

(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  
2014年5月30日(30.05.2014)



(10) 国際公開番号  
**WO 2014/080840 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*G03F 1/50* (2012.01) *G03F 1/60* (2012.01)  
*C03C 17/34* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080874
- (22) 国際出願日: 2013年11月15日(15.11.2013)
- (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 2012-254157 2012年11月20日(20.11.2012) 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: 宍戸 博明 (SHISHIDO, Hiroaki); 〒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). 小湊 淳志 (KOMINATO, Atsushi); 〒1618525 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP). 野澤 順 (NOZAWA, Osamu); 〒1618525 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP). 菊地 寿治 (KIKUCHI, Toshiharu); 〒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).

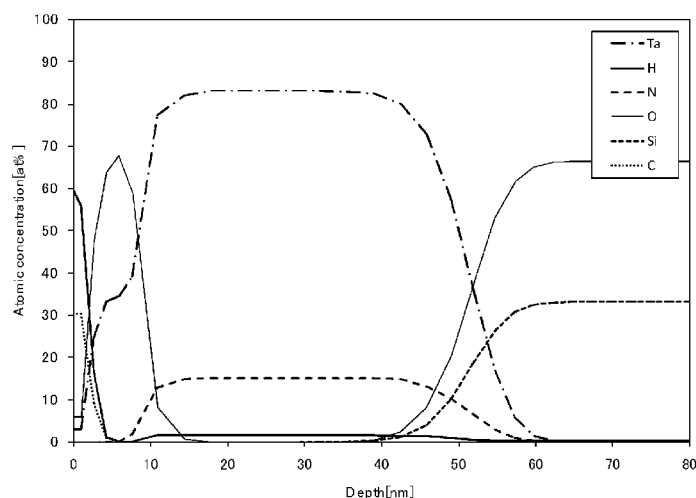
- (74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外 (TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町5-3-1 麹町ビジネスセンター Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: マスクブランク、転写用マスク、マスクブランクの製造方法、転写用マスクの製造方法および半導体デバイスの製造方法

[図4]



(57) Abstract: Provided are: a mask blank which is suppressed in decrease in the flatness; a transfer mask; a method for producing a mask blank; a method for producing a transfer mask; and a method for manufacturing a semiconductor device using this transfer mask. A mask blank which comprises a thin film on a main surface of a glass substrate, and which is characterized in that: the glass substrate has a hydrogen content of less than  $7.4 \times 10^{18}$  molecules/cm<sup>3</sup>; and the thin film is formed in contact with the main surface of the glass substrate, and is formed of a material that contains tantalum but does not substantially contain hydrogen.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/080840 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

平坦度が悪化することを抑制したマスクブランク、転写用マスク、マスクブランクの製造方法、転写用マスクの製造方法、およびこの転写用マスクを用いた半導体デバイスの製造方法を提供する。 ガラス基板の主表面上に薄膜を備えるマスクブランクであって、前記ガラス基板は、水素含有量が  $7.4 \times 10^{18}$  分子数/cm<sup>3</sup>未満であり、前記薄膜は、タンタルを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料からなり、前記ガラス基板の主表面に接して形成されていることを特徴とする。

## 明 細 書

発明の名称：

マスクブランク、転写用マスク、マスクブランクの製造方法、転写用マスクの製造方法および半導体デバイスの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、低応力の薄膜を備えたマスクブランク、転写用マスクおよびこれらの製造方法に関する。特に、薄膜の応力の経時変化を低減させたマスクブランク、転写用マスクおよびこれらの製造方法に関する。また、この転写用マスクを用いた半導体デバイスの製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 一般に、半導体装置の製造工程では、フォトリソグラフィー法を用いて微細パターンの形成が行われている。また、この微細パターンの形成には通常何枚もの転写用マスクと呼ばれている基板が使用される。この転写用マスクは、一般に透光性のガラス基板上に、金属薄膜等からなる微細パターンを設けたものであり、この転写用マスクの製造においてもフォトリソグラフィー法が用いられている。

[0003] フォトリソグラフィー法による転写用マスクの製造には、ガラス基板等の透光性基板上に転写パターン（マスクパターン）を形成するための薄膜（例えば遮光膜など）を有するマスクブランクが用いられる。このマスクブランクを用いた転写用マスクの製造工程は、マスクブランク上に形成されたレジスト膜に対し、所望のパターン描画を施す露光工程と、所望のパターン描画に従って前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する現像工程と、レジストパターンに従って前記薄膜をエッチングするエッチング工程と、残存したレジストパターンを剥離除去する工程と、を含む。上記現像工程では、マスクブランク上に形成されたレジスト膜に対し、所望のパターンを描画する（露光）。次に、そのレジスト膜に現像液を供給して、現像液に可溶性レジスト膜の部位を溶解させる。これにより、レジスト膜にレジストパタ

ーンを形成する。上記エッチング工程では、このレジストパターンをマスクとして、ドライエッチングまたはウェットエッチングによって、薄膜のレジストパターンが形成されていない部位、すなわち、薄膜が露出した部位を溶解させる。これにより、所望のマスクパターンを透光性基板上に形成する。こうして、転写用マスクが出来上がる。

[0004] 半導体装置のパターンを微細化するに当たっては、転写用マスクに形成されるマスクパターンの微細化に加え、フォトリソグラフィーで使用される露光光源波長の短波長化が必要となる。半導体装置製造の際の露光光源としては、近年ではKrFエキシマレーザー（波長248nm）から、ArFエキシマレーザー（波長193nm）へと短波長化が進んでいる。

[0005] 転写用マスクとしては、透光性基板上に、クロム系材料からなる遮光膜パターンを有するバイナリマスクが以前より知られている。

近年では、モリブデンシリサイド化合物を含む材料（MoSi系材料）を遮光膜として用いたArFエキシマレーザー用のバイナリマスクなども出現している（特許文献1）。また、タンタル化合物を含む材料（タンタル系材料）を遮光膜として用いたArFエキシマレーザー用のバイナリマスクなども出現している（特許文献2）。特許文献3には、タンタル、ニオブ、及びバナジウムのうち少なくとも2つを含む金属を用いた遮光膜からなるフォトマスクに対して、酸洗浄や水素プラズマによる洗浄を行った場合、遮光膜が水素脆性化し、遮光膜が変形することがあると記載されている。その解決手段として、遮光膜にパターンを形成後、遮光膜の上面や側面を気密に覆う水素阻止膜を形成することが記載されている。

[0006] 一方、特許文献4では、エキシマレーザー用合成石英ガラス基板およびその製造方法について記載されている。ここでは、合成石英ガラスに対してエキシマレーザー光、特にArFエキシマレーザー光が照射されたときに、ガラス内部のSi-O-Siの結合がレーザー光の強いエネルギーによって開裂し、E'センター（Eプライムセンター）と呼ばれる常磁性欠陥が生成されることで215nmの波長帯で吸収域が生じてしまい、その結果、ArF

エキシマレーザー光に対する透過率の低下を招くことが示されている。また、合成石英ガラス中における水素分子濃度をあるレベル以上にする事で、この常磁性欠陥の発生を低減できることが開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2006-78807号公報

特許文献2：特開2009-230112号公報

特許文献3：特開2010-192503号公報

特許文献4：特開2008-63181号公報

## 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0008] 近年、転写用マスクに対するパターン位置精度の要求レベルが特に厳しくなっている。高いパターン位置精度を実現するための1つの要素として、転写用マスクを作製するための原版となるマスクブランクの平坦度を向上させることがある。マスクブランクの平坦度を向上させるには、まず、ガラス基板の薄膜を形成する側の主表面の平坦度を向上させることが必要である。マスクブランクを製造するためのガラス基板は、特許文献4に記載のようなガラスインゴットを製造し、ガラス基板の形状に切り出すことによって製造される。切り出した直後のガラス基板は、主表面の平坦度が悪く、表面状態も粗面である。このため、ガラス基板に対して、複数段階の研削および研磨を行い、高い平坦度で良好な表面粗さ（鏡面）に仕上げる。また、研磨砥粒を用いた研磨工程後には、フッ酸溶液や珪フッ酸溶液を含む洗浄液による洗浄が行われる。また、薄膜を形成する工程の前に、アルカリ溶液を含む洗浄液による洗浄が行われる場合もある。

[0009] しかし、高い平坦度のマスクブランクを製造するためには、それだけでは不十分である。ガラス基板の主表面に形成された薄膜の膜応力が高いと、基板を变形させてしまい、平坦度が悪化してしまう。このため、パターンを形

成するための薄膜の膜応力を低減するために、成膜時あるいは成膜後に、様々な対策が行われてきている。これまで、このような対策が取られて高い平坦度になるように調整されたマスクブランクは、製造後に多少長い期間（例えば半年程度）保管しても、ケースに密閉収納していれば、平坦度が大きく変化するようなことはないと考えられていた。しかし、パターン形成用の薄膜にタンタルを含有する材料が用いられたマスクブランクの場合、ケースに密閉収納していても、製造から時間が経過するに従い、主表面の平坦度が悪化することが確認された。具体的には、時間の経過とともに、薄膜が形成されている側の主表面の平坦度が、凸形状の傾向が強くなる方向に悪化していた。

[0010] これは、ガラス基板が原因でない場合、薄膜の膜応力が次第に圧縮応力の傾向が強くなっていることを意味する。クロム系材料やモリブデンシリサイド化合物を含む材料を用いた薄膜を有するマスクブランクの場合には、このような顕著な現象は発生していない。このことから、パターン形成用の薄膜にタンタルを含有する材料を用いたマスクブランクで生じているこの現象は、ガラス基板自体が変形しているのではなく、薄膜の圧縮応力が時間の経過とともに大きくなっていくことが原因であると推察される。一方、このような高い圧縮応力を有する薄膜のマスクブランクを用いて転写用マスクを作製した場合、パターンの形成によって膜応力から開放された薄膜の領域でパターンの大きな位置ずれが発生するという問題もある。さらに、マスクブランクを製造してから短期間で転写用マスクを作製した場合においても、作製後に時間の経過とともにパターンの位置ずれが生じるという問題もある。

[0011] 本発明は、このような状況下になされたものであり、その目的とするところは、パターン形成用の薄膜にタンタルを含有する材料を用いたマスクブランクにおいて、薄膜の膜応力が時間の経過とともに圧縮応力の傾向が強くなるという課題を解消し、平坦度が悪化することを抑制したマスクブランクの製造方法、および転写用マスクの製造方法を提供することである。また、この転写用マスクを用いた半導体デバイスの製造方法を提供することを目的と

している。

### 課題を解決するための手段

- [0012] 前記の課題を達成するため、本発明のマスクブランクは、ガラス基板の主表面上に薄膜を備えるマスクブランクであって、ガラス基板は水素含有量が  $7.4 \times 10^{18}$  分子数 /  $\text{cm}^3$  未満であり、薄膜はタンタルを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料からなり、ガラス基板の主表面に接して形成されていることを特徴としている。本発明のマスクブランクは、薄膜の膜応力が時間の経過とともに圧縮応力の傾向が強くなるという課題を解消し、平坦度が悪化することを抑制することができる。
- [0013] 前記のマスクブランクにおいて、前記ガラス基板は、水素含有量が  $2.0 \times 10^{17}$  分子数 /  $\text{cm}^3$  以上であることが好ましい。また、前記ガラス基板は、合成石英ガラスからなることが好ましい。さらに、ArFエキシマレーザーが露光光として適用される転写用マスクの作製に用いられるマスクブランクであるとより好ましい。ガラス基板の水素含有量が  $2.0 \times 10^{17}$  分子数 /  $\text{cm}^3$  よりも少ない場合、特に合成石英ガラス基板の場合、エキシマレーザー、特にArFエキシマレーザーの露光光に対する耐性（耐光性）が低いという問題が生じるためである。
- [0014] 前記の各マスクブランクにおいて、前記薄膜は、タンタルと窒素とを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料からなることが好ましい。タンタルに窒素を含有させることで、タンタルの酸化を抑制することができる。
- [0015] 特に、このマスクブランクにおいて、前記薄膜の表層に、酸素を60原子%以上含有する高酸化層が形成されていることが望ましい。薄膜材料の高酸化物の被膜は結合エネルギーが高いため、マスクブランクを取り囲む気体中の水素が、薄膜の表層から薄膜内へ侵入することを阻止することができる。
- [0016] 前記の各マスクブランクにおいて、前記薄膜は、ガラス基板側から下層と上層とが積層する構造を有し、前記下層は、タンタルと窒素とを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料からなり、前記上層は、タンタルと酸素とを含有する材料からなることが好ましい。このような構成とすることにより

、上層を、薄膜の露光光に対する表面反射率を制御する機能を有する膜（反射防止膜）として機能させることができる。

[0017] 特に、このマスクブランクにおいて、前記上層の表層に、酸素を60原子%以上含有する高酸化層が形成されていることが望ましい。薄膜材料の高酸化物の被膜は結合エネルギーが高いため、薄膜の表層からの水素の薄膜内への侵入を阻止することができる。

[0018] 本発明の転写用マスクは、前記の各マスクブランクの薄膜に転写パターンが形成されていることを特徴としている。本発明のマスクブランクの平坦度は、求められる高い水準で維持されているため、このような特性を有するマスクブランクを用いて製造された転写用マスクも、求められる高い平坦度を有することができる。

[0019] 本発明の半導体デバイスの製造方法は、前記の転写用マスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写することを特徴としている。本発明の転写用マスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写することで、高精度のパターンを有する半導体デバイスを製造することができる。

[0020] 前記の半導体デバイスの製造方法において、前記露光転写は、ArFエキシマレーザーを露光光として適用することが好ましい。ArFエキシマレーザーの露光光をこの転写用マスクに継続的に照射しても、この転写用マスクのガラス基板の透過率が低下することが抑制される。このため、継続的に高精度のパターンを有する半導体デバイスを製造することができる。

[0021] 一方、前記の課題を達成するため、本発明のマスクブランクの製造方法は、水素含有量が $7.4 \times 10^{18}$ 分子数/cm<sup>3</sup>未満であるガラス基板を準備する工程と、前記ガラス基板を成膜室内に設置し、タンタルを含有するターゲットを用い、水素を含有しないスパッタリングガスを成膜室内に導入し、ガラス基板の主表面上にスパッタリング法によって薄膜を形成する工程と、を備えることを特徴としている。本発明のマスクブランクの製造方法は、薄膜の膜応力が時間の経過とともに圧縮応力の傾向が強くなるという課題を解消



し、平坦度が悪化することを抑制することができる。

[0022] 前記のマスクブランクの製造方法において、前記ガラス基板は、水素含有量が  $2.0 \times 10^{17}$  分子数 /  $\text{cm}^3$  以上であることが好ましい。また、前記ガラス基板は、合成石英ガラスからなることが好ましい。さらに、製造されるマスクブランクは、ArFエキシマレーザーが露光光として適用される転写用マスクの作製に用いられるマスクブランクであるとより好ましい。ガラス基板の水素含有量が  $2.0 \times 10^{17}$  分子数 /  $\text{cm}^3$  よりも少ない場合、特に合成石英ガラス基板の場合、エキシマレーザー、特にArFエキシマレーザーの露光光に対する耐性（耐光性）が低いという問題が生じるためである。

[0023] 前記のマスクブランクの製造方法において、前記薄膜を形成する工程は、窒素を含有し、かつ水素を含有しないスパッタリングガスを用いることが好ましい。タンタルに窒素を含有させた薄膜を形成することができ、タンタルの酸化を抑制することができる。

[0024] 前記のマスクブランクの製造方法において、前記薄膜は、ガラス基板側から下層と上層とが積層する構造を有するものであり、前記薄膜を形成する工程は、窒素を含有し、かつ水素を含有しないスパッタリングガスを成膜室内に導入し、ガラス基板の主表面上にスパッタリング法によって前記下層を形成する工程と、酸素を含有し、かつ水素を含有しないスパッタリングガスを成膜室内に導入し、前記下層の表面にスパッタリング法によって前記上層を形成する工程とからなることが好ましい。このような構成とすることにより、上層を、薄膜の露光光に対する表面反射率を制御する機能を有する膜（反射防止膜）として機能させることができる。

[0025] 本発明の転写用マスクの製造方法は、前記の各マスクブランクを用い、前記マスクブランクの薄膜に転写パターンを形成することを特徴としている。本発明のマスクブランクの平坦度は、求められる高い水準で維持されているため、このような特性を有するマスクブランクを用いて製造された転写用マスクも、求められる高い平坦度を有することができる。

[0026] 本発明の半導体デバイスの製造方法は、前記の転写用マスクの製造方法で

製造された転写用マスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写することを特徴としている。本発明の転写用マスクの製造方法で製造された転写用マスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写することで、高精度のパターンを有する半導体デバイスを製造することができる。

[0027] 前記の半導体デバイスの製造方法において、前記露光転写は、A r Fエキシマレーザーを露光光として適用することが好ましい。A r Fエキシマレーザーの露光光をこの転写用マスクに継続的に照射しても、この転写用マスクのガラス基板の透過率が低下することが抑制される。このため、継続的に高精度のパターンを有する半導体デバイスを製造することができる。

### 発明の効果

[0028] 本発明のマスクブランクおよびマスクブランクの製造方法によれば、パターン形成用の薄膜にタンタルを含有する材料が用いられたマスクブランクにおいても、薄膜の膜応力が時間の経過とともに圧縮応力の傾向が強くなることはない。これにより、マスクブランクを製造後、時間の経過とともにマスクブランクの平坦度が悪化していくことを抑制することができる。また、本発明のマスクブランクおよび本発明のマスクブランクの製造方法によって製造されるマスクブランクは、パターン形成用の薄膜の膜応力が時間の経過とともに増大することを抑制できているため、薄膜の膜応力は製造時のレベルを維持できる。これにより、膜応力の高い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場合に生じるような、パターンの大きな位置ずれを抑制できる。さらに、本発明のマスクブランクおよび本発明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から転写用マスクを作製した場合には、作製後に時間の経過とともにパターンの位置ずれが生じることも抑制できる。さらに、薄膜の膜応力による主表面の平坦度の悪化が抑制され、かつ薄膜に形成されたパターンの位置ずれも抑制された転写用マスクを用いて、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを転写できる。これより、半導体基板上に微細でかつ高精度の回路パターンを有する半導体デバイスを製造

することができる。

### 図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明の実施の形態にかかるマスクブランクの構成を示す断面図である。

[図2]本発明の実施の形態にかかる転写用マスクの構成を示す断面図である。

[図3]本発明の実施の形態にかかるマスクブランクから転写用マスクを製造するまでの過程を示す断面図である。

[図4]実施例におけるマスクブランクのH F S / R B S 分析による結果を示す図である。

[図5]比較例におけるマスクブランクのH F S / R B S 分析による結果を示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0030] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

本発明者は、ガラス基板に成膜されたタンタルを含有する薄膜の圧縮応力が、時間の経過とともに増大する原因について鋭意研究を行った。まず、成膜後のマスクブランクの保管方法に原因がないかを確認するため、種々の保管ケースや保管方法について検証した。しかし、いずれの場合も、マスクブランクの主表面の平坦度が悪化しており、圧縮応力の増大と保管方法との間に明確な相関性はなかった。次に、主表面の平坦度が凸形状の方向に悪化したマスクブランクに対して、ホットプレートを用いて加熱処理を行ってみた。加熱処理の条件は、200℃で5分程度とした。この加熱処理を行うと、一時的には主表面の凸形状が多少良好な方向に変化した。しかし、加熱処理後、時間が経過するとマスクブランクの主表面の平坦度が再び悪化し、根本的な解決には至らないことがわかった。

[0031] 次に、本発明者は、タンタルを含有する材料が、水素を取り込みやすい特性を有することが関係している可能性を検討した。すなわち、タンタルを含有する薄膜中に、時間の経過とともに徐々に水素が取り込まれ、圧縮応力が増大するという仮説を立てた。ただ、この時間経過で圧縮応力が増大する現

象が生じたマスクブランクの、タンタルを含有する薄膜は、基板の主表面側に、タンタルと窒素とを含有する材料からなる下層と、下層の上に形成された、タンタルと酸素とを含有する材料からなる上層とが積層された構造を有していた。タンタルと酸素とを含有する材料からなる上層は、外気からの水素の侵入を抑制する効果がある。このため、外気中の水素は、タンタルを含有する薄膜に侵入しにくいとされていた。

[0032] タンタルを含有する薄膜中に、成膜終了からの時間の経過とともに水素が取り込まれているのかどうかを確認するため、以下の検証を行った。具体的には、タンタルを含有する材料からなる薄膜を備える次の２種類のマスクブランクについて、膜組成の分析を行った。１つ目のマスクブランクは、成膜してからケースに収納して２週間程度経過しており、日数がさほど経過しておらず、薄膜の平坦度があまり悪化していないマスクブランクである。２つ目のマスクブランクは、成膜してからケースに収納して４カ月が経過しており、薄膜の圧縮応力が増大しており、平坦度が悪化（基板主表面の中心を基準とした一辺が１４２mmの正方形の内側領域におけるＴＩＲでの平坦度において、平坦度の変化量が３００nm程度）したマスクブランクである。膜組成の分析には、ＨＦＳ／ＲＢＳ分析（水素前方散乱分析／ラザフォード後方散乱分析）を用いた。その結果、成膜してから２週間程度の薄膜は、水素含有量が検出下限値以下であったのに対し、成膜してから４カ月経過した薄膜は、水素含有量が６at％程度であることが判明した。

[0033] これらの結果から、成膜後のタンタルを含有する薄膜に水素が取り込まれていくことで、膜応力が変化していることが確認された。次に、本発明者は、水素の発生源としてガラス基板を疑った。露光光にエキシマレーザー、特にＡｒＦエキシマレーザーが適用される転写用マスクの場合、エキシマレーザー光の強いエネルギーの照射を受けることによって、基板を構成するガラス材料内部のＳｉ－Ｏ－Ｓｉの結合が開裂しやすい。このような開裂は、ガラス内部に２１５nmの波長帯で吸収域となる。その結果、転写用マスクのガラス基板におけるＡｒＦエキシマレーザー光に対する透過率が低下する現

象が発生してしまう。このため、従来、露光光にエキシマレーザー、特に ArF エキシマレーザーが適用される転写用マスクに用いられるガラス基板は、材料中の水素分子濃度を高めたガラス材料で形成されることが一般的である。

[0034] この膜応力が変化したタンタルを含有する薄膜を備えるマスクブランクで使用したものと同一ガラス材料で形成されたガラス基板に対し、レーザーラマン散乱分光法によって水素含有量の測定を行ったところ、 $7.4 \times 10^{18}$  分子数 /  $\text{cm}^3$  であった。また、水素含有量の異なる種々のガラス材料で形成された各ガラス基板に対し、同様の手順でタンタルを含有する薄膜を成膜してマスクブランクをそれぞれ製造した。各マスクブランクの薄膜表面の平坦度をそれぞれ測定し、各マスクブランクをケースに密閉収納して4カ月保管した。その後、各マスクブランクをケースから取り出して、薄膜表面の平坦度をそれぞれ測定した。そして、各マスクブランクのケース保管前後の薄膜表面の平坦度変化量と、各ガラス基板の水素含有量との相関性を検証した。その結果、水素含有量が少なくとも  $7.4 \times 10^{18}$  分子数 /  $\text{cm}^3$  未満であるガラス材料を、マスクブランクのガラス基板に適用する必要があるということが判明した。

[0035] 本発明は以上のことを考慮してなされたものである。すなわち、本発明のマスクブランクは、ガラス基板の主表面上に薄膜を備えるマスクブランクであって、ガラス基板は水素含有量が  $7.4 \times 10^{18}$  分子数 /  $\text{cm}^3$  未満であり、薄膜はタンタルを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料からなり、ガラス基板の主表面に接して形成されていることを特徴としている。また、ガラス基板の水素含有量が  $4.0 \times 10^{18}$  分子数 /  $\text{cm}^3$  以下であると好ましく、 $2.0 \times 10^{18}$  分子数 /  $\text{cm}^3$  以下であるとより好ましく、 $8.0 \times 10^{17}$  分子数 /  $\text{cm}^3$  以下であるとさらに好ましい。

[0036] 一方、前記のとおり、特に、露光光に ArF エキシマレーザーが適用される転写用マスクのガラス基板の場合、ガラス材料中に水素を含有させないと、転写用マスクを使用（ArF エキシマレーザーの露光光が照射される）し

たときに、ガラス基板のA r Fエキシマレーザー光に対する透過率が低下する現象が発生することは避けがたい。ガラス基板中の水素含有量と、A r Fエキシマレーザーに対する照射耐性との関係について検証した結果、水素含有量が少なくとも $2.0 \times 10^{17}$ 分子数/cm<sup>3</sup>以上であるガラス材料をマスクブランクのガラス基板に適用する必要があるということが判明した。すなわち、本発明のマスクブランクにおけるガラス基板は、水素含有量が $2.0 \times 10^{17}$ 分子数/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴としている。また、ガラス基板の水素含有量が $3.0 \times 10^{17}$ 分子数/cm<sup>3</sup>以上であると好ましく、 $5.0 \times 10^{17}$ 分子数/cm<sup>3</sup>以上であるとより好ましい。

[0037] ガラス基板がA r Fエキシマレーザー光の照射を受けると、ガラス材料内部に存在する構造欠陥が励起されてE´センターや非架橋酸素欠陥（N B O H C）が発生しやすくなる。E´センターやN B O H Cは、A r Fエキシマレーザー光を吸収する特性を有している。これが、ガラス基板の透過率低下の要因となっている。ガラス材料中の水素には、E´センターや非架橋酸素欠陥（N B O H C）を修復する機能がある。本発明のマスクブランクでは、ガラス基板の水素含有量を少なくする。ガラス材料中の水素含有量を少なくすると、このE´センターやN B O H Cを修復する機能が低下する。ガラス材料中のO H基には、ガラス材料内部の構造欠陥を抑制する機能がある。反面、ガラス材料中のO H基は、A r Fエキシマレーザー光の照射を受けることによって、N B O H Cの誘発を促す要因ともなる。これらのことから、本発明のマスクブランクに用いられるガラス基板におけるO H基の含有量は、600 p p m以下とすることが好ましく、500 p p m以下であるとより好ましい。

[0038] 前記のマスクブランクにおけるガラス基板の材料としては、合成石英ガラスのほか、石英ガラス、アルミノシリケートガラス、ソーダライムガラス、低熱膨張ガラス（S i O<sub>2</sub>-T i O<sub>2</sub>ガラス等）などが挙げられる。特に、合成石英ガラスは、A r Fエキシマレーザー光（波長193 n m）に対する透過率が高いため、合成石英ガラスをガラス基板の材料として用いることが好

ましい。

[0039] 本発明のマスクブランクおよび転写用マスクに適用される露光光については、A r Fエキシマレーザー光、K r Fエキシマレーザー光、i線光等、特に制約はない。A r Fエキシマレーザーを露光光に適用するマスクブランクや転写用マスクは、主表面の平坦度や、薄膜に形成される転写パターンの位置精度などの要求レベルが非常に高い。また、前記のとおり、特にA r Fエキシマレーザーを露光光に適用する転写用マスクおよびその転写用マスクを作製するためのマスクブランクは、ガラス基板がA r Fエキシマレーザーに対して耐性が高いことが望まれる。このため、本発明は、A r Fエキシマレーザーを露光光に適用するマスクブランクや転写用マスクに効果的に適用できる。

[0040] 本発明のマスクブランクおよび転写用マスクに用いられるガラス基板は、主表面の中心を基準とした一辺が142mmの正方形の内部領域（以下、142mm四方の内側領域という。）での平坦度が0.5μm以下であり、かつ一辺が1μmの正方形の内部領域における表面粗さがRq（以下、単に表面粗さRqという。）で0.2nm以下であることが望ましい。また、ガラス基板における主表面の中心を基準とした一辺が132mmの正方形の内部領域（以下、132mm四方の内側領域という。）での平坦度は、0.3μm以下であることがさらに望ましい。ガラスインゴットから切り出した状態のガラス基板では、このような高い平坦度および表面粗さの条件を満たすことはできない。高い平坦度および表面粗さの条件を満たすために、少なくともガラス基板の主表面に対して鏡面研磨を行うことは必須となる。この鏡面研磨は、コロイダルシリカの研磨砥粒を含有する研磨液を用いて、ガラス基板の両主表面を同時に研磨する両面研磨で行うことが好ましい。また、切り出した状態のガラス基板に対し、研削工程および研磨工程を複数段階行うことによって、求められる平坦度および表面粗さの条件を満たす主表面に仕上げるのが望ましい。この場合、少なくとも研磨工程の最終段階では、コロイダルシリカの研磨砥粒を含有する研磨液を用いる。

[0041] タンタルを含有する材料は、水素を取り込みやすい性質を有する。タンタルを含有する材料は、水素を取り込むと脆性化する特性を有するため、薄膜を成膜した直後の状態でも、薄膜中の水素の含有量を抑制することが望まれる。このため、本発明では、ガラス基板の主表面上に形成する薄膜には、タンタルを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料を選定している。「水素を実質的に含有しない」とは、薄膜中の水素含有量が少なくとも5 at %以下であることをいう。薄膜中の水素含有量の範囲は、3 at %以下であることが好ましく、検出下限値以下であることがより好ましい。

[0042] また、同様の理由で、本発明のマスクブランクの製造方法では、水素含有量が $7.4 \times 10^{18}$ 分子数/cm<sup>3</sup>未満であるガラス基板を準備する工程と、前記ガラス基板を成膜室内に設置し、タンタルを含有するターゲットを用い、水素を含有しないスパッタリングガスを成膜室内に導入し、ガラス基板の主表面上にスパッタリング法によって薄膜を形成する工程とを備えている。

[0043] 前記ガラス基板上に設けられる薄膜を形成する「タンタルを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料」としては、例えば、タンタル金属、並びにタンタルに、窒素、酸素、ホウ素および炭素から選ばれる一以上の元素を含有し、水素を実質的に含有しない材料などが挙げられる。例えば、「タンタルを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料」としては、Ta、Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>、TaON、TaBN、TaBON、TaCN、TaCON、TaBCNおよびTaBOCNなどが挙げられる。前記材料については、本発明の効果が得られる範囲で、タンタル以外の金属を含有させてもよい。

[0044] なお、タンタル以外にも水素を取り込みやすい性質を有する金属があるが、前記薄膜の材料中のタンタルを他の水素を取り込みやすい性質を有する金属に置換した場合も、本発明と同様の効果が得られる。他の水素を取り込みやすい性質を有する金属としては、ニオブ、バナジウム、チタン、マグネシウム、ランタン、ジルコニウム、スカンジウム、イットリウム、リチウムおよびプラセオジムなどが挙げられる。また、タンタルと、前記の水素を取り込みやすい性質を有する金属群から選ばれる1又は2以上の金属とからなる



合金、および、この合金の、窒素、酸素、ホウ素および炭素から選ばれる一以上の元素を含有する化合物についても同様の効果が得られる。

[0045] 前記マスクブランクの薄膜は、タンタルと窒素とを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料で形成されることが好ましい。タンタルは自然酸化し易い材料である。タンタルは、酸化が進むと露光光に対する遮光性能（光学濃度）が低下する。また、薄膜パターンを形成する観点において、タンタルの酸化が進んでいない状態の材料は、フッ素を含有するエッチングガス（フッ素系エッチングガス）および塩素を含有しかつ酸素を含有しないエッチングガス（酸素非含有の塩素系エッチングガス）のいずれによっても、ドライエッチングが可能であるといえる。しかし、酸化が進んだタンタルは、薄膜パターンを形成する観点において、酸素非含有の塩素系エッチングガスではドライエッチングが困難な材料であり、フッ素系エッチングガスのみによってドライエッチングが可能な材料といえる。タンタルに窒素を含有させることで、タンタルの酸化を抑制することができる。また、タンタルを含有する材料からなる薄膜がガラス基板の主表面に接して形成されている場合、タンタルに窒素を含有させることで、露光光に対する裏面反射率を低減させつつ、酸素を含有させる場合に比べて光学濃度の低下を抑制できるため、好ましい。薄膜中の窒素含有量は、光学濃度の観点から30at%以下であることが好ましく、25at%以下であることがより好ましく、20at%以下であることがさらに好ましい。また、薄膜中の窒素含有量は、裏面反射率を40%未満とする必要がある場合には、7at%以上であることが望まれる。

[0046] また、前記マスクブランクの薄膜は、その表層（基板主表面とは反対側の薄膜の表層）に、酸素を60原子%以上含有する高酸化層が形成されていることが好ましい。前記のとおり、水素は基板から薄膜内部に入り込むだけでなく、マスクブランクを取り囲む気体中からも薄膜内部に入り込む。薄膜材料の高酸化物の被膜は、結合エネルギーが高く、水素の薄膜内への侵入を阻止する特性を有する。また、タンタルを含有する材料の高酸化層（タンタル高酸化層）は、優れた耐薬品性、耐温水性およびArF露光光に対する耐光

性も兼ね備える。

[0047] マスクブランクや転写用マスクにおける薄膜は、結晶構造が微結晶、好ましくは非晶質であることが望まれる。このため、薄膜内の結晶構造が単一構造にはなりにくく、複数の結晶構造が混在した状態になりやすい。すなわち、タンタル高酸化層の場合、 $TaO$ 結合、 $Ta_2O_3$ 結合、 $TaO_2$ 結合および $Ta_2O_5$ 結合が混在する状態になりやすい。薄膜の表層中の $Ta_2O_5$ 結合の存在比率が高くなるにつれて、水素侵入を阻止する特性、耐薬品性、耐温水性およびARF耐光性がともに高くなる。一方、薄膜の表層中の $TaO$ 結合の存在比率が高くなるにつれて、これらの特性が低下する傾向がある。

[0048] タンタル高酸化層において、層中の酸素含有量が60at%以上66.7at%未満であると、層中のタンタルと酸素との結合状態は $Ta_2O_3$ 結合が主体になる傾向が高くなると考えられる。この層中の酸素含有量の場合、一番不安定な結合である $TaO$ 結合は、層中の酸素含有量が60at%未満の場合に比べて非常に少なくなると考えられる。タンタル高酸化層において、層中の酸素含有量が66.7at%以上であると、層中のタンタルと酸素との結合状態は $TaO_2$ 結合が主体になる傾向が高くなると考えられる。この層中の酸素含有量の場合、一番不安定な結合である $TaO$ 結合およびその次に不安定な結合である $Ta_2O_3$ の結合は、ともに非常に少なくなると考えられる。

[0049] タンタル高酸化層が、層中の酸素含有量が68at%以上であると、 $TaO_2$ 結合が主体になるだけでなく、 $Ta_2O_5$ の結合状態の比率も高くなると考えられる。このような酸素含有量になると、「 $Ta_2O_3$ 」や「 $TaO_2$ 」の結合状態は稀に存在する程度となり、「 $TaO$ 」の結合状態は存在し得なくなってくる。タンタル高酸化層の層中の酸素含有量が71.4at%であると、実質的に $Ta_2O_5$ の結合状態だけで形成されていると考えられる。タンタル高酸化層の層中の酸素含有量が60at%以上であると、最も安定した結合状態である「 $Ta_2O_5$ 」だけでなく、「 $Ta_2O_3$ 」や「 $TaO_2$ 」の結合状態も含まれることになる。また、層中の酸素含有量が60at%以上である

ことによって、少なくとも一番不安定な結合である  $TaO$  結合が、水素侵入を阻止する特性、耐薬性、 $ArF$  耐光性を低下させるような影響を与えない程度の非常に少ない量になる。したがって、層中の酸素含有量の下限値は、 $60\text{ at } \%$  であると考えられる。

[0050] タンタル高酸化層の  $Ta_2O_5$  結合の存在比率は、高酸化層を除く薄膜における  $Ta_2O_5$  結合の存在比率よりも高いことが望ましい。 $Ta_2O_5$  結合は、非常に高い安定性を有する結合状態であり、高酸化層中の  $Ta_2O_5$  結合の存在比率を多くすることで、水素侵入を阻止する特性や、耐薬性、耐温水性などのマスク洗浄耐性や  $ArF$  耐光性が大幅に高まる。特に、タンタル高酸化層は、 $Ta_2O_5$  の結合状態だけで形成されていることが最も好ましい。なお、タンタル高酸化層の窒素およびその他の元素の含有量は、水素侵入を阻止する特性等の作用効果に影響のない範囲であることが好ましく、実質的に含まれないことが好ましい。

[0051] 前記タンタル高酸化層の厚さは、 $1.5\text{ nm}$  以上  $4\text{ nm}$  以下であることが好ましい。 $1.5\text{ nm}$  未満では薄すぎて水素侵入を阻止する効果が期待できず、 $4\text{ nm}$  を超えると表面反射率に与える影響が大きくなり、所定の表面反射率（露光光に対する反射率や各波長の光に対する反射率スペクトル）を得るための制御が難しくなる。また、タンタル高酸化層は、 $ArF$  露光光に対する光学濃度が非常に低いことから、表面反射防止層で確保できる光学濃度が低下し、薄膜の膜厚を小さくする観点からはマイナスに働いてしまう。なお、薄膜全体の光学濃度確保の観点と、水素侵入を阻止する特性、耐薬性および  $ArF$  耐光性の向上の観点との双方のバランスを考慮すると、高酸化層の厚さは  $1.5\text{ nm}$  以上  $3\text{ nm}$  以下とするのがより望ましい。

[0052] 前記のタンタル高酸化層は、薄膜が成膜された後のマスクブランクに対して、温水処理、オゾン含有水処理、酸素を含有する気体中での加熱処理、酸素を含有する気体中での紫外線照射処理および／または  $O_2$  プラズマ処理等を行うことによって形成することができる。なお、高酸化層は、薄膜を形成する金属の高酸化膜に限定されない。水素侵入を阻止する特性があればどの金

属の高酸化膜であってもよく、薄膜の表面にその高酸化膜を積層した構成でもよい。また、薄膜への水素の侵入を阻止する特性を有する材料であれば、高酸化物でなくてもよく、薄膜の表面にその材料膜を積層した構成とすることもできる。

[0053] 前記マスクブランクの薄膜は、ガラス基板側から下層と上層とが積層する構造を有する。前記下層は、タンタルと窒素とを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料からなり、前記上層は、タンタルと酸素とを含有する材料からなることが好ましい。このような構成とすることにより、上層を、薄膜の露光光に対する表面反射率を制御する機能を有する膜（反射防止膜）として機能させることができる。

[0054] さらに、上層の表層（下層側とは反対側の表層）に、酸素を60at%以上含有する高酸化層を形成することが望ましい。高酸化層や、タンタルを含有する材料の高酸化層などの態様や作用効果については、前記と同様である。表面反射率特性（ARF露光光に対する反射率や各波長の光に対する反射率スペクトル）の制御し易さを考慮すると、表層部分を除いた上層中の酸素含有量は、60at%未満であることが好ましい。

[0055] 上層は、タンタルに酸素を含有する材料で形成される。薄膜パターンを形成する観点において、上層（タンタルに酸素を含有する材料）のドライエッチングは、酸素非含有の塩素系エッチングガスでは困難であり、フッ素系エッチングガスによってのみドライエッチングが可能である。これに対して下層は、タンタルと窒素とを含有する材料で形成される。薄膜パターンを形成する観点において、下層（タンタルと窒素とを含有する材料）のドライエッチングは、フッ素系エッチングガスおよび酸素非含有の塩素系エッチングガスのいずれでも可能である。このため、レジストパターン（転写パターンが形成されたレジスト膜）をマスクとし、薄膜をドライエッチングしてパターンを形成するとき、上層に対してフッ素系エッチングガスによるドライエッチングを行ってパターンを形成し、上層のパターンをマスクとして、下層に酸素非含有の塩素系エッチングガスによるドライエッチングを行ってパター

ンを形成するプロセスを使用することができる。このようなエッチングプロセスが適用できることによって、レジスト膜の薄膜化を図ることができる。

[0056] 酸素非含有の塩素系エッチングガスによる上層のドライエッチングをより困難にするためには、上層中の、結合エネルギーの比較的高いタンタルと酸素との結合の存在量を多くするとよい。上層のドライエッチングをより困難にするためには、上層のタンタル含有量（原子数）に対する酸素含有量（原子数）の比率が1以上であることが好ましい。上層がタンタルおよび酸素だけで形成されている場合、上層中の酸素含有量は、50at%以上であることが好ましい。

[0057] 前記薄膜の下層を形成する材料については、上記で列挙したタンタルを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料と同様である。また、上層を形成する材料については、タンタルと酸素とを含有し、さらに窒素、ホウ素および炭素などを含有する材料が好ましい。上層を形成する材料として、例えば、 $TaO$ 、 $TaON$ 、 $TaBO$ 、 $TaBON$ 、 $TaCO$ 、 $TaCON$ 、 $TaBCO$ および $TaBOCN$ などが挙げられる。

[0058] 前記マスクブランクの薄膜は、上記の積層構造だけに限定されるものではない。3層の積層構造としてもよく、単層の組成傾斜膜としてもよく、上層と下層との間で組成傾斜した膜構成としてもよい。前記マスクブランクの薄膜は、転写用マスクを作製したときに遮光パターンとして機能する遮光膜として用いられることが望ましいが、これに限定されるわけではない。前記マスクブランクの薄膜は、エッチングストッパー膜やエッチングマスク膜（ハードマスク膜）としても適用可能であり、前記の薄膜に求められている制約の範囲内であれば、ハーフトーン位相シフト膜や光半透過膜にも適用可能である。また、前記のマスクブランクは、薄膜の圧縮応力の経時変化を抑制できているため、薄膜に形成されるパターンに高い位置精度が求められるダブルパターンニング技術（狭義のダブルパターンニング技術（DP技術）、ダブル露光技術（DE技術）等）が適用される転写用マスクセットを作製する場合、特に好適である。

[0059] また、本発明のマスクブランクの製造方法では、薄膜は、ガラス基板側から下層と上層とが積層する構造を有するものであり、薄膜を形成する工程は、窒素を含有し、かつ水素を含有しないスパッタリングガスを成膜室内に導入し、ガラス基板の主表面上にスパッタリング法によって前記下層を形成する工程と、酸素を含有し、かつ水素を含有しないスパッタリングガスを成膜室内に導入し、前記下層の表面にスパッタリング法によって上層を形成する工程とを備えることを特徴としている。このようなマスクブランクの製造方法を用いることにより、上層および下層ともに水素を実質的に含有しない薄膜を形成することができる。

[0060] 本発明の転写用マスクは、前記マスクブランクの薄膜に転写パターンが形成されたものであることが好ましい。また、本発明の製造方法により製造される転写用マスクは、前記の製造方法で製造されたマスクブランクを用い、前記マスクブランクの薄膜に転写パターンを形成することで作製されることが好ましい。本発明のマスクブランクや本発明の製造方法で製造されたマスクブランクは、時間経過による薄膜の圧縮応力の増大が抑制されているため、マスクブランクの平坦度は求められている高い水準で維持されている。このような特性を有するマスクブランクを用いれば、求められる高い水準の平坦度を有する転写用マスクを製造することができる。また、薄膜の圧縮応力が抑制されているため、転写用マスクを作製するエッチングプロセス後に、周りの圧縮応力から解放された薄膜の各パターンが起こす主表面上における位置ずれの量を抑制することもできる。

[0061] 一方、従来の製造方法によって製造された転写用マスク（従来の転写用マスク）であっても、製造されてから時間が経過していない場合であれば、求められる高い平坦度となっている。しかし、従来の転写用マスクは、製造後、使用せずにマスクケースに収納して保管していた場合や露光装置にセットして継続使用した場合、薄膜の圧縮応力が増大することで、平坦度が悪化してしまうため、薄膜の各パターンが大きく位置ずれを起こしてしまう恐れがある。本発明のマスクブランクや本発明の製造方法で製造されたマスクブラ

ンクを用いて作製した転写用マスクを用いた場合、時間経過による薄膜の圧縮応力の増大を抑制できるため、作製後に使用せずにマスクケースに収納して保管していた場合や露光装置にセットして継続使用した場合でも、求められる高い平坦度を維持し続けることができ、薄膜の各パターンの位置ずれも抑制できる。

[0062] 前記の転写用マスクは、バイナリ型マスクとして使用可能であり、特に露光光にArFエキシマレーザー光が適用される場合に好適である。また、前記の転写用マスクは、掘り込みレベンソン型位相シフトマスク、ハーフトーン型位相シフトマスク、エンハンサ型位相シフトマスクおよびクロムレス位相シフトマスク（CPLマスク）などにも適用可能である。また、前記の転写用マスクは、パターン位置精度に優れるため、ダブルパターニング技術（DP技術、DE技術等）が適用される転写用マスクセットに特に好適である。

[0063] 前記の転写用マスクを作製する際にマスクブランクに対して行われるエッチングとしては、微細パターンの形成に有効なドライエッチングが好適に用いられる。前記のフッ素を含有するエッチングガスによる薄膜に対するドライエッチングには、例えば、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ および $\text{CHF}_3$ 等のフッ素系ガスを用いることができる。また、前記の塩素を含有しかつ酸素を含有しないエッチングガスによる薄膜に対するドライエッチングには、 $\text{Cl}_2$ および $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 等の塩素系のガス、または、これらの塩素系のガスの少なくとも一つと、 $\text{He}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{Ar}$ および／または $\text{C}_2\text{H}_4$ 等との混合ガスを用いることができる。

[0064] 本発明の転写用マスクや本発明の製造方法で製造された転写用マスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写することで、高精度のパターンを有する半導体デバイスを製造することができる。前記の転写用マスクは、作製時において求められる高い平坦度およびパターン位置精度を有しているためである。また、前記の転写用マスクは、作製後に使用せずにマスクケースに収納して一定期間保管した後に、露光装置にセットして露

光転写に使用し始めたときや、マスク作製後、時間を置かずに露光装置にセットして露光転写に使用したときにおいても、求められる高い平坦度を維持し続けることができ、薄膜の各パターンの位置ずれも抑制できているためである。

[0065] 図1に示されるように、本実施の形態にかかるマスクブランクは、合成石英からなるガラス基板1上に、厚さ42.5nmのタンタルと窒素とを主成分とする下層（遮光層）2が形成され、この下層2の上に、厚さ5.5nmのタンタルと酸素とを主成分とする上層（反射防止層）3が形成され、この上層3の表層にタンタル高酸化層4が形成されてなるものである。なお、下層2と、タンタル高酸化層4を含む上層3とで、遮光膜30が構成される。

[0066] また、本実施の形態にかかる転写用マスクは、図2に示されるように、図1に示されるマスクブランクの遮光膜30をパターニングすることにより、ガラス基板1上に、遮光膜30を残存させた遮光部30aと、遮光膜30を除去した透光部30bとから構成される微細パターンを形成したものである。遮光膜パターン（薄膜パターン）30aの表層には、タンタル高酸化層4aが形成されている。また、遮光膜パターン30aの側壁においては、上層3のパターン3aの側壁の表層にタンタル高酸化層4bが形成され、下層2のパターン2aの側壁の表層にタンタル高酸化層4cが形成されている。なお、下層2および上層3の各パターン2a、3aの側壁にタンタル高酸化層4b、4cを形成する方法は、前記のマスクブランクにおけるタンタル高酸化層の形成方法と同様である。

## 実施例

[0067] 次に、図3を参照しながら本実施の形態にかかるマスクブランクおよび転写用マスクを製造した例を実施例として説明する。

（実施例1）

〔マスクブランクの製造〕

主表面の寸法が約152mm×約152mmで、厚さが約6.35mmの合成石英ガラスからなるガラス基板を準備した。このガラス基板は、主表面



を所定の平坦度および表面粗さに研磨され、その後、所定の洗浄処理および乾燥処理を施されたものであった。なお、このガラス基板は、主表面における142mm四方の内側領域における平坦度は、 $0.3\mu\text{m}$ 以下であり、表面形状は凸形状であった。また、主表面の表面粗さは、一辺が $1\mu\text{m}$ の四角形内の測定領域での自乗平方根平均粗さ $R_q$ で $0.2\text{nm}$ 以下であった。このガラス基板は、 $22\text{nm}$ ノードのマスクブランクで使用されるガラス基板として十分な水準であった。このガラス基板中の水素濃度をレーザーラマン分光光度法によって測定したところ、 $3.0 \times 10^{17}$ 分子数/ $\text{cm}^3$ であった。そして、このガラス基板の一方の主表面形状を、表面形状解析装置（UltraFLAT 200M（Corning TROPEL社製））を用いて測定した（測定領域は、ガラス基板の中心を基準とした一辺が148mmの四角形の内側領域。以降、表面形状解析装置で測定している表面形状の測定領域は同じ。）。

[0068] 次に、洗浄後のガラス基板をDCマグネトロンスパッタ装置に導入した。スパッタ装置内にXeと $\text{N}_2$ との混合ガスを導入し、タンタルターゲットを用いたスパッタリング法で、ガラス基板1の主表面に接して膜厚42.5nmのTa<sub>2</sub>N層（下層）2を成膜した（図3（a）参照）。さらに、スパッタ装置内のガスをArと $\text{O}_2$ との混合ガスに入れ替え、同じくタンタルターゲットを用いたスパッタリング法で、膜厚5.5nmのTa<sub>2</sub>O層（上層）3を成膜した（図3（a）参照）。

[0069] 次に、このマスクブランクをホットプレートに設置し、大気中で300℃の加熱処理を行い、Ta<sub>2</sub>O層3の表層にタンタルの高酸化層4を形成した（図3（b）参照）。この高酸化層4が形成された後のマスクブランクに対して、基板主表面上の遮光膜30の表面形状を平坦度測定装置UltraFLAT 200M（Corning TROPEL社製）で測定した。また、同条件で製造したマスクブランクに対して、HFS/RBS分析を行った結果、Ta<sub>2</sub>N層2中の水素含有量は検出下限値以下であり、Ta<sub>2</sub>O層3の表面から2nmの深さまで酸素含有量の多い高酸化層4が形成されていること

が確認された。また、XPS分析（X線光電子分光分析）を行ったところ、遮光膜30の最表層のナローズペクトルに、 $Ta_2O_5$ の束縛エネルギー（25.4 eV）の位置で高いピークが見られた。また、遮光膜30の表面から深さ1 nmの深さの層におけるナローズペクトルでは、 $Ta_2O_5$ の束縛エネルギー（25.4 eV）の位置にピークが見られた。また、 $Ta_2O_5$ の束縛エネルギー（25.4 eV）とTaの束縛エネルギー（21.0 eV）との間の位置であり、 $Ta_2O_5$ 寄りの位置に、ピークが見られた。これらの結果から、TaO層3の表層に、 $Ta_2O_5$ 結合を有する高酸化層4が形成されているといえる。

[0070] また、このマスクブランクは、遮光膜30の膜面における反射率（表面反射率）は、ArF露光光（波長193 nm）において30.5%であった。ガラス基板1の遮光膜を形成していない面の反射率（裏面反射率）は、ArF露光光において38.8%であった。また、ArF露光光における光学濃度は、3.02であった。以上のようにして、ガラス基板1の主表面上に、Ta<sub>2</sub>N層2と、表層にタンタルの高酸化層4を含むTaO層3との積層構造の遮光膜30を備える実施例1のマスクブランクを得た。

[0071] 次に、この実施例1のマスクブランクを保管ケースに密閉状態で収納し、150日経過するまでクリーンルーム内で保管した。そして、この長期間保管した実施例1のマスクブランクを取り出し、基板主表面上の遮光膜30の表面形状を平坦度測定装置UltraFLAT 200M（Corning TOROPeL社製）で測定した。次に、長期間保管前に測定したマスクブランクの遮光膜30の表面形状と、長期保管後に測定したマスクブランクの遮光膜30の表面形状との差分を取った表面形状（差分形状）を算出した。この差分形状から主表面における142 mm四方の内側領域における平坦度の差分値を算出したところ、23 nm（長期保管により表面形状が微小に凸方向に変化）であった。この平坦度の差分値は、測定誤差の範囲内であり、長期保管の前後で平坦度には変化がほとんど見られなかったといえる。

[0072] また、長期保管後の遮光膜30を備えるマスクブランクに対して、HFS

／RBS分析を行った結果を、図4に示す。図4において、横軸は遮光膜の表面からの深さ（nm）を示し、縦軸は遮光膜の組成を原子濃度（at%）で示している。図4の結果から、TaN層に水素が1.6at%程度含有されているといえる。この結果から、TaN層に取り込まれた水素の供給源は、ガラス基板であるということがいえる。また、長期保管の前後における平坦度の差分値から、TaN層中に水素が1.6at%程度取り込まれる程度では、主表面の平坦度にはほとんど影響しないこともわかる。

[0073] [転写用マスクの作製]

長期保管を行っていない実施例1のマスクブランクを用いて、以下の手順で実施例1の転写用マスクを作製した。

[0074] 最初に、スピコート法で、膜厚100nmの電子線描画用化学増幅型レジスト5を塗布した（図3（c）参照）。レジスト5を塗布した後、そのレジスト5に対して、電子線描画および現像を行い、レジストパターン5aを形成した（図3（d）参照）。なお、電子線描画を行ったパターンは、ダブルパターンニング技術を用いて、22nmノードの微細なパターンを2つの比較的疎な転写パターンに分割したものの一方を用いた。

[0075] 次に、フッ素系（ $\text{CF}_4$ ）ガスを用いたドライエッチングを行い、高酸化層4を含むTaO層（上層）3のパターン3aを作製した（図3（e）参照）。続いて、塩素系（ $\text{Cl}_2$ ）ガスを用いたドライエッチングを行い、TaN層（下層）2のパターン2aを作製し、基板1上に遮光膜パターン30aを作製した（図3（f）参照）。続いて、遮光膜パターン30a上のレジストを除去し、転写用マスクとしての機能を有する遮光膜パターン30aを得た（図3（g）参照）。以上により、転写用マスク（バイナリマスク）を得た。

[0076] 次に、作製した転写用マスクについて、自然酸化が進行する前（例えば成膜後1時間以内）に、または成膜後自然酸化が進行しない環境下で保管した後に、転写用マスクを90℃の脱イオン水（DI water）に120分間浸漬させて、温水処理（表面処理）を実施した。これにより、実施例1の転写用マスクを得た。

[0077] この実施例 1 の転写用マスクでは、遮光膜パターン 30 a の表層に、図 2 に模式的に示すようなタンタルの高酸化層 4 a、4 b および 4 c の形成が確認された。具体的には、走査透過電子顕微鏡（S T E M : scanning transmission electron microscope）による断面観察によって、厚さ 3 n m の高酸化層 4 a、4 b および 4 c が確認された。また、遮光膜パターン 30 a の遮光膜のある部分に対して H F S / R B S 分析を行った。遮光膜の深さ方向プロファイルの分析結果によると、T a O 層 3 の表層のタンタルの高酸化層 4 a は、酸素含有量が 71.4 ~ 67 at % であることが確認された。一方、パターン側壁部分（4 b および 4 c）については H F S / R B S 分析による酸素含有量の確認が困難である。このため、S T E M による観察の際に E D X（エネルギー分散型 X 線分光）分析を用い、先に分析した遮光膜パターン 30 a の表層の高酸化層 4 a の H F S / R B S 分析の結果と比較し、高酸化層 4 a と、高酸化層 4 b および 4 c とで酸素含有量が同じであることが確認された。

[0078] 作製した実施例 1 の転写用マスクをマスクケース（保管ケース）に密閉状態で収納し、150 日経過するまでクリーンルーム内で保管した。この長期保管の前後で、転写用マスクの面内所定部分におけるパターン幅およびスペース幅をそれぞれ測定した。長期保管の前後における、パターン幅やスペース幅の変動幅は、いずれも許容範囲内であった。同様の手順で、この実施例 1 のマスクブランクを用い、ダブルパターニング技術を用いて 22 n m ノードの微細なパターンを 2 つの比較的疎な転写パターンに分割したもののうちのもう一方の転写パターンを有する転写用マスクを作製した。以上の手順により、2 枚の転写用マスクを用いてダブルパターニング技術で露光転写することで 22 n m ノードの微細なパターンを転写対象物に転写可能な転写用マスクセットを得た。

[0079] [半導体デバイスの製造]

長期保管後の転写用マスクセットを用い、A r F エキシマレーザを露光光とする露光装置を用い、ダブルパターニング技術を適用し、半導体デバイ

ス上のレジスト膜に22 nmノードの微細パターンを露光転写した。露光後の半導体デバイス上のレジスト膜に所定の現像処理を行い、レジストパターンを形成し、そのレジストパターンをマスクとして、下層膜をドライエッチングし、回路パターンを形成した。半導体デバイスに形成した回路パターンを確認したところ、重ね合わせ精度不足に起因する回路パターンの配線短絡や断線はなかった。

[0080] (比較例1)

[マスクブランクの製造]

主表面の寸法が約152 mm×約152 mmで、厚さが約6.35 mmの合成石英ガラスからなるガラス基板を準備した。このガラス基板は、主表面を所定の平坦度および表面粗さに研磨され、その後、所定の洗浄処理および乾燥処理を施されたものであった。なお、このガラス基板は、主表面における142 mm四方の内側領域における平坦度は、0.3  $\mu$ m以下であり、表面形状は凸形状であった。また、主表面の表面粗さは、一辺が1  $\mu$ mの四角形内の測定領域での自乗平方根平均粗さR<sub>q</sub>で0.2 nm以下であった。このガラス基板は、22 nmノードのマスクブランクで使用するガラス基板として十分な水準であった。このガラス基板中の水素濃度をレーザーラマン分光光度法によって測定したところ、 $7.4 \times 10^{18}$ 分子数/cm<sup>3</sup>であった。そして、実施例1の場合と同様に、この透光性基板の一方の主表面形状を、表面形状解析装置(UltraFLAT 200M (Corning TOROPEL社製))を用いて測定した。

[0081] 次に、実施例1と同様の成膜条件で、このガラス基板の表面に接して遮光膜30を成膜した。さらに、遮光膜30が成膜されたガラス基板をホットプレートに設置し、大気中で300℃の加熱処理を行い、TaO層3の表層にタンタルの高酸化層4を形成した。この高酸化層4が形成された後のマスクブランクに対して、基板主表面上の遮光膜30の表面形状を平坦度測定装置UltraFLAT 200M (Corning TOROPEL社製)で測定した。以上のようにして、ガラス基板1の主表面上に、Ta<sub>2</sub>N層2と、

表層にタンタルの高酸化層 4 を含む TaO 層 3 との積層構造の遮光膜 30 を備える比較例 1 のマスクブランクを得た。

[0082] 次に、この比較例 1 のマスクブランクを保管ケースに密閉状態で収納し、150 日経過するまでクリーンルーム内で保管した。そして、この長期間保管した比較例 1 のマスクブランクを取り出し、基板主表面上の遮光膜 30 の表面形状を平坦度測定装置 UltraFLAT 200M (Corning TOROPeL 社製) で測定した。次に、長期間保管前に測定したマスクブランクの遮光膜 30 の表面形状と長期保管後に測定したマスクブランクの遮光膜 30 の表面形状との差分を取った表面形状 (差分形状) を算出した。この差分形状から主表面における 142 mm 四方の内側領域における平坦度の差分値を算出したところ、193 nm (長期保管により表面形状が大きく凸方向に変化) であった。この平坦度の差分値は、少なくとも 22 nm ノード用のマスクブランクでは許容できないものであった。

[0083] また、長期保管後の遮光膜 30 を備えるマスクブランクに対して、HFS/RBS 分析を行った結果を、図 5 に示す。図 5 において、横軸は遮光膜の表面からの深さ (nm) を示し、縦軸は遮光膜の組成を原子濃度 (at%) で示している。図 5 の結果を見ると、TaN 層に水素が 5.9 at% 程度含有されている。この結果から、TaN 層に取り込まれた水素の供給源は、ガラス基板であるということがいえる。また、長期保管の前後の平坦度の差分値から、TaN 層中に水素が 5.9 at% 程度取り込まれてしまうと、主表面の平坦度が大きく悪化することがわかった。

[0084] [転写用マスクの作製]

次に、長期保管を行っていない比較例 1 のマスクブランクを用いて、実施例 1 と同様の手順で比較例 1 の転写用マスクを作製した。作製した比較例 1 の転写用マスクをマスクケース (保管ケース) に密閉状態で収納し、150 日経過するまでクリーンルーム内で保管した。なお、長期保管の前後で、転写用マスクの面内所定部分におけるパターン幅およびスペース幅をそれぞれ測定した。長期保管の前後における、パターン幅やスペース幅の変動幅は、

いずれも大きく、少なくとも22nmノード用のダブルパターニング技術が適用される転写用マスクでは明らかに許容範囲外であった。このため、同様の手順で、ダブルパターニング技術を用いて22nmノードの微細なパターンを2つの比較的疎な転写パターンに分割したもののうちのもう一方の転写パターンを有する転写用マスクを作製したとしても、重ね合わせ精度が低く、ダブルパターニング用の転写用マスクセットとしては使用できない。

[0085] また、前記の長期保管を行った後のマスクブランクを用いて、実施例1と同様の手順で比較例1の転写用マスクを作製してみた。その結果、マスクブランクの状態ですでに平坦度が大きく悪化していたため、露光装置のマスクステージにチャックしたときに、パターンの主表面上の移動が著しく、少なくとも22nmノード用のダブルパターニング技術が適用される転写用マスクでは明らかに許容範囲外であった。また、遮光膜の圧縮応力が著しく大きいため、ドライエッチング後の遮光膜のパターンは、電子線描画パターンからのずれが大きかった。

[0086] [符号の説明]

- 1 ガラス基板
- 2 下層 (Ta<sub>2</sub>N層)
- 2a 下層パターン
- 3 上層 (Ta<sub>2</sub>O層)
- 3a 上層パターン
- 4, 4a, 4b, 4c タンタル高酸化層
- 5 レジスト膜
- 30 遮光膜
- 30a 遮光部
- 30b 透光部

## 請求の範囲

- [請求項1] ガラス基板の主表面上に薄膜を備えるマスクブランクであって、  
前記ガラス基板は、水素含有量が  $7.4 \times 10^{18}$  分子数 /  $\text{cm}^3$  未満であり、  
前記薄膜は、タンタルを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料からなり、前記ガラス基板の主表面に接して形成されている  
ことを特徴とするマスクブランク。
- [請求項2] 前記ガラス基板は、水素含有量が  $2.0 \times 10^{17}$  分子数 /  $\text{cm}^3$  以上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] 前記ガラス基板は、合成石英ガラスからなることを特徴とする請求項1または2に記載のマスクブランク。
- [請求項4] ArFエキシマレーザーが露光光として適用される転写用マスクの作製に用いられるものであることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のマスクブランク。
- [請求項5] 前記薄膜は、タンタルと窒素とを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料からなることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のマスクブランク。
- [請求項6] 前記薄膜の表層に、酸素を60原子%以上含有する高酸化層が形成されていることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載のマスクブランク。
- [請求項7] 前記薄膜は、ガラス基板側から下層と上層とが積層する構造を有し、前記下層は、タンタルと窒素とを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料からなり、前記上層は、タンタルと酸素とを含有する材料からなることを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載のマスクブランク。
- [請求項8] 前記上層の表層に、酸素を60原子%以上含有する高酸化層が形成されていることを特徴とする請求項7に記載のマスクブランク。
- [請求項9] 請求項1から8のいずれかに記載のマスクブランクの薄膜に転写パ



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10] 請求項9に記載の転写用マスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写することを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

[請求項11] 前記露光転写は、ArFエキシマレーザーを露光光として適用することを特徴とする請求項10記載の半導体デバイスの製造方法。

[請求項12] 水素含有量が $7.4 \times 10^{18}$ 分子数/cm<sup>3</sup>未満であるガラス基板を準備する工程と、

前記ガラス基板を成膜室内に設置し、タンタルを含有するターゲットを用い、水素を含有しないスパッタリングガスを成膜室内に導入し、ガラス基板の主表面上にスパッタリング法によって薄膜を形成する工程と、

を備えることを特徴とするマスクブランクの製造方法。

[請求項13] 前記ガラス基板は、水素含有量が $2.0 \times 10^{17}$ 分子数/cm<sup>3</sup>以上であることを特徴とする請求項12記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項14] 前記ガラス基板は、合成石英ガラスからなることを特徴とする請求項12または13に記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項15] 前記マスクブランクは、ArFエキシマレーザーが露光光として適用される転写用マスクの作製に用いられるものであることを特徴とする請求項12から14のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項16] 前記薄膜を形成する工程は、窒素を含有し、かつ水素を含有しないスパッタリングガスを用いることを特徴とする請求項12から15のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項17] 前記薄膜は、ガラス基板側から下層と上層とが積層する構造を有するものであり、

前記薄膜を形成する工程は、窒素を含有し、かつ水素を含有しない

スパッタリングガスを成膜室内に導入し、ガラス基板の主表面上にスパッタリング法によって前記下層を形成する工程と、

酸素を含有し、かつ水素を含有しないスパッタリングガスを成膜室内に導入し、前記下層の表面にスパッタリング法によって前記上層を形成する工程とからなる

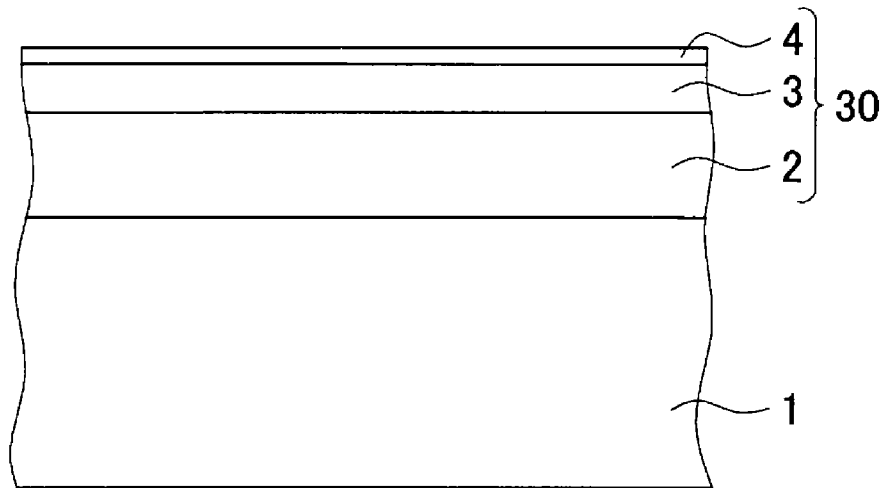
ことを特徴とする請求項 1 2 から 1 5 のいずれかに記載のマスクブランクの製造方法。

[請求項18] 請求項 1 2 から 1 7 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を用い、前記マスクブランクの薄膜に転写パターンを形成することを特徴とする転写用マスクの製造方法。

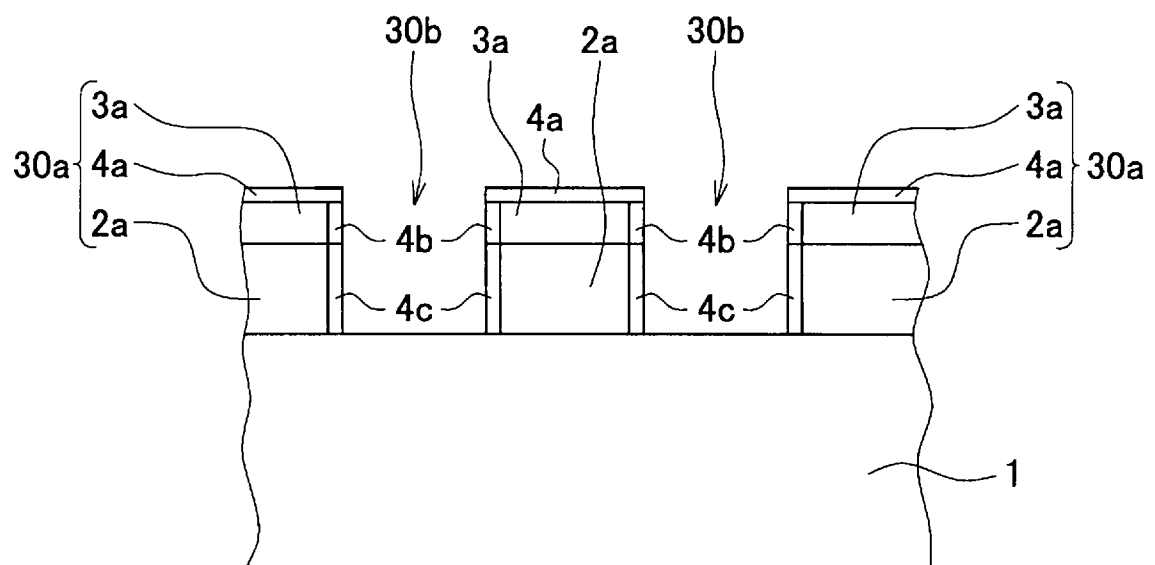
[請求項19] 請求項 1 8 に記載の転写用マスクの製造方法で製造された転写用マスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写することを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

[請求項20] 前記露光転写は、ArFエキシマレーザーを露光光として適用することを特徴とする請求項 1 9 記載の半導体デバイスの製造方法。

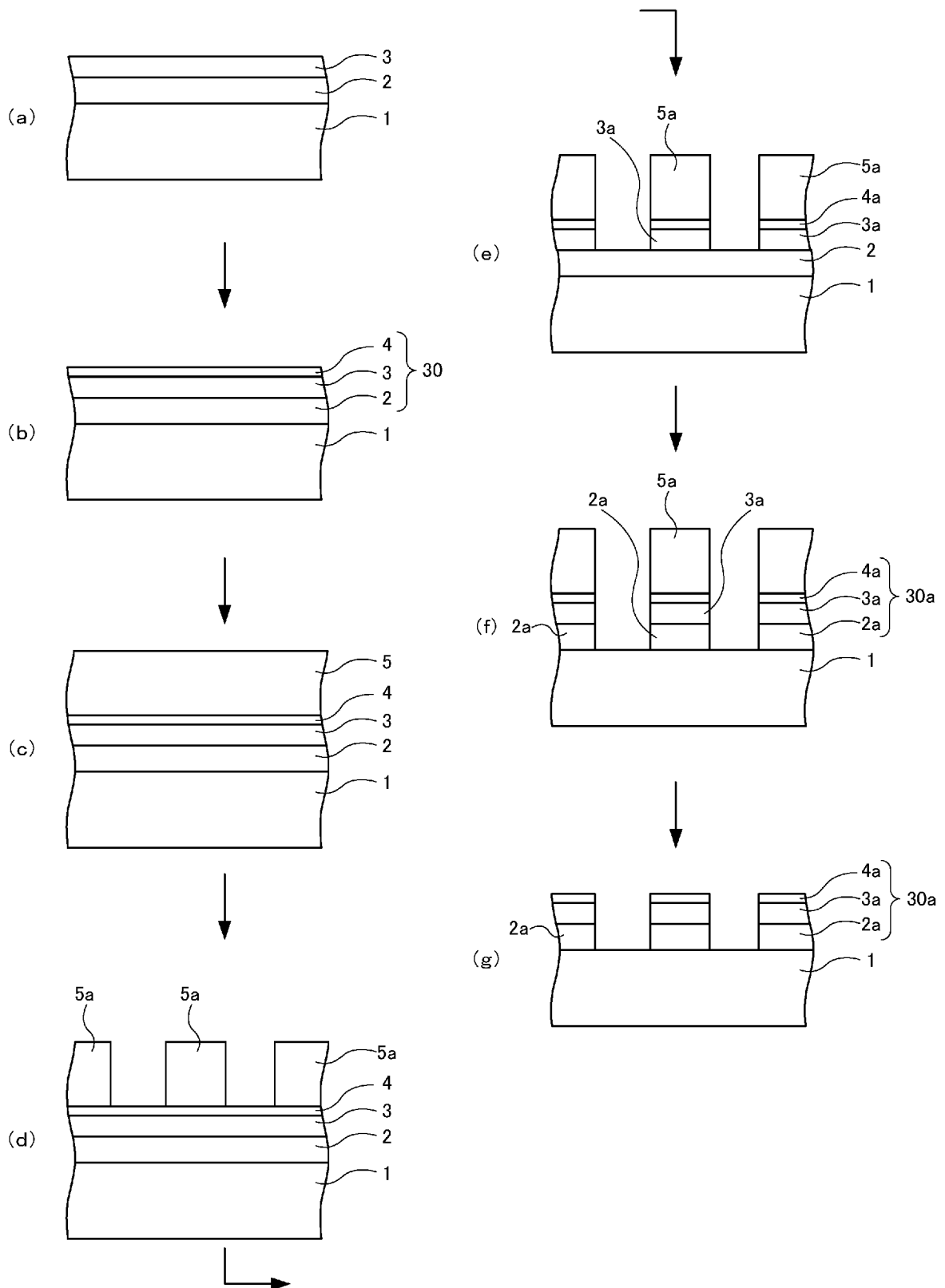
[図1]



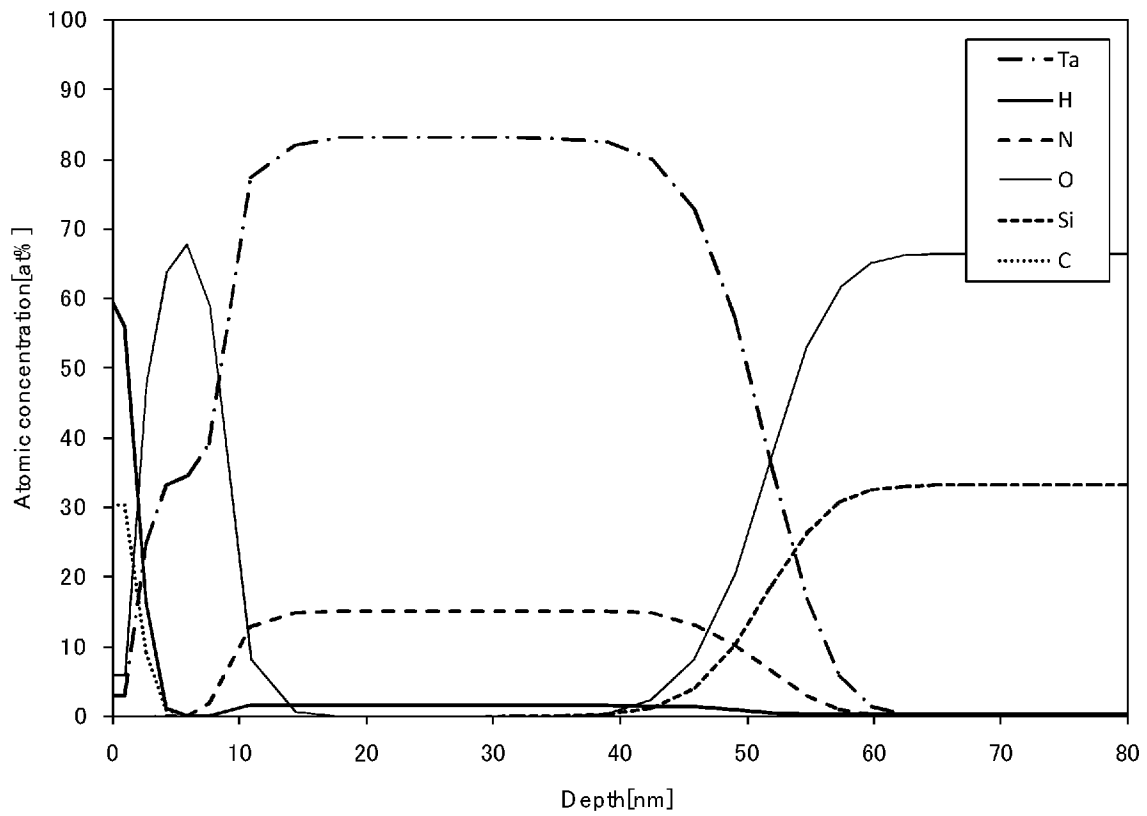
[図2]



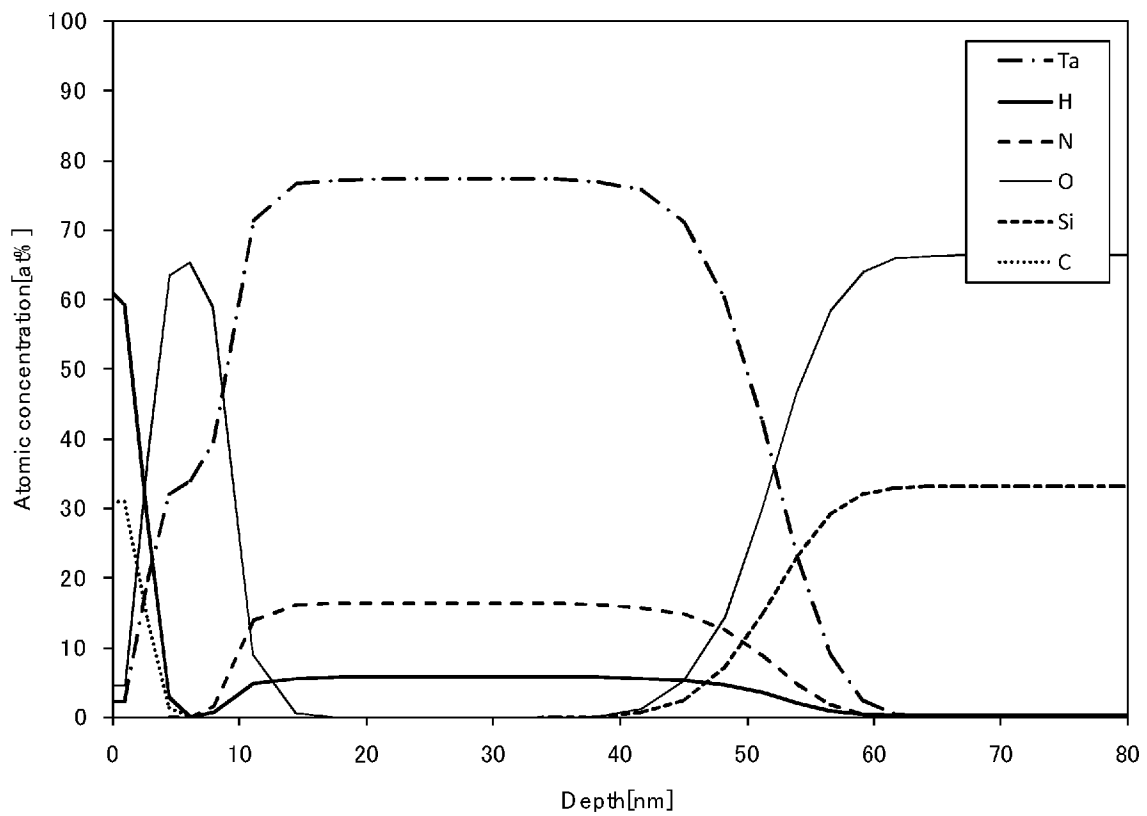
[図3]



[図4]



[図5]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080874

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F1/50(2012.01)i, C03C17/34(2006.01)i, G03F1/60(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)

G03F1/50, C03C17/34, G03F1/60

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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         | WO 2012/043695 A1 (Hoya Corp.),<br>05 April 2012 (05.04.2012),<br>paragraphs [0021] to [0094]; fig. 1 to 4<br>& TW 2012/32163 A & KR 2013/132787 A<br>& US 2013/0177841 A1 & JP 5357341 B2 | 1-20                  |
| A         | JP 2007-84427 A (Corning Inc.),<br>05 April 2007 (05.04.2007),<br>claim 1; paragraphs [0056] to [0117]; fig. 1 to 24<br>& US 2007/066477 A1 & US 7994083 B2<br>& DE 102006043368 A1        | 1-20                  |
| A         | JP 2004-26587 A (Tosoh Corp.),<br>29 January 2004 (29.01.2004),<br>paragraphs [0015] to [0038]<br>& CN 1445619 A & JP 4213413 B2                                                           | 1-20                  |

☒ 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  
27 January, 2014 (27.01.14)

Date of mailing of the international search report  
10 February, 2014 (10.02.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/080874

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 11-292551 A (Nikon Corp.),<br>26 October 1999 (26.10.1999),<br>claim 6; paragraphs [0011] to [0023]; fig. 1 to<br>4<br>(Family: none)                                                                 | 1-20                  |
| A         | JP 9-124337 A (Shin-Etsu Quartz Products Co.,<br>Ltd.),<br>13 May 1997 (13.05.1997),<br>claim 2; paragraphs [0021] to [0032]; fig. 1 to<br>4<br>& JP 3674793 B2                      & WO 1997/016382 A1 | 1-20                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F1/50(2012.01)i, C03C17/34(2006.01)i, G03F1/60(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. G03F1/50, C03C17/34, G03F1/60

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 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | WO 2012/043695 A1（H O Y A株式会社）2012.04.05, [0 0 2 1]～[0 0 9 4], 図1～図4 & TW 2012/32163 A & KR 2013/132787 A & US 2013/0177841 A1 & JP 5357341 B2 | 1-20           |
| A               | JP 2007-84427 A（コーニング インコーポレイテッド）2007.04.05, [請求項1], [0 0 5 6]～[0 1 1 7], 図1～図24 & US 2007/066477 A1 & US 7994083 B2 & DE 102006043368 A1      | 1-20           |

☒ 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 4

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）

植木 隆和

2 M

3 7 0 6

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



## C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2004-26587 A (東ソー株式会社) 2004.01.29, [0 0 1 5] ~ [0 0 3 8]<br>& CN 1445619 A & JP 4213413 B2                      | 1-20           |
| A               | JP 11-292551 A (株式会社ニコン) 1999.10.26, [請求項6], [0 0 1 1] ~ [0<br>0 2 3], 図1 ~ 図4 (ファミリーなし)                           | 1-20           |
| A               | JP 9-124337 A (信越石英株式会社) 1997.05.13, [請求項2], [0 0 2 1] ~ [0<br>0 3 2], 図1 ~ 図4 & JP 3674793 B2 & WO 1997/016382 A1 | 1-20           |