

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 9 月 26 日(26.09.2013)

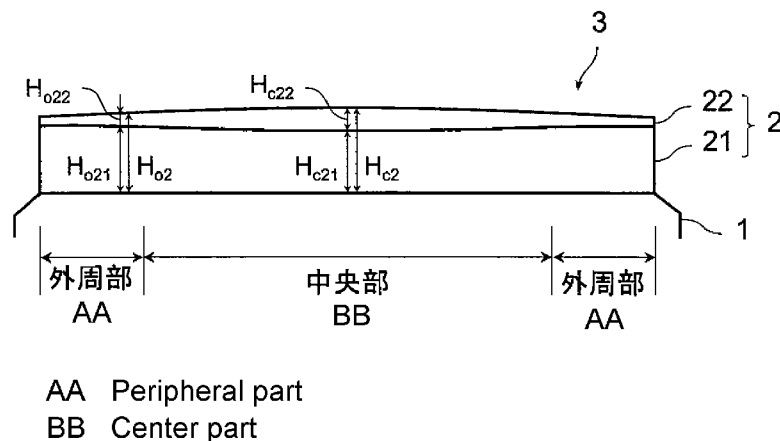


(10) 国際公開番号
WO 2013/140887 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/32 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053053
- (22) 国際出願日: 2013 年 2 月 8 日(08.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-066742 2012 年 3 月 23 日(23.03.2012) JP
- (71) 出願人: H O Y A 株式会社(HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1618525 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 寿幸(SUZUKI, Toshiyuki); 〒1618525 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP). 石原 重徳(ISHIHARA, Shigenori); 〒1618525 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 池田 憲保, 外(IKEDA, Noriyasu et al.); 〒1000011 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 日比谷ダイビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MASK BLANK, TRANSFER MASK, AND METHOD FOR MANUFACTURING MASK BLANK AND TRANSFER MASK

(54) 発明の名称: マスクブランク、転写用マスクおよびこれらの製造方法



AA Peripheral part

BB Center part

(57) Abstract: This mask blank is a mask blank in which a thin film for transfer pattern formation is provided on a principal surface of a translucent substrate, and is characterized in that the thin film comprises a material containing a transition metal and silicon, and also containing oxygen and/or nitrogen, the thin film has on a surface thereof an oxidized layer in which the oxygen content is greater than that of a region of the thin film excluding the surface thereof, the thin film is formed so that the thickness of the center part thereof is greater than the thickness of the peripheral part thereof on the principal surface side, and the oxidized layer is formed so that the thickness of the center part thereof is greater than the thickness of the peripheral part thereof on the principal surface side.

(57) 要約: 本発明のマスクブランクは、透光性基板の主表面上に、転写パターン形成用の薄膜を備えたマスクブランクであって、前記薄膜は、遷移金属とケイ素を含有し、さらに酸素または窒素のうち少なくともいずれかを含有する材料からなり、前記薄膜は、その表層に前記表層を除く領域の薄膜よりも酸素含有量が多い酸化層を有し、前記薄膜は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されており、前記酸化層は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されていることを特徴としている。

WO 2013/140887 A1

明 細 書

発明の名称：

マスクブランク、転写用マスクおよびこれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、マスクブランク、転写用マスクおよびこれらの製造方法等に関する。

背景技術

[0002] 従来、 MoSiN や MoSiON 等からなるハーフトーン位相シフト膜（以下、位相シフト膜という。）を備えたマスクブランクは広く知られている。このマスクブランクの製造においては、枚葉式スパッタ装置によって、透光性基板の主表面に位相シフト膜を成膜するのが一般的である。通常の枚葉式スパッタ装置は、成膜室内の下方に透光性基板を載置する回転ステージが設けられており、回転ステージの直上にターゲットが配置されている。しかし、ハーフトーン位相シフト膜の成膜に通常の枚葉式スパッタ装置を用いた場合、透光性基板の主表面形状が矩形であることに起因し、主表面の外周側の膜厚が中心側の膜厚よりも相対的に薄くなりやすいという問題があった。位相シフト膜は、露光光を所定の透過率で透過する機能と、透過する露光光に対して、その位相シフト膜の膜厚と同じ距離だけ空気中を通過する露光光との間で所定の位相差を生じさせる機能が同時に求められる。成膜された位相シフト膜の面内での膜厚分布に偏りがあると、面内での透過率分布のばらつきが生じたり、面内での位相差分布にばらつきが生じたりする恐れがある。また、 MoSiN や MoSiON のように、ターゲット材にケイ素を含有する材料が使用され、透光性基板上に酸素や窒素を含有する材料の位相シフト膜をDCスパッタ法で成膜する場合、ケイ素の窒化物やケイ素の酸化物は導電性が低いことから、ターゲット表面でチャージアップによるパーティクルが発生しやすい。このパーティクルは、ターゲット表面の直下にある透光性基板上に落下し、位相シフト膜に入ること欠陥になってしまう恐れがあ

る。つまり、欠陥発生率が上昇してしまうという問題もある。

[0003] このような矩形状のマスクブランクをスパッタ法で成膜する場合に生じる特有の問題を解決するため、特開2002-090978号公報（特許文献1）に開示されているような、枚葉式スパッタ装置が使用されている。このスパッタ装置は、透光性基板を載置する回転ステージに対して、ターゲットを斜め上方に配置し、透光性基板とターゲットとの間で水平距離と垂直距離の両方を取っている（図2参照）。このような構成のスパッタ装置（いわゆる斜入射スパッタ方式のスパッタ装置）を用いて透光性基板上に位相シフト膜を成膜することで、基板の中心側の膜厚が相対的に厚くなることを抑制でき、かつターゲット表面でのチャージアップに起因する欠陥を低減することができていた。

[0004] 一方、MoSiNやMoSiONのような金属とケイ素を含有する材料からなる薄膜は、この薄膜を有するマスクブランクから転写用マスクを作製したときに、その転写用マスクはマスクに照射される露光光に対する耐光性があまり高くないという問題があった。また、マスクブランクから転写用マスクを作製するプロセスで使用される薬液や、出来上がった転写用マスクに対して行われる洗浄の際に用いられる洗浄液に対する耐性もあまり高くない。さらに、この材料の薄膜は、比較的大きな圧縮応力を有する傾向もある。これらの問題を解決するために、例えば、特開2002-162726号公報（特許文献2）に開示されているように、金属とケイ素と窒素を含有する光半透過膜を成膜したガラス基板に対し、加熱処理を行っている。

[0005] 一方、金属とケイ素と窒素を含有する光半透過膜を備えるマスクブランクに対して、空气中または酸素を含有する気体中で加熱処理を行うことで、耐光性を向上させることができる。このマスクブランクに対して加熱処理を行う場合、加熱処理後のマスクブランクを自然冷却すると、光半透過膜の光学特性の面内ばらつきが大きくなるという問題があった。この問題を解決するために、例えば、特開2006-323236号公報（特許文献3）に開示されているように、加熱処理を行った直後のマスクブランクに対して、冷却

手段を用いて強制的に冷却する処理を行っている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2002-090978号公報

特許文献2：特開2002-162726号公報

特許文献3：特開2006-323236号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 遷移金属とケイ素と窒素とを含有する材料からなる薄膜（光半透過膜等）は、空气中または酸素を含有する気体中で加熱処理を行うと、薄膜の表面から酸素を取り込み、膜中の他の領域よりも酸素濃度が高い層（酸化層）が形成される。この薄膜に対して、加熱処理を行う場合、そしてさらに強制冷却処理も行う場合、1枚のマスクブランクに対してそれぞれ処理を行う、いわゆる枚葉式処理の方が、薄膜の酸化層の面内における膜厚分布の均一性を高くすることができ、その結果、処理後の薄膜における光学特性の面内ばらつきをより小さくすることができる。しかし、スループットを考慮すると、複数枚のマスクブランクを一度に処理する、いわゆるバッチ式処理の方が望ましい。複数枚のマスクブランクに対し、バッチ式で加熱処理を行う場合、加熱装置としては、例えば、特許文献2の図5に開示されているような縦型炉が用いられる。

[0008] この縦型炉は、石英チューブの内部に、石英ボードが設けられている。この石英ボードに複数のマスクブランクを載置することによって、石英チューブの内部において、複数のマスクブランクは互いに所定の間隔をおいて縦積み配置される。このようなマスクブランクの配置状態で、石英チューブの外周に配置されたヒーターによって、加熱処理が行われる。このとき、マスクブランクに対して、ヒーターは端面側（外周側）の位置にあるため、ヒーターからの熱はマスクブランクの端面側から加わる。また、加熱処理終了後

、自然冷却でマスクブランクを冷却する場合、石英チューブからの余熱がマスクブランクの外周側に多く付与されるため、冷めにくくなる。また、自然冷却の場合、薄膜の表面温度がゆっくり低下しながら薄膜の表面から酸素が取り込まれていく。このため、薄膜の表面における酸素の取り込み量が面内で大きくばらつき、薄膜の酸化層の面内における膜厚分布のばらつきが生じやすくなる。これらのことから、複数のマスクブランクに対し、縦型炉を用いて加熱処理し、その後、自然冷却する方法を適用した場合、薄膜の光学特性のばらつきを抑制することが困難であった。

[0009] このため、本発明者らは、マスクブランクの加熱処理に縦型炉を用いる場合において、加熱処理に引き続いて強制冷却処理を行えるような縦型炉を鋭意検討した。その結果、図3に示すような縦型炉100の構成を見出した。図3の縦型炉100は、特許文献2に開示されている縦型炉とは、2層構造の石英チューブ10における外管10Aの内壁と内管10Bの外壁に挟まれる空間に冷媒を導入することで、内管10Bを強制的に冷却できる機能（冷却器）を有する点が大きく異なる。この機能によって、内管10Bの内部空間である加熱冷却室17内（炉内）の気体やマスクブランク5を強制的に冷却することができる。外管10Aの上部と下部には、冷媒を空間内に流入および流出させるための冷媒流入管11、冷媒流出管12を備えている。また、縦型炉100は、マスクブランク5に対して加熱処理する際に晒す気体（空気、酸素を含有する気体等）を加熱冷却室17内に流入および流出させるための、気体流入管13および気体流出管14を備えている。外管10Aの外周には、マスクブランク5を加熱処理する際に使用するヒーター（加熱器）15が設けられている。そして、炉内には、複数のマスクブランク5を載置するための石英ボード16が設置されている。

[0010] このような縦型炉100を使用することによって、複数のマスクブランク5をバッチ式で、加熱処理および強制冷却処理を行うことが実現できる。しかし、このようなバッチ式の加熱処理および強制冷却処理を行った場合であっても、処理後のマスクブランク5における薄膜の光学特性の面内ばらつき

を抑制することが難しいことが判明した。この縦型炉 100 は、強制冷却処理を行う際、冷媒によって、石英チューブ 10 の内管 10 B が冷やされ、さらに内管 10 B の内壁を介して加熱冷却室 17 の気体が冷却されるようになっている。複数のマスクブランク 5 は、水平方向に配置されているため、最初にマスクブランク（薄膜）5 の端面側（外周側）が強制冷却される。そして、薄膜 4 は端面側から中央側に向かって順に強制冷却されていく。薄膜 4 は表面温度が所定以上の状態では酸素を多く取り込むが、薄膜 4 の表面温度が急速に低下すると酸素を取り込む量が大幅に低下する。

[0011] 図 4 に、縦型炉 100 を用いて、加熱処理および強制冷却処理を行った後のマスクブランク 5 の断面を示す。このマスクブランク 5 は、透光性基板 1 上に、遷移金属とケイ素と窒素を含有する材料からなる薄膜 4 を形成する工程において、図 2 に示すような斜入射スパッタ方式のスパッタ装置を用い、主表面内における膜厚均一性が高い薄膜となるような条件で薄膜 4 を形成したものである。すなわち、薄膜 4 の中央部（中央側の領域）の膜厚 H_{c4} と外周部（外周側の領域）の膜厚 H_{o4} はほぼ同じとなっている。このマスクブランク 5 は、前記のとおり、薄膜 4 の成膜後、縦型炉 100 で加熱処理および強制冷却処理を行っている。それらの処理後のマスクブランク 5 は、薄膜 4 の外周部では酸化層 42 の厚さが相対的に薄くなり、薄膜の中央部では、酸化層 42 の厚さが相対的に厚くなっている（酸化層 42 を除く薄膜 4 の領域 41 は、外周部で厚さが相対的に厚く、中央部で厚さが相対的に薄くなっている。）。すなわち、中央部の酸化層 42 の膜厚 H_{c42} が外周部の酸化層 42 の膜厚 H_{o42} よりも厚い（酸化層 42 を除く薄膜 4 の領域 41 は、中央部の膜厚 H_{c41} が外周部の膜厚 H_{o41} よりも薄い。）。ここで、図 4 では、透光性基板 1 の中心を基準とした一辺が所定長さの四角形を規定し、その四角形の内側の領域を中央部とし、その四角形の外側の領域を外周部としている。例えば、従来広く用いられているマスクブランクのサイズである、透光性基板の一辺が約 152 mm の方形状の場合、前記の四角形の一辺の長さは、例えば 132 mm とするとよい。なお、この四角形の一辺の長さはこれに限定され

るものではない。また、中央部と外周部の境界線の形状は、四角形に限定されるものではない。

[0012] 従来、マスクブランク 5 における透光性基板 1 上に設けられる薄膜 4 は、主表面上で膜厚ができる限り均一になることが望ましいとされてきた。また、薄膜 4 の膜組成についても、主表面内で出来る限り均一になることが望ましいとされてきた。そして、均一な膜厚の分布および均一な膜組成の分布により近づくように、薄膜 4 を成膜する成膜装置の条件を設定し、薄膜形成工程を実行していた。このため、加熱処理および強制冷却処理前の薄膜 4 は、主表面内での透過率分布の均一性が高くなっている。加熱処理と強制冷却処理を行った後に薄膜 4 の表層に形成される酸化層 4 2 は、その酸化層 4 2 を除く領域 4 1 の薄膜の材料に比べて、透過率が大幅に高い材料である。前記のマスクブランク 5 は、酸化層 4 2 の膜厚分布の均一性が低いため、薄膜 4 全体での透過率の面内分布の均一性も低くなっている（面内ばらつきが大きくなっている）。薄膜 4 が、所定の透過率を有するだけでなく、透過する露光光に対して所定量の位相シフトを生じさせる機能をも有する位相シフト膜である場合、主表面内での位相シフト量の分布についても、特に高い均一性が求められる。このため、薄膜 4 が位相シフト膜の場合は、特に問題となる。さらに、この薄膜 4 を有するマスクブランク 5 から作製される転写用マスクはマスクに照射される露光光が波長の短い ArF エキシマレーザーである場合には、顕著に影響が表れるため問題となる。

課題を解決するための手段

[0013] 前記の技術的課題を解決するため、本発明者らは鋭意研究を行った。まず、複数枚のマスクブランクの薄膜に対して、縦型炉 100 を用いてバッチ式で加熱処理および強制冷却処理を行う場合、薄膜の表層に形成される酸化層の膜厚分布を均一にすることは困難であることが判明した。そこで、本発明者らは、酸化層の膜厚分布が主表面の中央部で厚く、外周部で薄いことを前提条件とし、酸化層が形成された後の薄膜の透過率分布が均一になるように、薄膜形成工程の段階で調整することを試みた。まず、薄膜の膜組成を中央

部で透過率が低く、外周部で透過率が高くなるような成膜条件を本発明者らは鋭意研究した。しかしながら、薄膜を形成する工程で既にそのような透過率分布になるように制御することが、困難であることが判明した。次に、薄膜を形成するときの膜厚分布で、酸化層が形成された後における薄膜の透過率分布の均一性を高くすることを本発明者らは鋭意研究した。その結果、薄膜を形成する工程で、中央部を厚く、外周部を薄く形成しておけば、後工程においてバッチ式で加熱処理および強制冷却処理を行っても、最終的に酸化層が形成された後の薄膜における透過率分布の面内均一性を高くすることが可能であることが判明した。

[0014] 本発明は、以上の本発明者らの鋭意研究の結果としてなされたものであり、以下の構成を有する。

(構成1)

透光性基板の主表面上に、転写パターン形成用の薄膜を備えたマスクブランクであって、

前記薄膜は、遷移金属とケイ素を含有し、さらに酸素または窒素のうち少なくともいずれかを含有する材料からなり、

前記薄膜は、その表層に前記表層を除く領域の薄膜よりも酸素含有量が多い酸化層を有し、

前記薄膜は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されており、

前記酸化層は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されていることを特徴とするマスクブランク。

[0015] (構成2)

前記薄膜は、露光光に対して1%以上の透過率を有する半透過膜であることを特徴とする構成1記載のマスクブランク。

(構成3)

前記薄膜は、露光光に対して1%以上の透過率を有し、かつ、前記薄膜を透過した露光光と前記薄膜の膜厚と同じ距離だけ空气中を通過した露光光と

の間に位相差を生じさせるハーフトーン位相シフト膜であることを特徴とする構成 1 記載のマスクブランク。

[0016] (構成 4)

前記薄膜は、前記透過率の面内分布が 0.6% の範囲内であることを特徴とする構成 2 または 3 に記載のマスクブランク。

(構成 5)

前記薄膜は、前記位相差の面内分布が 4 度の範囲内であることを特徴とする構成 3 に記載のマスクブランク。

[0017] (構成 6)

透光性基板の主表面上に、転写パターン形成用の薄膜を備えたマスクブランクの製造方法であって、

前記透光性基板の主表面上に、遷移金属とケイ素を含有するターゲットを用い、酸素または窒素のうち少なくともいずれかを含有するスパッタリングガス中でスパッタリング法により前記薄膜を形成する薄膜形成工程と、

前記薄膜形成工程で形成した前記薄膜に対し、酸素を含有する気体中で加熱処理および強制冷却処理を行う加熱冷却処理工程とを有し、

前記薄膜形成工程は、前記薄膜を主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さを厚くなるように形成する工程であり、

前記加熱冷却処理工程は、前記薄膜の表層にその表層を除く領域の薄膜よりも酸素含有量が多い酸化層を形成する工程であり、かつ前記酸化層を主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚くなるように形成する工程であることを特徴とするマスクブランクの製造方法。

[0018] (構成 7)

前記加熱冷却処理工程は、加熱冷却室内に、前記薄膜が形成された複数枚の前記透光性基板を、主表面を上下方向とし、かつ基板同士で間隔をおいて縦積み配置し、加熱冷却室外であり、かつ透光性基板の端面側に配置された加熱器と冷却器によって、加熱処理と強制冷却処理を行う工程であることを特徴とする構成 6 記載のマスクブランクの製造方法。

(構成 8)

前記加熱冷却処理工程は、加熱器による加熱処理を行った後であり、かつ加熱冷却室内の温度が300℃以上のときに、冷却器による強制冷却処理を行う工程であることを特徴とする構成7記載のマスクブランクの製造方法。

[0019] (構成 9)

前記薄膜形成工程は、前記透光性基板を主表面の中心を通る回転軸で回転させ、スパッタリングターゲットのスパッタ面を、前記透光性基板の主表面と対向し、かつ前記主表面に対して角度を有する位置であり、前記透光性基板の回転軸と、前記スパッタ面の中心を通り前記透光性基板の回転軸に対して平行な直線とがずれた位置に配置し、スパッタリング法によって前記薄膜を形成することを特徴とする構成6から8のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。

(構成 10)

前記薄膜は、露光光に対して1%以上の透過率を有する半透過膜であることを特徴とする構成6から9のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。

[0020] (構成 11)

前記薄膜は、露光光に対して1%以上の透過率を有し、かつ、前記薄膜を透過した露光光と前記薄膜の膜厚と同じ距離だけ空気中を通過した露光光との間に位相差を生じさせるハーフトーン位相シフト膜であることを特徴とする構成6から9のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。

(構成 12)

前記薄膜は、前記透過率の面内分布が0.6%の範囲内であることを特徴とする構成10または11に記載のマスクブランクの製造方法。

[0021] (構成 13)

前記薄膜は、前記位相差の面内分布が4度の範囲内であることを特徴とする構成11記載のマスクブランクの製造方法。

(構成 14)

構成 1 から 5 のいずれかに記載のマスクブランクの前記薄膜に転写パターンが形成されていることを特徴とする転写用マスク。

[0022] (構成 1 5)

構成 6 から 1 3 のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法で製造されたマスクブランクの前記薄膜に転写パターンを形成するパターン形成工程を有することを特徴とする転写用マスクの製造方法。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、表層に酸化層を有する薄膜を備えるマスクブランクにおいて、前記酸化層の膜厚が外周部よりも中央部が厚く形成される場合でも、薄膜全体における透過率等の光学特性の主表面側での均一性を所定の許容範囲内とすることができる。また、薄膜を備えるマスクブランクに対して加熱処理および強制冷却処理を行った結果、薄膜の表層に酸化層が形成されても、その表層を含む薄膜全体における透過率等の光学特性の主表面内での均一性を所定の許容範囲内とすることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の実施の形態におけるマスクブランクの模式的断面図である。
[図2]薄膜形成工程で用いられるスパッタリング装置の模式図である。
[図3]加熱処理および強制冷却処理に用いられる縦型炉の模式図である。
[図4]従来の膜厚分布の薄膜に対して加熱処理及び強制冷却処理を行った後のマスクブランクの模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のマスクブランクは、構成 1 にあるように、透光性基板の主表面上に、転写パターン形成用の薄膜を備えたマスクブランクであって、

前記薄膜は、遷移金属とケイ素を含有し、さらに酸素または窒素のうち少なくともいずれかを含有する材料からなり、

前記薄膜は、その表層に前記表層を除く領域の薄膜よりも酸素含有量が多い酸化層を有し、

前記薄膜は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されており、

前記酸化層は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されていることを特徴とする。

[0026] また、本発明のマスクブランクの製造方法は、構成6にあるように、透光性基板の主表面上に、転写パターン形成用の薄膜を備えたマスクブランクの製造方法であって、

前記透光性基板の主表面上に、遷移金属とケイ素を含有するターゲットを用い、酸素または窒素のうち少なくともいずれかを含有するスパッタリングガス中でスパッタリング法により前記薄膜を形成する薄膜形成工程と、

薄膜形成工程で形成した前記薄膜に対し、酸素を含有する気体中で加熱処理および強制冷却処理を行う加熱冷却処理工程とを有し、

前記薄膜形成工程は、前記薄膜を主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さを厚くなるように形成する工程であり、

前記加熱冷却処理工程は、前記薄膜の表層にその表層を除く領域の薄膜よりも酸素含有量が多い酸化層を形成する工程であり、かつ前記酸化層を主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚くなるように形成する工程であることを特徴とする。

[0027] 本発明において、前記薄膜は、その表層に前記表層を除く領域の薄膜よりも酸素含有量が多い酸化層を有する。図1に示すように、このマスクブランク3は、透光性基板1の主表面上に転写パターン形成用の薄膜2を備えた構成であり、薄膜2は、その表層に前記表層を除く領域の薄膜21よりも酸素含有量が多い酸化層22を有する。また、前記薄膜2は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されている。図1に示すように、薄膜2は、主表面側における外周部の厚さ H_{o2} よりも中央部の厚さ H_{c2} が厚く形成されている。詳しくは、薄膜2は、薄膜2の外周部から中央部に向かって膜厚が増加している。

[0028] ここで、図1においても、透光性基板1の中心を基準とした一辺が所定長

さの四角形を規定し、その四角形の内側の領域を中央部とし、その四角形の外側の領域を外周部としている。例えば、従来広く用いられているマスクブランクのサイズである、透光性基板の一辺が約 152 mm の方形状の場合、前記の四角形の一辺の長さは、例えば 132 mm や 142 mm とするとよい。なお、この四角形の一辺の長さはこれに限定されるものではない。また、中央部と外周部の境界線の形状は、四角形に限定されるものではない。特に、薄膜 2 の中央部の厚さ H_{c2} は、薄膜 2 の中央部の中心で測定された膜厚であると好ましい。また、薄膜 2 の外周部の厚さ H_{o2} は、薄膜 2 の外周部における内周部との境界線近傍で測定された膜厚であると好ましい。さらには、境界線が一辺が 132 mm の四角形状の場合、薄膜 2 の外周部の厚さ H_{o2} は、その四角形の角部近傍における薄膜 2 の外周部で測定された膜厚であるとより好ましい。

[0029] 前記酸化層 22 は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されている。図 1 に示すように、酸化層 22 は、主表面側における外周部の厚さ H_{o22} よりも中央部の厚さ H_{c22} が厚く形成されている。詳しくは、酸化層 22 は、薄膜 2 の外周部から中央部に向かって膜厚が増加している。酸化層 22 の中央部の厚さ H_{c22} は、薄膜 2 の主表面側の中心で測定された膜厚であると好ましい。また、酸化層 22 の外周部の厚さ H_{o22} は、酸化層 22 の外周部における内周部との境界線近傍で測定された膜厚であると好ましい。さらには、境界線が一辺が 132 mm の四角形状の場合、酸化層 22 の外周部の厚さ H_{o22} は、その四角形の角部近傍における薄膜 2 の外周部で測定された膜厚であるとより好ましい。

[0030] 前記薄膜 2 の主表面側における外周部および中央部の各膜厚と、前記酸化層 22 の主表面側における外周部および中央部の各膜厚は、マスクブランク 3 から転写用マスクを作製した後における、転写パターンが形成された薄膜（薄膜パターン）に求められる光学特性（露光光に対する透過率、露光光に与えるべき位相シフト量等）によって決定される。前記薄膜 2 が、求められる光学特性を満たすことを前提条件として、その薄膜 2 に形成される酸化層

22の膜厚の面内分布（前記酸化層22の主表面側における外周部の膜厚 $H_{o,22}$ と、および中央部の膜厚 $H_{c,22}$ の差）と、その薄膜2に酸化層22が形成されることによって変わる光学特性の変化量から、透光性基板1に薄膜2を形成するときの膜厚分布（前記薄膜の主表面側における外周部の膜厚 $H_{o,2}$ と、および中央部の膜厚 $H_{c,2}$ ）を決定する。

[0031] 本発明における転写パターン形成用の薄膜2は、遷移金属Mとケイ素（Si）を含有し、さらに酸素（O）または窒素（N）のうち少なくともいずれかを含有する材料で形成されている。一般に、これらの材料からなる薄膜2の表層に形成される酸化層22は、ケイ素と酸素の含有量が多い層になる傾向が大きい。このような酸化層22は、酸化層22以外の薄膜の部分21に比べて、透過率が高く（材料の消衰係数 k が小さく）、透過する露光光に対して生じさせる位相シフト量が小さくなる（材料の屈折率 n が小さくなる）。しかし、酸化層22は、透過する露光光を多少減衰させ、透過する露光光の位相を多少シフトさせる。薄膜2全体での主表面側における透過率分布と位相シフト量の分布の均一性を高くするには、酸化層22による影響を無視するわけにはいかない。このため、透光性基板1上に、最初に形成する薄膜2の膜厚分布は、後工程でその薄膜2の表層に形成される酸化層22の膜厚分布とその酸化層22が透過率や位相シフト量に与える影響を考慮して、決定する必要がある。よって、単純に、酸化層が形成された後、酸化層を除く薄膜の領域における外周部の膜厚（ $H_{o,21}$ ）と中央部の膜厚（ $H_{c,21}$ ）が同一になるように、薄膜の膜厚分布を選定すればよいというわけではない。なお、酸化層22を除く薄膜2の領域21における中央部の膜厚 $H_{c,21}$ が、当該領域21における外周部の膜厚 $H_{o,21}$ よりも薄くなる構成であると好ましい。

[0032] 前記酸化層22は、自然酸化や転写用マスクの形での使用（露光光の長時間照射）で形成されたものは含まれない。薄膜2の自然酸化や転写用マスクの形で使用していく中で薄膜パターンに形成されてしまう酸化層（以下、自然酸化等による酸化層という）は、表層の酸化が均等に進行する傾向が強い。このため、形成される表層の膜厚の均一性が比較的高く、構成1や構成6

に係る発明のような膜厚分布の酸化層 2 2 にはなり難い。よって、自然酸化等による酸化層だけを問題とする場合においては、薄膜を形成する工程において、主表面内で膜厚分布を変える必要性は低い。自然酸化等による酸化層だけを問題とする場合において、本発明のような薄膜の構成にすると、逆に光学特性の面内ばらつきが大きくなる恐れがある。

[0033] 薄膜 2 において、中央部の厚さ H_{c2} と外周部の厚さ H_{o2} の比率は、前記薄膜 2 の組成や、前記薄膜 2 の透過率、前記薄膜 2 の膜厚等との関係で一概に言えないが、例えば、 $H_{o2}/H_{c2} = 0.94 \sim 0.99$ の範囲が好ましく、 $0.95 \sim 0.98$ の範囲であるとより好ましい。この場合において、酸化層 2 2 の中央部の厚さ H_{c22} と外周部の厚さ H_{o22} の比率は、例えば、 $H_{o22}/H_{c22} = 0.17 \sim 0.88$ の範囲が好ましく、 $0.25 \sim 0.75$ の範囲であるとより好ましい。また、酸化層 2 2 の膜厚は、最も厚い部分（中央部）でも 4 nm 以下であることが好ましく、3 nm 以下であるとより好ましい。

[0034] 前記転写パターン形成用の薄膜 2 は、遷移金属 M とケイ素 (Si) を含有し、さらに酸素 (O) または窒素 (N) のうち少なくともいずれかを含有する材料からなる。遷移金属 M としては、モリブデン (Mo)、タンタル (Ta)、タングステン (W)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、ハフニウム (Hf)、ニッケル (Ni)、バナジウム (V)、ジルコニウム (Zr)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、ニオブ (Nb)、パラジウム (Pd) 等の何れか一つまたは合金、などが挙げられる。前記転写パターン形成用の薄膜 2 は、上記の成分に加え、炭素、水素、不活性ガス（ヘリウム、アルゴン、キセノン等）等を含有する材料からなる場合が含まれる。

[0035] 前記転写パターン形成用の薄膜 2 としては、さらに具体的には、遷移金属シリサイド、遷移金属シリサイド窒化物、遷移金属シリサイド窒化酸化物、遷移金属シリサイド酸化物、などが挙げられる。また、前記薄膜 2 は、単層構造、多層構造を含む。前記薄膜 2 は、反射防止層を含む態様であってもよい。前記薄膜 2 は、組成傾斜膜を含む。

[0036] 前記薄膜 2 は、半透過膜を含む。半透過膜は、単層構造、低透過率層と高透過率層とからなる 2 層構造、多層構造を含む。

また、半透過膜は、高透過率タイプを含む。高透過率タイプは、例えば、通常の透過率 1 ～ 10 % 未満に対し、相対的に高い透過率 10 ～ 30 % を有するものをいう。

前記薄膜 2 は、位相シフトマスクやエンハンサーマスクにおける半透過膜又は、バイナリマスクにおける遮光膜、とすることができる。バイナリマスクの遮光膜においても、EMF バイアスの観点で位相差の低減が要求されており、例えば、位相差の面内分布が厳密に問われる場合においては、本願発明の適用効果がある。

[0037] 本発明において、前記遷移金属は、モリブデンであることが好ましい。前述したように、 MoSiN や MoSiON 等の材料からなる薄膜 2 は、比較的大きな圧縮応力を有する傾向があり、圧縮応力を低減させるためには加熱処理が有効であり、本願課題が特に顕著になるからである。前記転写パターン形成用の薄膜 2 としては、例えば、モリブデンシリサイド (MoSi)、モリブデンシリサイド窒化物 (MoSiN)、モリブデンシリサイド窒化酸化物 (MoSiNO)、モリブデンシリサイド酸化物 (MoSiO)、モリブデンシリサイド窒化炭化物 (MoSiCN)、モリブデンシリサイド酸化炭化物 (MoSiOC)、モリブデンシリサイド酸化窒化炭化物 (MoSiOCN) などが挙げられる。

[0038] 前記酸化層 22 は、構成 6 にも記載されているように、薄膜 2 に対して、酸素を含有する気体中で加熱処理と強制冷却処理を行う加熱冷却処理工程の過程で形成されることが好ましい。加熱処理で加熱した薄膜 2 を強制冷却で急冷することにより、薄膜表層における酸素取り込み量の面内ばらつき度合いを制御しやすくなるためである。

[0039] 本発明において、前記酸化層 22 は、構成 6 に示すような加熱冷却処理工程によって形成されることが好ましい。この加熱冷却処理は、薄膜 2 を有するマスクブランク 3 に対し、酸素を含有する気体中で加熱処理を行い、かつ

自然冷却される前に強制的に冷却する強制冷却処理を行うものである。加熱冷却処理工程によって形成される酸化層 22 は、加熱処理時の加熱温度がより高い方が高い酸化度の被膜となり、マスクブランク製造時の洗浄処理で使用する洗浄液に対する耐性、このマスクブランクから転写用マスクを作製するプロセスで使用する洗浄液に対する耐性、転写用マスクを洗浄するときの洗浄液に対する耐性がそれぞれ高くなる。遷移金属とケイ素を含有する材料からなる薄膜 2 の表層に各種洗浄耐性の高い酸化層 22 を形成するには、少なくとも 300℃ 以上の加熱温度で加熱処理することが必要とされる。また、薄膜 2 への加熱処理は 400℃ 以上の加熱温度が好ましく、より好ましくは 450℃ 以上である。一方、薄膜 2 への加熱処理の加熱温度は、透光性基板 1 への影響を考慮すると、900℃ 以下であることが望ましい。

[0040] このような加熱冷却処理工程を複数枚のマスクブランク 3 に対して同時に行うことを実現するには、前記の構成 7 に示したように、加熱冷却室内に、薄膜 2 が形成された複数枚の透光性基板 1 を、主表面を上下方向とし、かつ基板同士で間隔をおいて縦積みに配置し、加熱冷却室外であり、透光性基板 1 の端面側（外周側）に加熱器と冷却器を配置し、加熱処理と強制冷却処理を行う工程とすることが好ましい。この工程を実現する加熱冷却装置としては、例えば、図 3 に示す縦型炉 100 が挙げられる。この縦型炉 100 は、石英チューブ 10 の内管 10B より内側の空間を加熱冷却室 17 としている。その加熱冷却室 17 内には、石英ボード 16（石英でできた棚）が配置されている。この石英ボード 16 は、薄膜 2 が形成された透光性基板 1（マスクブランク 3）を、対向する主表面同士で互いに間隔をおいて配置することができるよう、基板支持部 16A が設けられている。また、加熱冷却室 17 には、気体流入管 13 と気体流出管 14 が接続されている。加熱冷却処理工程中、酸素を含有する気体（空気等）を気体流入管 13 から流入させ、かつ気体流出管 14 から流出させ、加熱処理室 17 内の気体が常に入れ替わるようになっている。

[0041] 石英チューブ 10 は、外管 10A と内管 10B の 2 重管構造となっている

。外管 10A には、冷媒流入管 11，冷媒流出管 12 が接続されている。この冷媒流入管 11，冷媒流出管 12 で、外管 10A の内壁と内管 10B の外壁に挟まれ空間に冷媒を流入・流出させることで、内管 10B の内部空間である加熱冷却室 17 を強制冷却させることができる。すなわち、石英チューブ 10 と冷媒流入管 11，冷媒流出管 12 と図示しない冷媒供給源によって、冷却器が構成されている。石英ボード 16 に配置されたマスクブランク 3 と冷媒との位置関係により、強制冷却処理はマスクブランク 3 の外周側から行われることになる。外管 10A の外周に加熱器として、ヒーター 15 が設けられている。石英ボード 16 に配置されたマスクブランク 3 とヒーター 15 との位置関係により、加熱処理もマスクブランク 3 の外周側から行われることになる。

[0042] 加熱冷却処理における強制冷却処理は、加熱処理しているマスクブランク 3 の薄膜 2 が自然冷却で酸化層 22 の形成に大きなばらつきが発生する温度に降下する前には少なくとも行われることが望まれる。前記の構成 8 に示したように、加熱冷却処理工程を、加熱器による加熱処理を行った後であり、かつ加熱冷却室 17 内の温度が 300℃以上のときに、冷却器による強制冷却処理を行う工程とすることが望ましい。ここでいう加熱処理を行った後とは、加熱処理の熱源である加熱器を停止した直後に限らず、加熱器を停止する直前に、冷却器による強制冷却を開始する工程も含まれる。前記薄膜 2 に対する加熱処理および強制冷却処理は、薄膜 2 の外周部から中央部に向かって加熱および冷却が進行するような加熱器および冷却器の配置が望ましい。このような加熱器および冷却器の配置とすることにより、加熱処理において、自然酸化に比べて酸素を膜中に取り込む速度が大幅に上昇する温度（約 300℃）に達してから、強制冷却処理において、酸素を膜中に取り込む速度が大幅に低下する温度に薄膜 2 の表面温度が低下するまでの時間が、薄膜 2 の外周部に比べて中央部の方が長くすることができる。これにより、薄膜 2 の表層に形成される酸化層 22 の膜厚が、主表面側において、中央部が外周部に比べて厚くすることができる。

- [0043] 加熱処理中と、少なくとも酸素を膜中に取り込む速度が大幅に低下する温度に薄膜2の表面温度が低下するまでの間の強制冷却処理中は、マスクブランク3の薄膜2の周囲には酸素を含有する気体が存在している必要がある。酸素を含有する気体としては、空気でもよいが、ケミカルフィルタを通したドライエアが好ましい。
- [0044] 前記薄膜形成工程は、構成6に示すような透光性基板1の主表面上に、遷移金属とケイ素を含有するターゲットを用い、酸素または窒素のうち少なくともいずれかを含有するスパッタリングガス中でスパッタリング法によって薄膜2を形成する工程であることが好ましい。加熱冷却処理工程前の薄膜2の主表面側における膜組成の均一性が高いことが望まれるため、枚葉式スパッタ装置で薄膜2を形成することが好ましい。本発明における薄膜2は、主表面側における膜厚分布を制御することは必要であるが、膜厚分布が均一にすることはなく、逆に外周部の膜厚を相対的に薄くする。このため、透光性基板1の薄膜2を形成する側の主表面の直上に対向してターゲット面を配置した構成の枚葉式スパッタ装置を用いることも可能である。
- [0045] 一方、形成された薄膜2の欠陥品質（パーティクルに起因する欠陥の低減）をより高めることを考慮すると、前記薄膜形成工程は、構成9のような、前記透光性基板1を主表面の中心を通る回転軸で回転させ、スパッタリングターゲットのスパッタ面を、前記透光性基板1の主表面と対向し、かつ前記主表面に対して角度を有する位置であり、前記透光性基板1の回転軸と、前記スパッタ面の中心を通り前記透光性基板1の回転軸に対して平行な直線とがずれた位置に配置し、スパッタリング法によって前記薄膜2を形成することが好ましい。より具体的には、前記の特開2002-090978号公報に開示されており、また図2にも示している斜入射スパッタ法式のスパッタ装置を適用することが好ましい。なお、この場合、形成された薄膜2が本発明の膜厚分布になるように、ターゲットー基板間垂直距離（T/S）やオフセット距離を調整することが必要である。前記薄膜形成工程は、透光性基板1を回転させながら行うことが好ましい。透光性基板1を回転させない場合

に比べ、薄膜 2 の膜厚等を均一に成膜するためである。薄膜 2 を形成する方法としては、DC スパッタ法、RF スパッタ法、イオンビームスパッタ法が適用可能である。特に、前記薄膜形成工程は、DC スパッタ法が好ましい。成膜速度が大きく、量産性に優れるためである。

[0046] 本発明において、前記薄膜 2 としては、構成 2 や構成 10 のような、露光光に対して 1% 以上の透過率を有する半透過膜が挙げられる。このような半透過膜としては、例えば、エンハンサーマスク作製の位相差ゼロの半透過膜や、半透過膜のみでは位相シフト効果を生じさせるだけの位相差は得られないが、透光部の基板表面から所定深さだけ掘り込むことで位相シフト効果を生じさせる位相差が得られる位相シフトマスクを作製するための半透過膜が挙げられる。なお、薄膜 2 がこの半透過膜であるにおいて、薄膜 2 の露光光に対する透過率は 30% 以下であると好ましい。

[0047] 本発明において、前記薄膜 2 としては、構成 3 および構成 11 のような、露光光に対して 1% 以上の透過率を有し、かつ、前記薄膜 2 を透過した露光光と前記薄膜 2 の膜厚と同じ距離だけ空気中を通過した露光光との間に位相シフト効果を生じさせる所定の位相差が得られるハーフトーン位相シフト膜が挙げられる。なお、薄膜 2 がハーフトーン位相シフト膜の場合において、薄膜 2 の露光光に対する透過率は 30% 以下であると好ましい。また、薄膜 2 がハーフトーン位相シフト膜の場合において、露光光がその薄膜 2 を透過することで生じる位相差は、160 度～200 度の範囲であると好ましく、170 度～190 度の範囲であるとより好ましい。

[0048] 本発明において、前記薄膜 2 がバイナリマスクの遮光膜の場合、その膜厚は、65 nm 以下であることが好ましく、55 nm 以下であることがさらに好ましい。また、前記薄膜 2 がハーフトーン位相シフトマスクのハーフトーン位相シフト膜の場合、その膜厚は、75 nm 以下であることが好ましく、70 nm 以下であることがさらに好ましい。また、前記薄膜 2 がエンハンサーマスクの半透過膜の場合、その膜厚は、40 nm 以下であることが好ましく、30 nm 以下であることがさらに好ましい。

- [0049] 本発明において、前記薄膜 2 は、構成 4、および構成 1 2 に示すような、前記透過率の面内分布が 0.6% の範囲内であることが好ましい。例えば、透過率の目標値に対して面内各所の透過率が、+0.6% の範囲内である場合、-0.6% の範囲内である場合、透過率の目標値に対して面内各所の透過率の最大値および最小値が $\pm 0.3\%$ の範囲内にある場合、であれば、前記透過率の面内分布は 0.6% の範囲内となる。前記薄膜 2 は、透過率の目標値に対して面内各所の透過率（透過率の最大値および最小値）が $\pm 0.3\%$ の範囲内にあることが、さらに好ましい。
- [0050] 本発明において、前記薄膜 2 は、構成 5 および構成 1 3 に示すような、前記位相差の面内分布が 4 度の範囲内であることが好ましい。例えば、位相差の目標値に対して面内各所の位相差が、+4 度の範囲内である場合、-4 度の範囲内である場合、位相差の目標値に対して面内各所の位相差の最大値および最小値が ± 2 度の範囲内にある場合、であれば、前記位相差の面内分布は 4 度の範囲内となる。前記薄膜 2 は、位相差の目標値に対して面内各所の位相差（位相差の最大値および最小値）が ± 2 度の範囲内にあることが、さらに好ましい。
- [0051] 本発明の転写用マスクは、構成 1 4 に示すように、構成 1 から 5 のいずれかに記載のマスクブランク 3 の前記薄膜 2 に転写パターンが形成されていることを特徴とする。
- [0052] 本発明の転写用マスクの製造方法は、構成 1 5 に示すように、構成 6 から 1 3 のいずれかに記載のマスクブランク製造方法で製造されたマスクブランク 3 の前記薄膜 2 に転写パターンを形成するパターン形成工程を有することを特徴とする。
- [0053] 本発明において、マスクブランク 3 から転写用マスクを作製する際に、マスクブランク 3 の薄膜 2 上に形成されるレジストは、化学増幅型レジストであることが好ましい。高精度の加工に適するためである。また、レジストは電子線描画用のレジストであることが好ましい。高精度の加工に適するためである。

本発明は、電子線描画によりレジストパターンを形成する電子線描画用のマスクブランクに適用する。

[0054] 本発明において、透光性基板 1 は、使用する露光波長に対して透明性を有するものであれば特に制限されない。本発明では、透光性基板 1 として、石英基板、その他各種のガラス基板（例えば、 CaF_2 基板、ソーダライムガラス、無アルカリガラス基板、アルミノシリケートガラス等）を用いることができるが、この中でも石英基板は、 ArF エキシマレーザーの波長領域で透明性が高いので、本発明には特に好適である。

[0055] 本発明において、転写用マスクには、位相シフトマスク、位相シフト効果を使用しないバイナリマスク、が含まれる。転写用マスクには、レチクルが含まれる。位相シフトマスクには、ハーフトーン型（トライトーン型）等の位相シフトマスク、エンハンサーマスクが含まれる。

[0056] 本発明においては、前記半透過膜及びそのパターンの他に、他の薄膜及びそのパターンを形成できる。例えば、前記半透過膜の上又は下に遮光膜を有する形態の場合には、前記半透過膜の材料が遷移金属シリサイドを含むので、遮光膜の材料は、前記半透過膜に対してエッチング選択性を有する（エッチング耐性を有する）クロムや、クロムに酸素、窒素、炭素などの元素を添加したクロム化合物で構成することができる。これにより、光半透過膜パターンの上又は下に遮光膜パターンを形成できる。このクロムを含有する材料としては、クロム単体（ Cr ）の他、クロム（ Cr ）に窒素（ N ）、酸素（ O ）、炭素（ C ）、水素（ H ）、ヘリウム（ He ）などの元素を一以上含有する材料が含まれる。例えば、 Cr 、 CrN 、 CrO 、 CrNO 、 CrNC 、 CrCON などや、これらに加え水素（ H ）、ヘリウム（ He ）をそれぞれ含有する材料が含まれる。

[0057] 本発明において、遷移金属とケイ素を含む薄膜 2 のドライエッチングには、例えば、 SF_6 、 CF_4 、 C_2F_6 、 CHF_3 等の弗素系ガス、これらと He 、 H_2 、 N_2 、 Ar 、 C_2H_4 、 O_2 等の混合ガスを用いることができる。また、クロム系薄膜のドライエッチングには、塩素系ガスと酸素ガスとを含む混合ガ

スからなるドライエッチングガスを用いることができる。ドライエッチングに用いる塩素系ガスとしては、例えば、 Cl_2 、 SiCl_4 、 HCl 、 CCl_4 、 CHCl_3 等が挙げられる。

[0058] 一方、本発明のマスクブランク 3 では、透光性基板 1 上に設けられる転写パターン形成用の薄膜 2 は、遷移金属とケイ素を含有し、さらに酸素または窒素のうち少なくともいずれかを含有する材料で形成される。しかし、ケイ素と窒素からなる材料、またはケイ素と窒素からなる材料に半金属元素、非金属元素および希ガスから選ばれる 1 以上の元素を含有する材料を、本発明のパターン形成用の薄膜 2 を形成する材料に用いた場合においても、本発明のパターン形成用の薄膜 2 の構成を適用することができ、同様の効果を得ることができる。

[0059] 具体的な構成としては、透光性基板 1 の主表面上に、転写パターン形成用の薄膜 2 を備えたマスクブランク 3 であって、前記薄膜 2 は、ケイ素と窒素からなる材料、またはケイ素と窒素からなる材料に半金属元素、非金属元素および希ガスから選ばれる 1 以上の元素を含有する材料からなり、前記薄膜 2 は、その表層に前記表層を除く領域 2 1 の薄膜よりも酸素含有量が多い酸化層 2 2 を有し、前記薄膜 2 は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されており、前記酸化層 2 2 は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されているマスクブランク 3 である。

[0060] ケイ素と窒素からなる材料等を適用した転写パターン形成用の薄膜の場合でも、屈折率と消衰係数が高い元素である遷移金属を含有している本発明の転写パターン形成用の薄膜 2 ほどではないが、加熱冷却処理によって薄膜の表層に形成される酸化層の膜厚分布が均一でないことで、薄膜全体での透過率分布や位相シフト量の分布の均一性が低下することが生じる。よって、ケイ素と窒素からなる材料等を適用した転写パターン形成用の薄膜の場合でも、薄膜 2 と酸化層 2 2 の各厚さを本発明に規定する構成とすることで、薄膜全体での透過率分布や位相シフト量の分布の均一性を高めることができる。

[0061] 同様に、本発明のマスクブランクの製造方法においても、薄膜形成工程を、ケイ素ターゲットまたはケイ素に半金属元素および非金属元素から選ばれる1以上の元素を含有する材料からなるターゲットを用い、窒素系ガスと希ガスを含むスパッタリングガス中でのスパッタリング法によって、薄膜2を形成する工程に代えた場合においても、本発明のマスクブランクの製造方法で得られる効果と同様の効果を得ることができる。

[0062] 具体的な構成としては、透光性基板1の主表面上に、転写パターン形成用の薄膜2を備えたマスクブランク3の製造方法であって、前記透光性基板1の主表面上に、ケイ素ターゲットまたはケイ素に半金属元素および非金属元素から選ばれる1以上の元素を含有する材料からなるターゲットを用い、窒素系ガスと希ガスを含むスパッタリングガス中でスパッタリング法により前記薄膜2を形成する薄膜形成工程と、前記薄膜形成工程で形成した前記薄膜2に対し、酸素を含有する気体中で加熱処理および強制冷却処理を行う加熱冷却処理工程とを有し、前記薄膜形成工程は、前記薄膜2を主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さを厚くなるように形成する工程であり、前記加熱冷却処理工程は、前記薄膜2の表層にその表層を除く領域21の薄膜2よりも酸素含有量が多い酸化層22を形成する工程であり、かつ前記酸化層22を主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚くなるように形成する工程であるマスクブランクの製造方法である。

[0063] 前記薄膜2に含有する半金属元素は、特に限定されない。半金属元素の中でも、ホウ素、ゲルマニウム、アンチモンおよびテルルから選ばれる一以上の元素を含有させるようにすると、スパッタリングターゲットとして用いるケイ素にこれらの半金属元素を含有させることができ、ターゲットの導電性を高めることが期待できるため、好ましい。このマスクブランクの製造方法における薄膜形成工程では、いずれのスパッタリング法も適用できる。ターゲットの導電性が、遷移金属を含有させた薄膜の場合に比べて低いことから、RFスパッタ法やイオンビームスパッタ法を適用するとより好ましい。

[0064] 前記薄膜2には、いずれの非金属元素を含有させてもよい。非金属元素の

中でも、炭素、フッ素および水素から選ばれる一以上の元素を含有させると好ましい。前記薄膜形成工程で使用する窒素系ガスは、窒素を含有するガスであればいずれのガスも適用可能である。酸化層 22 が形成される前の前記薄膜 2 は酸素含有量を低く抑えることが好ましいため、酸素を含有しない窒素系ガスを適用することが好ましく、窒素ガスを適用するとより好ましい。前記薄膜形成工程で使用する希ガスは、いずれの希ガスも適用可能であるが、成膜レートのことを考慮すると、アルゴン、クリプトン、キセノンを適用することが好ましい。また、形成される薄膜 2 の応力を緩和することを考慮すると、原子量の小さいヘリウム、ネオンを適用し、薄膜 2 に積極的に取り込ませることが好ましい。

[0065] なお、遷移金属を含有しない材料で形成されている薄膜を有する前記のマスクブランクやそのマスクブランクの製造方法に関するその他の構成については、本発明のマスクブランク 3 や本発明のマスクブランク 3 の製造方法の場合と同様である。また、遷移金属を含有しない材料で形成されている薄膜を有する前記のマスクブランクを用いて作製される転写用マスクやその転写用マスクの製造方法についても、本発明の転写用マスクや本発明の転写用マスクの製造方法と同様である。

実施例

[0066] 以下、実施例に基づき、本発明をさらに具体的に説明する。

[0067] (実施例 1)

透光性基板 1 として、主表面が約 152 mm × 約 152 mm の四角形であり、厚さが約 6.25 mm の合成石英ガラス基板を用い、その透光性基板 1 上に、モリブデン、シリコン、および窒素からなる半透過膜（薄膜）2 を成膜した。半透過膜 2 の成膜には、図 2 に示す、いわゆる斜入射スパッタ方式かつ枚葉処理方式の DC スパッタリング装置を使用した。具体的には、モリブデン (Mo) とシリコン (Si) との混合ターゲット (Mo : Si = 12 at% : 88 at%) を用い、アルゴン (Ar) と窒素 (N₂) とヘリウム (He) との混合ガス雰囲気（ガス流量比 Ar : N₂ : He = 8 : 72 : 10

0) で、反応性スパッタリング (DCスパッタリング) により、透光性基板 1 上に、モリブデン、シリコン及び窒素からなる MoSiN 膜 (位相シフト膜) 2 を形成した。このとき、形成される半透過膜 2 の平均膜厚が 69 nm であり、かつ中央部の膜厚が外周部の膜厚に比べて $18\text{ \AA}$ 程度厚くなるように、DCスパッタリング装置の成膜条件 (T/S 距離、オフセット距離、スパッタ電圧の諸条件) を設定した。ここで、形成される薄膜 2 の中央部と外周部の境界は、合成石英ガラス基板 1 の中心を基準とした一辺が 132 mm の四角形とした。また、その境界から内側の領域を中央部とし、その境界から外側の領域を外周部とした。なお、ここでは、酸化層 2 2 形成後における位相シフト膜 (マスクブランク 3 が完成したときの位相シフト膜) 2 が、ArF エキシマレーザーの波長 193 nm の露光光に対する透過率が 6% であり、かつ位相シフト量が 177 度になるように成膜条件を設定した。

[0068] 形成された MoSiN 膜 (位相シフト膜) 2 について、薄膜 2 の中央部 (透光性基板の主表面の中心) に対して、位相シフト量測定装置 (レーザーテック社製 MPM193) で ArF エキシマレーザーの波長である波長 193 nm の光に対する透過率と位相シフト量をそれぞれ測定したところ、透過率が 4.52% 、位相シフト量が 182.5 度であった。また、位相シフト膜 2 の中央部の膜厚として、透光性基板 1 の主表面の中心の膜厚を X 線反射率法 (XRR) で測定したところ、 $702\text{ \AA}$ であった。位相シフト膜 2 の外周部の平均膜厚として、境界の四角形における 4 つの角部近傍の各外周部の膜厚を X 線反射率法 (XRR) で測定し、平均値を算出したところ、 $684\text{ \AA}$ であった。なお、X 線反射率法の測定では、リガク社製 GXR300RD を使用した。

[0069] 次に、同様の手順で 5 枚作成した MoSiN 膜 (位相シフト膜) 2 を成膜した透光性基板 1 を、図 3 の縦型炉 100 の石英ボード 16 の各段の基板支持部 16A に間隔をおいて縦積みには載置した。ここで、石英ボード 16 の最上段と最下段の基板支持部 16A には、位相シフト膜 2 が成膜されていない透光性基板 (ダミー基板) を載置した。これは、最上段と最下段は、外乱等

の影響を受けやすく、酸化層 22 の膜厚を制御することが難しいためである。薄膜 2 への加熱処理は、ヒーター（加熱器）15 で加熱し始めてから加熱冷却室 17 内の温度が 450℃に達したときから 1 時間行われた。そして、ヒーター 15 からの加熱を停止した直後から、冷媒流入管 11 から冷媒を注入し始め、加熱冷却室 17 内を常温になるまで強制的に冷却することで、薄膜 2 への強制冷却処理を行った。この加熱処理および強制冷却処理によって、MoSiN 膜（位相シフト膜）の表層に酸化層 22 を形成した。

[0070] 強制冷却処理後の位相シフト膜 2 を備える透光性基板 5 枚に対して、同様に波長 193 nm の光に対する透過率と位相シフト量を測定した。薄膜 2 の中央部（透光性基板の主表面の中心）の測定結果は、透過率が平均 6.16%、位相シフト量が平均 178.1 度であった。また、位相シフト膜の外周部である酸化層 22 の形成前に膜厚を測定した 4 箇所の外周部で、同様に透過率と位相シフト量をそれぞれ測定し、透過率の平均値と位相シフト量の平均値を算出した。その結果、位相シフト膜 2 の外周部における平均透過率が 6.07%、平均位相シフト量が 177.3 度であった。また、5 枚の強制冷却処理後の位相シフト膜 2 を備える透光性基板 1 は、薄膜の中央部、外周部ともに、透過率の測定値が、設計透過率の 6% から ±0.3% の範囲内に収まっていた。同時に、5 枚のマスクブランク 3 は、位相シフト膜 2 の中央部、外周部ともに、位相シフト量の測定値が、設計位相シフト量の 177 度から ±2 度の範囲内に収まっていた。

[0071] さらに、この強制冷却処理後の位相シフト膜 2 を備える透光性基板 1 に対して、X 線反射率法（XRR）を用いて、酸化層 22 の膜厚を測定した。その結果、位相シフト膜 2 の中央部が外周部よりも酸化層 22 の膜厚が厚かった。また、酸化層 22 の外周部と中央部の膜厚の差は、平均で 15 Å であった。

[0072] （比較例 1）

実施例 1 と同様に、透光性基板 1 上に、モリブデン、シリコン、および窒素からなる半透過膜（薄膜）4 を成膜した。ただし、この比較例では、DC

スパッタリング装置で半透過膜を成膜する際、膜厚が主表面側で出来る限り均一になるような成膜条件を適用した。このため、透光性基板 1 上に形成された MoSiN 膜（位相シフト膜）4 は、外周部と中央部の膜厚差が 5 Å 程度と、実施例 1 に比べると大幅に小さかった。同様の手順で比較例 1 の MoSiN 膜（位相シフト膜）4 を成膜した透光性基板 1 を 5 枚作成した。さらに比較例 1 の位相シフト膜 4 を有する透光性基板 5 枚に対して、実施例 1 と同条件で加熱処理および強制冷却処理を行った。この加熱処理および強制冷却処理を行ったことにより、MoSiN 膜（位相シフト膜）4 の表層に酸化層 4 2 が形成されていた。

[0073] 強制冷却処理後の位相シフト膜 4 を備える透光性基板 5 枚に対して、同様に波長 193 nm の光に対する透過率と位相シフト量を測定した。薄膜 4 の中央部（透光性基板 1 の主表面の中心）の測定結果は、透過率が 6.44%、位相シフト量が 174.3 度であった。また、位相シフト膜 4 の外周部である酸化層 4 2 の形成前に膜厚を測定した 4 箇所の外周部で、同様に透過率と位相シフト量をそれぞれ測定し、透過率の平均値と位相シフト量の平均値を算出した。その結果、位相シフト膜 4 の外周部における平均透過率が 5.72%、平均位相シフト量が 180.1 度であった。また、5 枚の強制冷却処理後の位相シフト膜 4 を備える透光性基板 1 は、薄膜 4 の中央部、外周部ともに、透過率の測定値が、設計透過率の 6% から ±0.3% の範囲外となっていた。同時に、5 枚のマスクブランク 5 は、位相シフト膜 4 の中央部、外周部ともに、位相シフト量の測定値が、設計位相シフト量の 177 度から ±2 度の範囲外となっていた。

[0074] （位相シフトマスクの作製）

上記実施例 1 で製造した位相シフトマスクブランク 3 の位相シフト膜 2 上に、クロムを含有する材料からなる遮光膜を成膜し、遮光膜を有する位相シフトマスクブランクを作製した。成膜した遮光膜は、位相シフト膜 2 側から CrCON 膜（膜厚 30 nm）、CrN 膜（膜厚 4 nm）、CrOCN 膜（膜厚 14 nm）が順に積層した構造とした。この MoSiN からなる位相シ

フト膜2とCr系材料からなる遮光膜の積層構造で、ArFエキシマレーザーの波長(193nm)に対する光学濃度は3.1であった。

[0075] この作製した遮光膜を有する位相シフトマスクブランクを用いてハーフトーン型位相シフトマスクを作製した。具体的には、まず、マスクブランクの遮光膜上に、レジスト膜として、電子線描画用化学増幅型ポジレジスト膜(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製 PRL009)を形成した。レジスト膜の形成は、スピナー(回転塗布装置)を用いて、回転塗布した。

[0076] 次に上記マスクブランク上に形成されたレジスト膜に対し、電子線描画装置を用いて位相シフト膜に形成すべき転写パターンの描画を行った後、所定の現像液で現像してレジストパターンを形成した。

続いて、上記レジストパターンをマスクとして、遮光膜のエッチングを行って遮光膜パターンを形成した。ドライエッチングガスとして、 Cl_2 と O_2 の混合ガスを用いた。

次に、上記レジストパターンまたは遮光膜パターンをマスクとして、位相シフト膜のエッチングを行って位相シフトパターンを形成した。ドライエッチングガスとして、 SF_6 とHeの混合ガスを用いた。

[0077] 次に、残存するレジストパターンを除去し、電子線描画用化学増幅型ポジレジスト膜(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製 PRL009)を回転塗布により、新たに形成した。さらに、形成したレジスト膜に対し、電子線描画装置を用いて遮光膜に形成すべき転写パターン(遮光帯等)の描画を行った後、所定の現像液で現像してレジストパターンを形成した。

[0078] 次に、このレジストパターンをマスクとして、遮光膜のエッチングを行って遮光帯等のパターンを形成した。最後に、残存するレジストパターンを除去し、所定の洗浄処理を施して、位相シフトマスクを得た。この位相シフトマスクは、位相シフトパターンの透過率および位相差の面内均一性は高く、高い精度で露光転写を行うことが可能であった。

符号の説明

- [0079] 1 透光性基板
2, 4 薄膜
2 2, 4 2 酸化層
3, 5 マスクブランク
1 0 石英チューブ
1 1 冷媒流入管
1 2 冷媒流出管
1 5 ヒーター（加熱器）
1 6 石英ボード
1 7 加熱冷却室
1 0 0 縦型炉

請求の範囲

- [請求項1] 透光性基板の主表面上に、転写パターン形成用の薄膜を備えたマスクブランクであって、
- 前記薄膜は、遷移金属とケイ素を含有し、さらに酸素または窒素のうち少なくともいずれかを含有する材料からなり、
- 前記薄膜は、その表層に前記表層を除く領域の薄膜よりも酸素含有量が多い酸化層を有し、
- 前記薄膜は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されており、
- 前記酸化層は、主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚く形成されている
- ことを特徴とするマスクブランク。
- [請求項2] 前記薄膜は、露光光に対して1%以上の透過率を有する半透過膜であることを特徴とする請求項1記載のマスクブランク。
- [請求項3] 前記薄膜は、露光光に対して1%以上の透過率を有し、かつ、前記薄膜を透過した露光光と前記薄膜の膜厚と同じ距離だけ空気中を通過した露光光との間に位相差を生じさせるハーフトーン位相シフト膜であることを特徴とする請求項1記載のマスクブランク。
- [請求項4] 前記薄膜は、前記透過率の面内分布が0.6%の範囲内であることを特徴とする請求項2または3に記載のマスクブランク。
- [請求項5] 前記薄膜は、前記位相差の面内分布が4度の範囲内であることを特徴とする請求項3に記載のマスクブランク。
- [請求項6] 透光性基板の主表面上に、転写パターン形成用の薄膜を備えたマスクブランクの製造方法であって、
- 前記透光性基板の主表面上に、遷移金属とケイ素を含有するターゲットを用い、酸素または窒素のうち少なくともいずれかを含有するスパッタリングガス中でスパッタリング法により前記薄膜を形成する薄膜形成工程と、

前記薄膜形成工程で形成した前記薄膜に対し、酸素を含有する気体中で加熱処理および強制冷却処理を行う加熱冷却処理工程とを有し、

前記薄膜形成工程は、前記薄膜を主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さを厚くなるように形成する工程であり、

前記加熱冷却処理工程は、前記薄膜の表層にその表層を除く領域の薄膜よりも酸素含有量が多い酸化層を形成する工程であり、かつ前記酸化層を主表面側における外周部の厚さよりも中央部の厚さが厚くなるように形成する工程であることを特徴とするマスクブランクの製造方法。

[請求項7] 前記加熱冷却処理工程は、加熱冷却室内に、前記薄膜が形成された複数枚の前記透光性基板を、主表面を上下方向とし、かつ基板同士で間隔をおいて縦積みに配置し、加熱冷却室外であり、かつ透光性基板の端面側に配置された加熱器と冷却器によって、加熱処理と強制冷却処理を行う工程であることを特徴とする請求項6記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項8] 前記加熱冷却処理工程は、加熱器による加熱処理を行った後であり、かつ加熱冷却室内の温度が300℃以上のときに、冷却器による強制冷却処理を行う工程であることを特徴とする請求項7記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項9] 前記薄膜形成工程は、前記透光性基板を主表面の中心を通る回転軸で回転させ、スパッタリングターゲットのスパッタ面を、前記透光性基板の主表面と対向し、かつ前記主表面に対して角度を有する位置であり、前記透光性基板の回転軸と、前記スパッタ面の中心を通り前記透光性基板の回転軸に対して平行な直線とがずれた位置に配置し、スパッタリング法によって前記薄膜を形成することを特徴とする請求項6から8のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項10] 前記薄膜は、露光光に対して1%以上の透過率を有する半透過膜であることを特徴とする請求項6から9のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。

シクの製造方法。

[請求項11] 前記薄膜は、露光光に対して1%以上の透過率を有し、かつ、前記薄膜を透過した露光光と前記薄膜の膜厚と同じ距離だけ空気中を通過した露光光との間に位相差を生じさせるハーフトーン位相シフト膜であることを特徴とする請求項6から9のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。

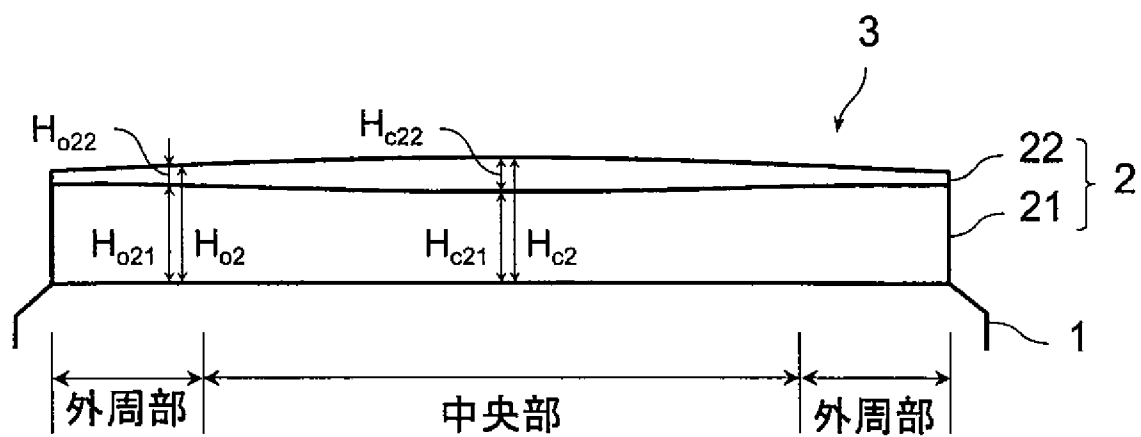
[請求項12] 前記薄膜は、前記透過率の面内分布が0.6%の範囲内であることを特徴とする請求項10または11に記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項13] 前記薄膜は、前記位相差の面内分布が4度の範囲内であることを特徴とする請求項11に記載のマスクブランクの製造方法。

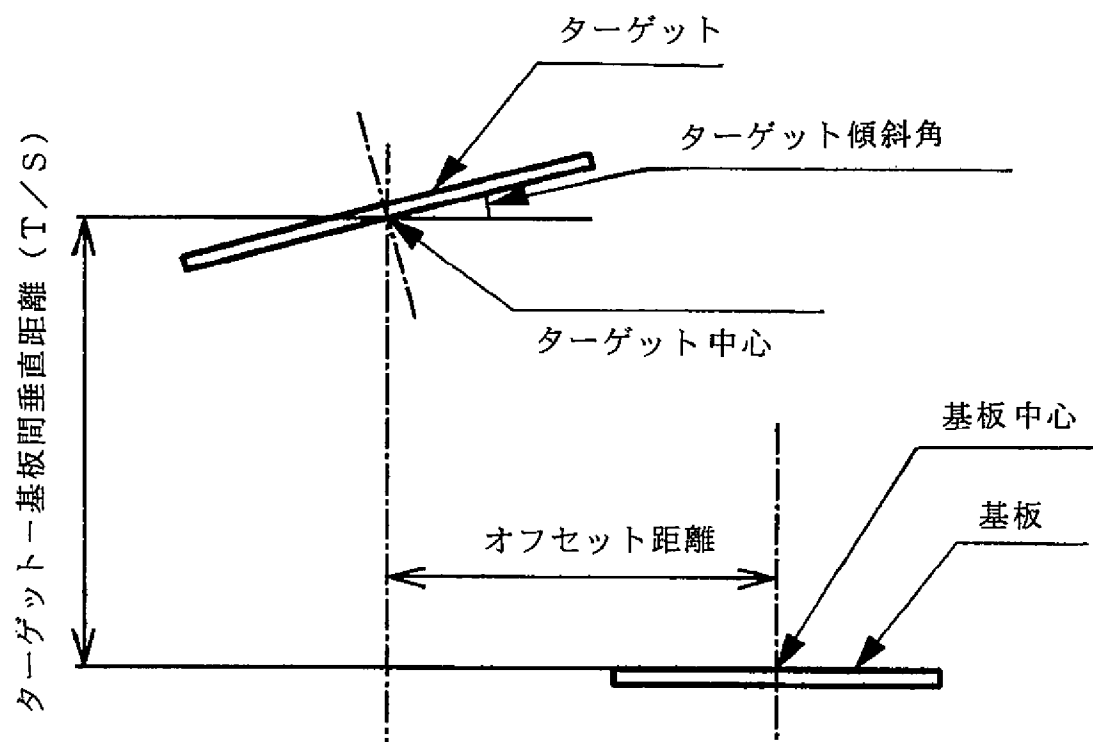
[請求項14] 請求項1から5のいずれかに記載のマスクブランクの前記薄膜に転写パターンが形成されていることを特徴とする転写用マスク。

[請求項15] 請求項6から13のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法で製造されたマスクブランクの前記薄膜に転写パターンを形成するパターン形成工程を有することを特徴とする転写用マスクの製造方法。

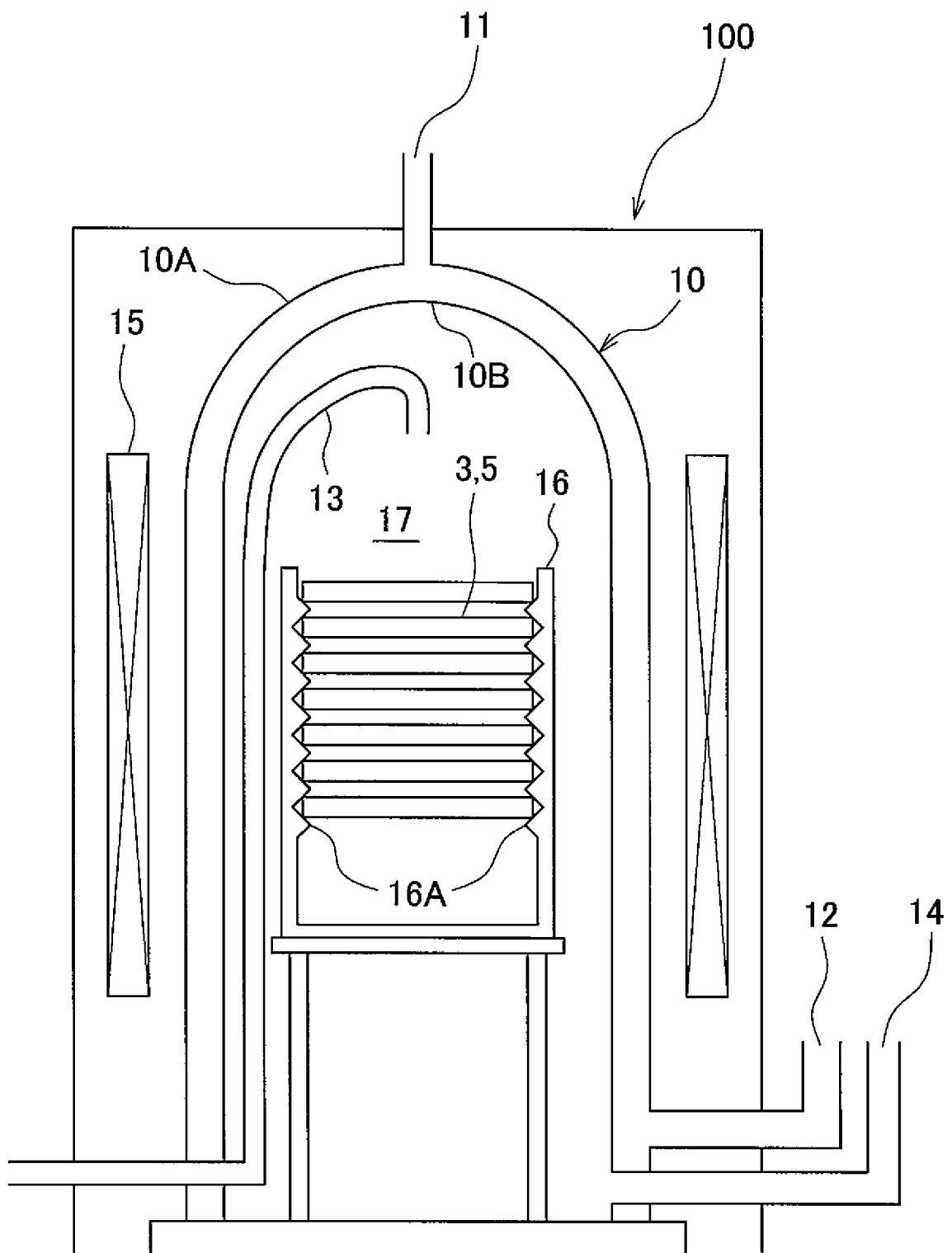
[図1]



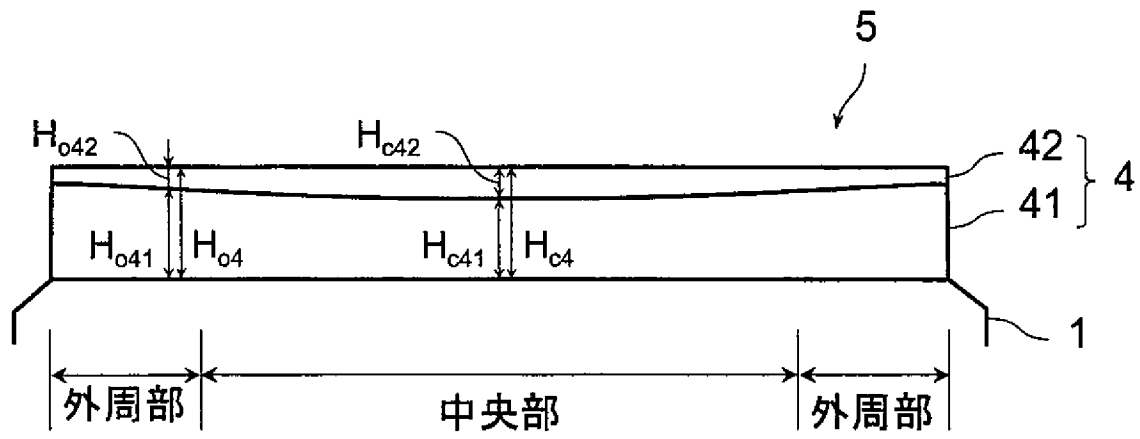
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F1/32(2012.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F1/00-1/86

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-318184 A (Hoya Corp.), 11 November 2004 (11.11.2004), entire text; all drawings & US 2002/0061452 A1 & DE 10144893 A & TW 518450 B	1-15
A	JP 2003-248291 A (Hoya Corp.), 05 September 2003 (05.09.2003), entire text; all drawings & US 2003/0180630 A1 & US 2007/0092808 A1 & US 2010/0040961 A1 & DE 10307545 A	1-15
A	JP 2010-250344 A (Hoya Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-15



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
03 April, 2013 (03.04.13)

Date of mailing of the international search report
16 April, 2013 (16.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F1/32(2012.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F1/00-1/86

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-318184 A（H O Y A株式会社）2004.11.11, 全文、全図 & US 2002/0061452 A1 & DE 10144893 A & TW 518450 B	1-15
A	JP 2003-248291 A（H O Y A株式会社）2003.09.05, 全文、全図 & US 2003/0180630 A1 & US 2007/0092808 A1 & US 2010/0040961 A1 & DE 10307545 A	1-15
A	JP 2010-250344 A（H O Y A株式会社）2010.11.04, 全文、全図（フ ァミリーなし）	1-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

赤尾 隼人

2 M

4 4 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 4