発明の 1 つの実施形態に係るハードマスクを処理する方法の概略表現を示す図である。

【 図 3 】 本発明の 1 つの実施形態に係るハードマスクを処理する方法を示す図である。

【 図 4 A 】 本発明の他の実施形態に係るハードマスクを処理する方法の概略表現を示す図である。

40

【 図 4 B 】 本発明の他の実施形態に係るハードマスクを処理する方法の概略表現を示す図である。

【 図 4 C 】 本発明の他の実施形態に係るハードマスクを処理する方法の概略表現を示す図である。

【 図 5 】 本発明の 1 つの実施形態に係るプラズマ処理システムの簡略化された概略図を示す図である。

【 図 6 】 本発明の他の実施形態に係るプラズマ処理システムの概略図を示す図である。

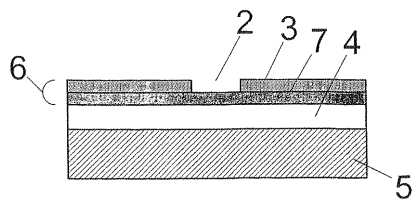
【 図 7 】 本発明の他の実施形態に係るプラズマ処理システムの概略図を示す図である。

【 図 8 】 本発明の他の実施形態に係るプラズマ処理システムの概略図を示す図である。

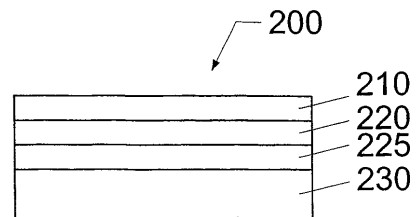
50

【図 9】本発明の他の実施形態に係るプラズマ処理システムの概略図を示す図である。

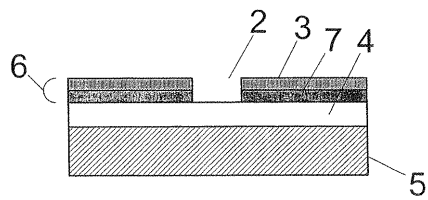
【図 1 A】



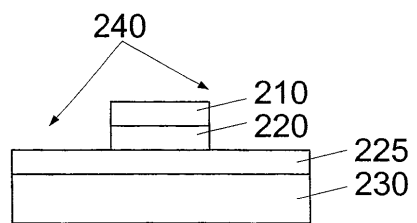
【図 2 A】



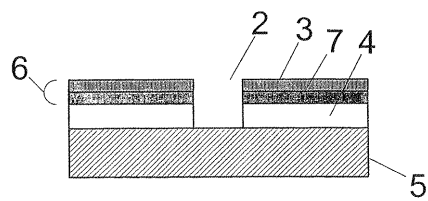
【図 1 B】



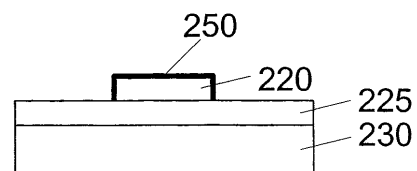
【図 2 B】



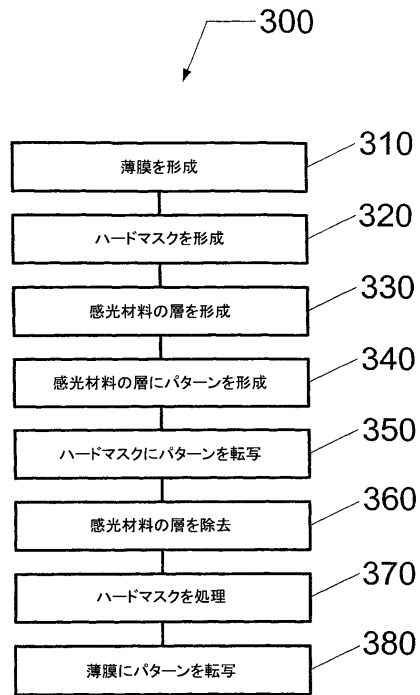
【図 1 C】



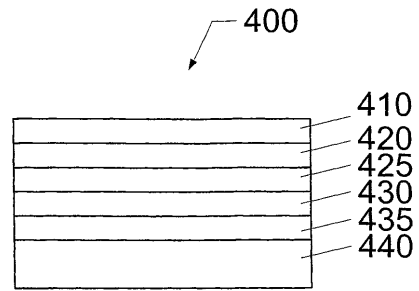
【図 2 C】



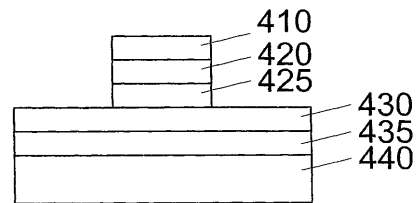
【図 3】



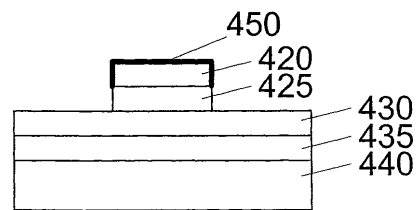
【図 4 A】



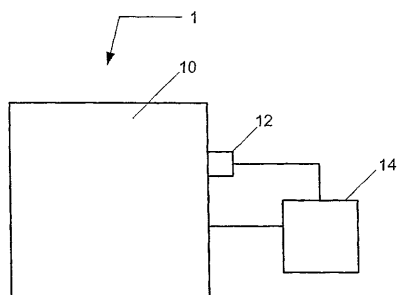
【図 4 B】



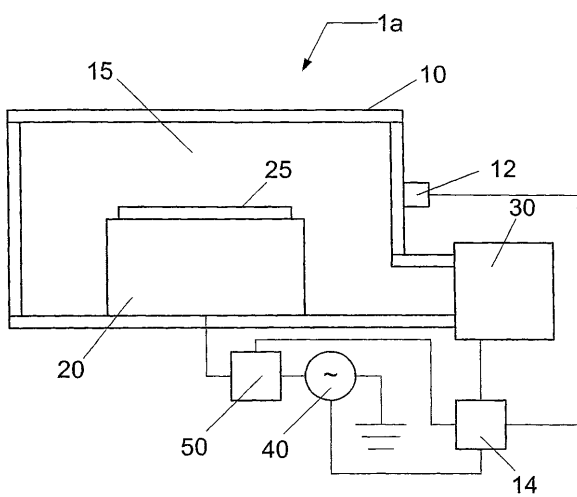
【図 4 C】



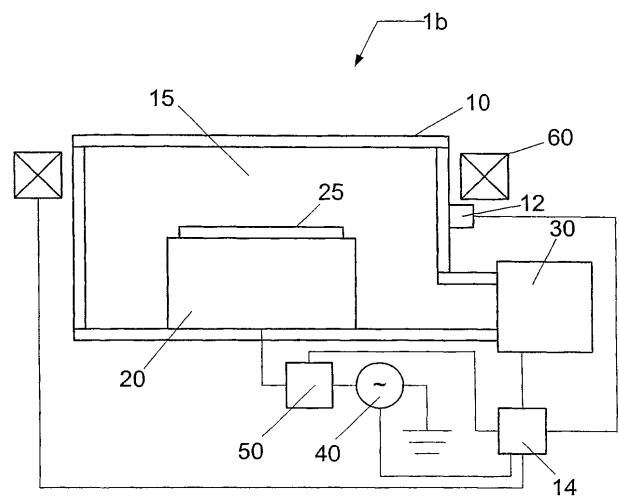
【図 5】



【図 6】

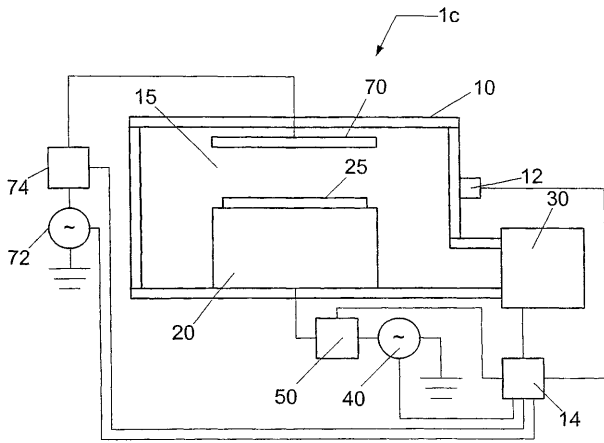


【図 7】

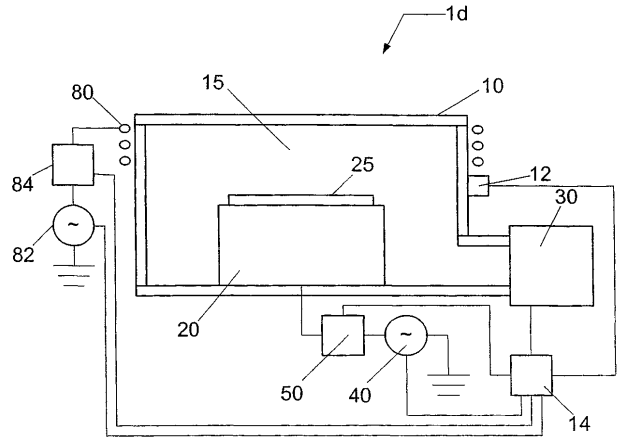




【 図 8 】



【 図 9 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US05/04047																		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : G03F 7/00, 7/36 US CL : 430/316, 317 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 430/316, 317 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) Please See Continuation Sheet																				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X — Y</td> <td>US 4,493,855 A (SACHDEV et al.) 15 January 1985 (15.01.1985), column 5, lines 15-31 and column 6, line 10 - column 7, line 53.</td> <td>1, 2, 4-7 3, 8-9, 21-28</td> </tr> <tr> <td>X, E — Y, E</td> <td>US 2005/0051820 A1 (STOJAKOVIC et al.) 10 March 2005 (10.03.2005), [0038]-[0042].</td> <td>1, 4-9 21-28</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 6,316,167 B1 (ANGELOPOULOS et al.) 13 November 2001 (13.11.2001), abstract, column 14, lines 11-17.</td> <td>1, 3-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 5,114,529 A (MASUYAMA et al.) 19 May 1992 (19.05.1992), column 1, lines 16-17.</td> <td>1, 3-7</td> </tr> <tr> <td>X, P</td> <td>US 6,818,383 B2 (KAWAI) 16 November 2004 (16.11.2004), column 3, lines 37- column 4, lines 56</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X — Y	US 4,493,855 A (SACHDEV et al.) 15 January 1985 (15.01.1985), column 5, lines 15-31 and column 6, line 10 - column 7, line 53.	1, 2, 4-7 3, 8-9, 21-28	X, E — Y, E	US 2005/0051820 A1 (STOJAKOVIC et al.) 10 March 2005 (10.03.2005), [0038]-[0042].	1, 4-9 21-28	Y	US 6,316,167 B1 (ANGELOPOULOS et al.) 13 November 2001 (13.11.2001), abstract, column 14, lines 11-17.	1, 3-7	Y	US 5,114,529 A (MASUYAMA et al.) 19 May 1992 (19.05.1992), column 1, lines 16-17.	1, 3-7	X, P	US 6,818,383 B2 (KAWAI) 16 November 2004 (16.11.2004), column 3, lines 37- column 4, lines 56	1
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X — Y	US 4,493,855 A (SACHDEV et al.) 15 January 1985 (15.01.1985), column 5, lines 15-31 and column 6, line 10 - column 7, line 53.	1, 2, 4-7 3, 8-9, 21-28																		
X, E — Y, E	US 2005/0051820 A1 (STOJAKOVIC et al.) 10 March 2005 (10.03.2005), [0038]-[0042].	1, 4-9 21-28																		
Y	US 6,316,167 B1 (ANGELOPOULOS et al.) 13 November 2001 (13.11.2001), abstract, column 14, lines 11-17.	1, 3-7																		
Y	US 5,114,529 A (MASUYAMA et al.) 19 May 1992 (19.05.1992), column 1, lines 16-17.	1, 3-7																		
X, P	US 6,818,383 B2 (KAWAI) 16 November 2004 (16.11.2004), column 3, lines 37- column 4, lines 56	1																		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																				
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent published on or after the international filing date "I" documents 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 "Z" document member of the same patent family																				
Date of the actual completion of the international search 20 September 2005 (20.09.2005)		Date of mailing of the international search report 11 OCT 2005																		
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer Mark P Huff Telephone No. 571-272-1700																		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US05/04047

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
Please See Continuation Sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fees.
  3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-9 and 21-28
- Remark on Protest**
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/US05/04047

**BOX III. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING**

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.

Group I, claim(s) 1-9 and 21-28, drawn to a method.

Group II, claim(s) 10-13, drawn to a hard mask.

Group III, claim(s) 14-20, drawn to a plasma processing system.

The inventions listed as Groups I, II and III do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons: the special technical feature, a modified or altered surface layer of a hard mask, is known and therefore does not define a contribution over the prior art.

**Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:**

**EAST**

search terms: hard mask, photoresist, treat, modify, oxygen plasma, antireflective

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(74)代理人 100100952

弁理士 風間 鉄也

(72)発明者 モスデン、アエラン

アメリカ合衆国、ニューヨーク州 1 2 6 0 3、パウキープシー、ジャストブランド・レーン 3

(72)発明者 ファン、ダング

アメリカ合衆国、ニューヨーク州 1 2 5 3 8、ハイド・パーク、パインブルック・ドライブ 1  
8 9

Fターム(参考) 5F004 BA04 BA20 BB13 BD01 DA26 DB24 EA03 EA04 FA08