



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월16일

(11) 등록번호 10-2339725

(24) 등록일자 2021년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 1/00 (2006.01) *G03F 1/26* (2012.01)
G03F 7/00 (2006.01) *H01L 21/02* (2006.01)
H01L 21/033 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G03F 1/20 (2013.01)
G03F 1/26 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0065849

(22) 출원일자 2015년05월12일

심사청구일자 2018년12월13일

(65) 공개번호 10-2015-0138006

(43) 공개일자 2015년12월09일

(30) 우선권주장

JP-P-2014-110982 2014년05월29일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP07134392 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 9 항

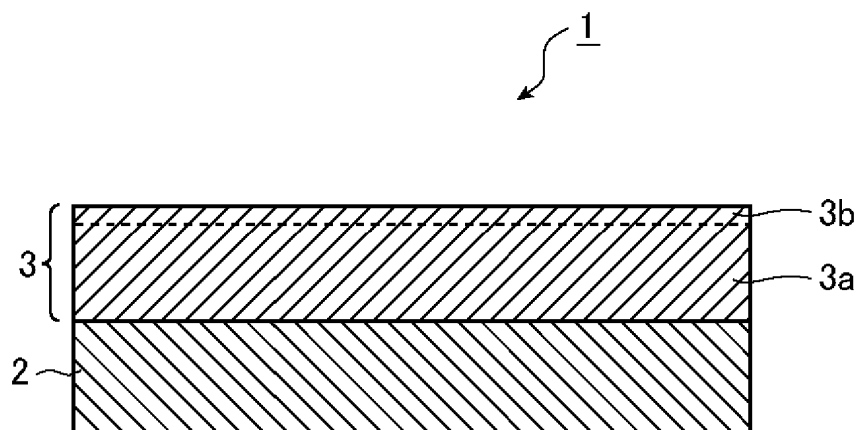
심사관 : 민경구

(54) 발명의 명칭 위상 시프트 마스크 블랭크 및 그 제조 방법과 위상 시프트 마스크의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 과제는 위상 시프트막을, 웨트 에칭에 의해, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 패터닝 가능한 위상 시프트 마스크 블랭크 및 그 제조 방법과 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 위상 시프트막 패턴을 갖는 위상 시프트 마스크의 제조 방법을 제공하는 것이다. 위상 시프트 마스크 블랭크(1)는, 투명 기판(2) 상에, 크롬과 산소와 질소를 함유하는 위상 시프트막(3)이 형성된 구성을 갖는다. 위상 시프트막(3)은 동일 재료로 이루어지는 메인층(3a)과 최표면층(3b)을 갖는다. 최표면층(3b)측의 메인층 상부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률은, 투명 기판(2)측의 메인층 하부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률보다도 작다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G03F 7/001 (2013.01)

H01L 21/02266 (2013.01)

H01L 21/0337 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP09179288 A*

KR1020100002067 A*

JP2010009001 A

KR101282040 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

투명 기판 상에 크롬과 산소와 질소를 함유하는 위상 시프트막이 형성된 위상 시프트 마스크 블랭크로서,

상기 위상 시프트막은, 크롬과 산소와 질소와 탄소를 함유하는 재료이며, 막 깊이 방향의 각 원소의 조성비가, 크롬의 변동폭이 크롬의 중심적인 함유량에 대해 ± 5.0 원자%, 산소의 변동폭이 산소의 중심적인 함유량에 대해 ± 6.5 원자%, 질소의 변동폭이 질소의 중심적인 함유량에 대해 ± 4.5 원자%, 탄소의 변동폭이 탄소의 중심적인 함유량에 대해 ± 4.0 원자% 이내인 메인층과, 상기 메인층의 표면 산화층인 최표면층을 갖고,

분광 엘립소미터에 의한 상기 최표면층측의 상기 메인층 상부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률은, 상기 투명 기판측의 상기 메인층 하부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률보다도 작은 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 메인층 하부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률은 2.50 이상이며, 또한 상기 메인층 상부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률은, 2.45 이하인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 메인층 상부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률과 상기 메인층 하부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률과의 차가, 0.05 이상 0.25 이하인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 위상 시프트막의 상기 메인층을 구성하는 재료는, 크롬과 산소와 질소와 탄소를 포함하는 CrCON이며, 크롬이 35원자% 이상 60원자% 이하, 산소가 15원자% 이상 45원자% 이하, 질소가 5원자% 이상 25원자% 이하, 탄소가 2원자% 이상 15원자% 이하인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 위상 시프트막의 상기 최표면층의 막 밀도는, 2.0g/cm^3 이상인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 표면 산화층의 막 두께는, 0.1nm 이상 10nm 이하인 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.

청구항 9

투명 기판 상에 크롬과 산소와 질소를 함유하는 위상 시프트막을 인라인형 스퍼터링 장치에 의한 스퍼터링법에 의해 형성하는 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법으로서,

상기 위상 시프트막은, 크롬과 산소와 질소와 탄소를 포함하는 메인층과, 표면 산화의 최표면층을 갖고,

상기 메인층의 막 깊이 방향의 각 원소의 조성비는, 크롬의 변동폭이 크롬의 중심적인 함유량에 대해 ± 5.0 원자%, 산소의 변동폭이 산소의 중심적인 함유량에 대해 ± 6.5 원자%, 질소의 변동폭이 질소의 중심적인 함유량에 대해 ± 4.5 원자%, 탄소의 변동폭이 탄소의 중심적인 함유량에 대해 ± 4.0 원자% 이내이며,

상기 메인층의 성막은, 크롬을 포함하는 스퍼터 타깃을 사용하고, 불활성 가스와, 이산화탄소(CO_2) 가스와 질소(N_2) 가스의 활성 가스를 포함하는 혼합 가스에 의한 반응성 스퍼터링에 있어서, 상기 혼합 가스를, 상기 스퍼터 타깃의 근방에 있어서의 상기 투명 기판의 반송 방향의, 해당 스퍼터 타깃에 대하여 하류측으로부터 공급하여 행하고, 분광 엘립소미터에 의한 상기 최표면층측의 상기 메인층 상부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률이, 상기 투명 기판측의 상기 메인층 하부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률보다도 작아지도록 하는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 성막 공정 후, 상기 위상 시프트막의 최표면에 대하여 진공 자외선 조사 처리를 행하는 진공 자외선 조사 공정을 행함으로써, 상기 위상 시프트막의 상기 최표면의 막 밀도를 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 이상으로 하는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크, 또는 제9항 또는 제10항에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법에 의해 제작된 위상 시프트 마스크 블랭크의 상기 위상 시프트막 상에 레지스트막 패턴을 형성하고, 그 레지스트막 패턴을 마스크로 하여 상기 위상 시프트막을 웨트 에칭하여, 상기 투명 기판 상에 위상 시프트막 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 예를 들어, 표시 장치 제조용의 위상 시프트 마스크 블랭크 및 그 제조 방법과 그 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용한, 예를 들어, 표시 장치 제조용의 위상 시프트 마스크의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재, 액정 표시 장치에 채용되고 있는 방식으로서, VA(Vertical alignment) 방식이나 IPS(In Plane Switching) 방식이 있다. 이들 방식에 의해, 고정밀, 고속 표시 성능, 광 시야각의 액정 표시 장치의 실현이 도모되고 있다. 이들 방식을 적용한 액정 표시 장치에서는, 투명 도전막에 의한 라인 앤 스페이스 패턴으로 화소 전극을 형성함으로써, 응답 속도, 시야각을 개선할 수 있다. 최근에는, 응답 속도 및 시야각의 한층 더한 향상이나, 액정 표시 장치의 광 이용 효율의 향상, 즉, 액정 표시 장치의 저소비 전력화나 콘트라스트 향상의 관점에서, 라인 앤 스페이스 패턴의 피치 폭의 미세화가 요구되고 있다. 예를 들어, 라인 앤 스페이스 패턴의 피치 폭(라인 폭 L과 스페이스 폭 S의 합계)을 $6\mu\text{m}$ 로부터 $5\mu\text{m}$ 로, 또한 $5\mu\text{m}$ 로부터 $4\mu\text{m}$ 로 좁게 하는 것이 요망되고 있다. 이 경우, 라인 폭 L, 스페이스 폭 S는, 적어도 어느 한쪽이 $3\mu\text{m}$ 미만이 되는 경우가 많다. 예를 들어, $L < 3\mu\text{m}$, 혹은 $L \leq 2\mu\text{m}$, 또는 $S < 3\mu\text{m}$, 혹은 $S \leq 2\mu\text{m}$ 가 되는 경우가 적지 않다.

[0003] 또한, 액정 표시 장치나 유기 EL 표시 장치의 제조 시에는, 필요한 패턴닝이 실시된, 복수의 도전막이나 절연막을 적층함으로써 트랜지스터 등의 소자를 형성한다. 그 때, 적층되는 개개의 막의 패턴닝에, 포토리소그래피 공정을 이용하는 경우가 많다. 예를 들어, 이들 표시 장치에 사용되는 박막 트랜지스터(Thin Film Transistor, 「TFT」)로 말하자면, TFT를 구성하는 복수의 패턴 중, 패시베이션(절연층)에 형성된 콘택트 홀이, 절연층을 가

로지르고, 그 하층측에 있는 접속부에 도통하는 구성이 채용되고 있다. 이때, 상층측과 하층측의 패턴이 정확하게 위치 결정되고, 또한, 콘택트 홀의 형상이 확실하게 형성되어 있지 않으면, 표시 장치의 올바른 동작이 보증되지 않는다. 그리고, 여기서도, 표시 성능의 향상과 함께, 디바이스 패턴의 고집적화가 필요하게 되어, 패턴의 미세화가 요구되고 있다. 즉, 홀 패턴의 직경도, $3\mu\text{m}$ 를 하회하는 것이 필요하게 되고 있다. 예를 들어, 직경이 $2.5\mu\text{m}$ 이하, 나아가서는, 직경이 $2.0\mu\text{m}$ 이하의 홀 패턴이 필요해지고, 가까운 장래, 이를 하회하는 $1.5\mu\text{m}$ 이하의 직경을 갖는 패턴의 형성도 요망된다고 생각된다.

[0004] 이와 같은 배경으로부터, 라인 앤 스페이스 패턴이나 콘택트 홀의 미세화에 대응할 수 있는, 예를 들어, 표시 장치 제조용의 포토마스크가 요망되고 있다.

[0005] 라인 앤 스페이스 패턴이나 콘택트 홀의 미세화를 실현하는 데 있어서, 종래의 포토마스크에서는, 표시 장치 제조용의 노광기의 해상 한계가 $3\mu\text{m}$ 이므로, 충분한 공정 우도(Process Margin) 없이, 해상 한계에 가까운 최소 선 폭의 제품을 생산해야만 한다. 이로 인해, 표시 장치의 불량률이 높아지는 문제가 있었다.

[0006] 예를 들어, 콘택트 홀을 형성하기 위한 홀 패턴을 갖는 포토마스크를 사용하고, 이를 피전사체에 전사하는 것을 고려한 경우, 직경이 $3\mu\text{m}$ 를 초과하는 홀 패턴이면 종래의 포토마스크로 전사할 수 있었다. 그러나, 직경이 $3\mu\text{m}$ 이하의 홀 패턴, 특히, 직경이 $2.5\mu\text{m}$ 이하의 홀 패턴을 전사하는 것은 매우 곤란했다. 직경이 $2.5\mu\text{m}$ 이하의 홀 패턴을 전사하기 위해서는, 예를 들어 고NA를 갖는 노광기로 전환하는 것도 생각할 수 있지만, 큰 투자가 필요해진다.

[0007] 따라서, 해상도를 향상시켜, 라인 앤 스페이스 패턴이나 콘택트 홀의 미세화에 대응하기 위해, 예를 들어, 표시 장치 제조용의 포토마스크로서, 위상 시프트 마스크가 주목받고 있다.

[0008] 최근, 예를 들어, 표시 장치 제조 시에 사용 가능한 LSI나 초LSI 등의 반도체 장치 제조용의 포토마스크로서, 크롬계 위상 시프트막을 구비한 위상 시프트 마스크가 개발되었다.

[0009] 종래의 크롬계의 위상 시프트 마스크로서는, 투명 기판 상에, 조성이 다른 복수의 단층막을 적층하여 성막한 크롬계 위상 시프트막을 형성한 위상 시프트 마스크 블랭크를 제조용 원판으로서, 제조되는 것이 알려져 있다(특허문헌 1 및 2).

[0010] 특허문헌 1에는, 투명 기판과, 투명 기판 상에, 투명한 영역과, 스퍼터링 등의 물리적 기상 성장법에 의해 형성한 크롬 화합물의 다층막을 포함하는 반투명층의 영역을 갖는, 위상 시프트 마스크가 기재되어 있다(청구항 1 참조). 이 위상 시프트 마스크는, 반투명층 상에 형성한 레지스트막 패턴을 에칭 마스크로 하고, Cr 에칭액에 의한 웨트 에칭(단락 0017 참조)이나 Cl_2+O_2 가스에 의한 드라이 에칭(단락 0017, 0025 참조)에 의한 패턴닝에 의해, 수직인 가공 단면이 얻어지고, 브러시 세정 등의 물리적 세정의 세정 내성이 양호한 위상 시프트 마스크가 얻어지는 것이 기재되어 있다(단락 0029 참조).

[0011] 또한, 다층막을 포함하는 반투명층은, 각 층의 조직 구조의 차이에 의해 에칭 특성의 제어가 가능하게 되고, 동일 연속 에칭 조건에서 단층에 비해 수직인 에칭 단층이 얻어지는 것이 기재되어 있다(단락 0016 참조). 이 반투명층은, 예를 들어, CrON을 포함하는 제1 반차광막(2)(막 두께 65nm)과, CrOCN을 포함하는 제2 반차광막(3)(막 두께 65nm)으로 구성된다(단락 0022, 도 1 참조). 제1 반차광막(2)(CrON) 및 제2 반차광막(3)(CrOCN)의 과장 356nm 에 있어서의 굴절률 n 은, 각각, 2.3 및 2.4이다(단락 0020, 0022 참조).

[0012] 특허문헌 2에는, 투명 기판과, 투명 기판 상에, 반투명한 영역과 투명한 영역을 갖고, 반투명 영역이 크롬 혹은 크롬 화합물의 다층막을 포함하는 반투명막에 의해 구성되는, 위상 시프트 마스크가 기재되어 있다. 이 위상 시프트 마스크는, 반투명막 상에 형성한 레지스트막 패턴을 에칭 마스크로 하고, Cr 에칭액에 의한 웨트 에칭(단락 0028 참조), Cl_2+O_2 가스(단락 0028 참조)나 CH_2Cl_2 (디클로로메탄)+ O_2 가스에 의한 드라이 에칭(단락 0035, 0043 참조)에 의한 패턴닝에 의해, 양호한 하프톤형 위상 시프트 마스크가 얻어지는 것이 기재되어 있다(단락 0036, 0043 참조).

[0013] 이 위상 시프트 마스크의 반투명막은, 이중 재료로 이루어지는 복수의 단층막을 적층하여 이루어지는 것이다(단락 0014, 도 1 내지 도 3 참조). 이 반투명막은, 2층 구조의 경우, 예를 들어, 투명 기판(1)측에 성막된 CrOCN을 포함하는 1층막 3(막 두께 125nm)과, 그 위에 성막된 CrN을 포함하는 1층막 4(막 두께 9nm)로 구성된다(단락 0014, 도 1 참조). 1층막 3 및 1층막 4의 i 선(과장 365nm)에 있어서의 굴절률 n 은, 각각, 2.4 및 1.9이다(단락 0033 참조). 또한, 반투명막은, 3층 구조의 경우, 예를 들어, 투명 기판(1)측에 성막된 CrOCN을 포함하는 1층막 7(막 두께 70nm)과, 그 위에 성막된 CrN을 포함하는 1층막 8(막 두께 5nm)과, 그 위에 성막된 CrOCN을 포

합하는 1층막 9(막 두께 54.9nm)로 구성된다(단락 0014, 도 3 참조). 1층막 7, 1층막 8 및 1층막 9의 i선(파장 365nm)에 있어서의 굴절률 n은, 각각, 2.46, 1.94 및 2.46이다(단락 0039 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 일본 특허 제3312702호
(특허문헌 0002) 일본 특허 제3262302호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명자들은 크롬계 위상 시프트막을 구비한 위상 시프트 마스크에 대해 예의 검토했다. 그 결과, 레지스트막 패턴을 마스크로 하여, 웨트 에칭에 의해 크롬계 위상 시프트막을 패턴닝한 경우, 레지스트막과 크롬계 위상 시프트막과의 계면에 웨트 에칭액이 침입하고, 계면 부분의 에칭이 빨리 진행되는 것을 알았다. 이로 인해, 형성된 크롬계 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 단면 형상은, 엣지 부분 전체에 걸쳐서 경사져, 투명 기관을 향해 끝단을 끄는 테이퍼 형상으로 되었다.
- [0016] 크롬계 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 단면 형상이 테이퍼 형상인 경우, 크롬계 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 막 두께가 감소함에 따라, 위상 시프트 효과가 떨어진다. 이로 인해, 크롬계 위상 시프트막 패턴은, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 없다. 또한, 레지스트막과 크롬계 위상 시프트막과의 계면에서의 웨트 에칭액의 침투는, 크롬계 위상 시프트막과 레지스트막과의 밀착성이 좋지 않은 것에 기인한다. 이로 인해, 크롬계 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 단면 형상을 엄밀하게 제어하는 것이 어려워, 해상성이 충분히 얻어지지 않고, 선 폭(CD)을 제어하는 것이 매우 곤란했다.
- [0017] 또한, 본 발명자들은 이들의 문제점을 해결하기 위해 크롬계 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 단면 형상을 수직화하는 방법을 예의 검토했다. 지금까지, 예를 들어, 에칭 속도를 빠르게 하는 질소의 함유량이나 에칭 속도를 느리게 하는 탄소의 함유량을 조정함으로써, 크롬계 위상 시프트막의 막 조성에 경사를 갖게 하여 막 두께 방향의 에칭 속도에 변화를 갖게 하는 방법(예를 들어, 특허문헌 1 및 2 참조)이 개발되었다. 이들 방법은, 모두, 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분을 수직 단면화하기 위해, 에칭 특성에 차이가 있는 이종 재료를 선택하고, 그 이종 재료로 이루어지는 복수의 단층막을 적층하여 위상 시프트막을 성막하는 방법이다. 그러나, 이들 방법에서는, 투명 기관 사이즈가 커짐에 따라서, 대판면 내의 막 두께 분포, 조성의 제어, 특히 단면 형상의 균일성을 담보하는 것이 어렵다. 투과율, 위상차, 단면 형상의 면내 균일성이 담보되지 않는 위상 시프트막에서는, 원하는 위상 시프트 효과를 일정하게 발휘할 수 있어, 면 내 CD 레인지가 좋은 위상 시프트 마스크를 얻는 것이 매우 곤란했다.
- [0018] 이로 인해, 본 발명은, 상술한 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 위상 시프트막을, 웨트 에칭에 의해, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 패턴닝 가능한 위상 시프트 마스크 블랭크 및 그 제조 방법과 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 위상 시프트막 패턴을 갖는 위상 시프트 마스크의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상술한 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 이하의 구성을 갖는다.
- [0020] (구성 1)
- [0021] 투명 기관 상에 크롬과 산소와 질소를 함유하는 위상 시프트막이 형성된 위상 시프트 마스크 블랭크로서,
- [0022] 상기 위상 시프트막은, 동일 재료로 이루어지는 메인층과, 최표면층을 갖고, 상기 최표면층의 상기 메인층 상부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률은, 상기 투명 기관층의 상기 메인층 하부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률보다도 작은 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0023] (구성 2)

- [0024] 상기 메인층 하부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률은 2.50 이상이며, 또한, 상기 메인층 상부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률은, 2.45 이하인 것을 특징으로 하는 구성 1에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0025] (구성 3)
- [0026] 상기 메인층 상부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률과 상기 메인층 하부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률과의 차가, 0.05 이상 0.25 이하인 것을 특징으로 하는 구성 1 또는 2에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0027] (구성 4)
- [0028] 상기 최표면층의 막 밀도는, $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 이상인 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0029] (구성 5)
- [0030] 상기 위상 시프트막은, 탄소를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크.
- [0031] (구성 6)
- [0032] 투명 기판 상에 크롬과 산소와 질소를 함유하는 위상 시프트막을 인라인형 스퍼터링 장치에 의한 스퍼터링법에 의해 형성하는 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법으로서,
- [0033] 상기 투명 기판 상에, 동일 재료로 이루어지는 메인층과 최표면층을 갖는 상기 위상 시프트막을 성막하는 성막 공정을 갖고, 상기 성막 공정은, 크롬을 포함하는 스퍼터링 타겟을 사용하고, 불활성 가스와, 그 위상 시프트막을 산화 및 질화시키는 활성 가스를, 상기 스퍼터링 타겟의 근방에 있어서의 상기 투명 기판의 반송 방향의, 그 스퍼터링 타겟에 대해 하류측으로부터 공급하여, 상기 불활성 가스와 상기 활성 가스를 포함하는 혼합 가스에 의한 반응성 스퍼터링에 의해 행하는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0034] 또한, 이 구성 6의 제조 방법에 의해, 구성 1의 위상 시프트 마스크 블랭크가 제조되는 것이다.
- [0035] (구성 7)
- [0036] 상기 최표면층측의 상기 메인층 상부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률은, 상기 투명 기판측의 상기 메인층 하부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률보다도 작은 것을 특징으로 하는 구성 6에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0037] (구성 8)
- [0038] 상기 성막 공정의 후, 상기 위상 시프트막의 최표면에 대해 진공 자외선 조사 처리를 행하는 진공 자외선 조사 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 구성 6 또는 7에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0039] (구성 9)
- [0040] 상기 진공 자외선 조사 공정은, 상기 위상 시프트막의 상기 최표면의 막 밀도를 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 이상으로 변화시키는 것을 특징으로 하는 구성 8에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0041] (구성 10)
- [0042] 상기 혼합 가스는, 상기 위상 시프트막을 탄화시키는 활성 가스를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 구성 6 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0043] (구성 11)
- [0044] 구성 1 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크, 또는 구성 6 내지 10 중 어느 한 항에 기재된 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법에 의해 제작된 위상 시프트 마스크 블랭크의 상기 위상 시프트막 상에 레지스트막 패터를 형성하고, 그 레지스트막 패터를 마스크로 하여 상기 위상 시프트막을 웨트 에칭하여, 상기 투명 기판 상에 위상 시프트막 패터를 형성하는 것을 특징으로 하는 위상 시프트 마스크의 제조 방법.

발명의 효과

- [0045] 상술한 바와 같이, 본 발명에 관한 위상 시프트 마스크 블랭크에 의하면, 투명 기판 상에 크롬과 산소와 질소를 함유하는 위상 시프트막이 형성되어 있다. 이 위상 시프트막은, 동일 재료로 이루어지는 메인층과, 최표면층을

갖고, 상기 최표면층측의 메인층 상부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률은, 상기 투명 기관층의 메인층 하부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률보다도 작다. 이와 같은 구성의 위상 시프트 마스크 블랭크는, 그 위상 시프트막 이, 웨트 에칭에 의해, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 패터닝되는 것이 가능하다. 이 위상 시프트 마스크 블랭크는, 그 위상 시프트막을 패터닝함으로써 얻어지는 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 단면 형상을, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 할 수 있는 것이므로, 해상도를 향상시켜, 양호한 CD 특성을 갖는 위상 시프트막 패턴을 갖는 위상 시프트 마스크의 제조용 원판으로 할 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명에 관한 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법에 의하면, 투명 기관 상에 크롬과 산소와 질소를 함유하고, 또한, 동일 재료로 이루어지는 메인층과 최표면층을 갖는 위상 시프트막을 인라인형 스퍼터링 장치에 의한 스퍼터링법에 의해 성막하는 성막 공정을 갖는다. 이 성막 공정에서는, 크롬을 포함하는 스퍼터링 타겟을 사용하고, 불활성 가스와, 그 위상 시프트막을 산화 및 질화시키는 활성 가스를, 상기 스퍼터링 타겟의 근방에 있어서의 상기 투명 기관의 반송 방향의, 그 스퍼터링 타겟에 대해 하류측으로부터 공급하여, 상기 불활성 가스와 상기 활성 가스를 포함하는 혼합 가스에 의한 반응성 스퍼터링에 의해 행한다. 이와 같은 제조 방법에 의해, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 위상 시프트막을 패터닝(에칭) 가능한 위상 시프트 마스크 블랭크를 제조할 수 있다. 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 단면 형상을, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 할 수 있으므로, 해상도를 향상시켜, 양호한 CD 특성을 갖는 위상 시프트막 패턴에의 패터닝이 가능한 위상 시프트 마스크 블랭크를 제조할 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명에 관한 위상 시프트 마스크의 제조 방법에 의하면, 상술한 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용해서 위상 시프트 마스크를 제조한다. 이로 인해, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 위상 시프트막 패턴을 갖는 위상 시프트 마스크를 제조할 수 있다. 위상 시프트막 패턴이 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있으므로, 해상도를 향상시켜, 양호한 CD 특성을 갖는 위상 시프트막 패턴을 갖는 위상 시프트 마스크를 제조할 수 있다. 이 위상 시프트 마스크는, 라인 앤 스페이스 패턴이나 콘택트 홀의 미세화에 대응할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은 본 발명의 실시 형태 1에 의한 위상 시프트 마스크 블랭크의 구성을 도시하는 단면도이다.
 도 2는 위상 시프트 마스크 블랭크의 성막에 사용 가능한 인라인형 스퍼터링 장치를 도시하는 모식도이다.
 도 3의 (a) 내지 (e)는 본 발명의 실시 형태 3에 의한 위상 시프트 마스크의 제조 방법의 각 공정을 도시하는 단면도이다.
 도 4는 본 발명의 실시 형태 4에 의한 위상 시프트 마스크 블랭크의 구성을 도시하는 단면도이다.
 도 5의 (a) 내지 (f)는, 도 4에 도시한 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법의 각 공정을 도시하는 단면도이다.
 도 6은 (a) 내지 (e)는, 도 4 및 도 5의 (f)에 도시한 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용하는, 본 발명의 실시 형태 5에 의한 위상 시프트 마스크의 제조 방법의 각 공정을 도시하는 단면도이다.
 도 7은 실시예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 메인층 상부와 메인층 하부에 대한 파장 190nm 내지 1000nm에 있어서의 굴절률을 도시하는 도면이다.
 도 8은 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 메인층 상부와 메인층 하부에 대한 파장 190nm 내지 1000nm에 있어서의 굴절률을 도시하는 도면이다.
 도 9는 실시예 1 및 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 최표면층으로부터 메인층 하부까지에 대한 파장 365nm에 있어서의 굴절률을 도시하는 도면이다.
 도 10은 실시예 1의 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 단면 형상을 나타내는 단면 사진이다.
 도 11은 비교예 1의 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 단면 형상을 나타내는 단면 사진이다.
 도 12는 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 단면에 있어서의 단면 각도를 설명하기 위한 단면도이다.
 도 13은 실시예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 메인층 상부와 메인층 하부에 대한 파장 190

nm 내지 1000nm에 있어서의 굴절률을 도시하는 도면이다.

도 14는 비교예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 메인층 상부와 메인층 하부에 대한 파장 190 nm 내지 1000nm에 있어서의 굴절률을 도시하는 도면이다.

도 15는 실시예 2 및 비교예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 최표면층으로부터 메인층 하부 까지에 대한 파장 365nm에 있어서의 굴절률을 도시하는 도면이다.

도 16은 실시예 2의 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 단면 형상을 나타내는 단면 사진이다.

도 17은 비교예 2의 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 단면 형상을 나타내는 단면 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 이하, 본 발명의 실시 형태에 관한 위상 시프트 마스크 블랭크 및 그 제조 방법과 그 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용한 위상 시프트 마스크의 제조 방법을 상세하게 설명한다.
- [0050] <실시 형태 1>
- [0051] 실시 형태 1에서는, 표시 장치 제조용의 위상 시프트 마스크 블랭크(투명 기관/위상 시프트막) 및 그 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0052] 도 1은 본 발명의 실시 형태 1에 의한 위상 시프트 마스크 블랭크의 구성을 도시하는 단면도이며, 도 2는 위상 시프트 마스크 블랭크의 성막에 사용 가능한 인라인형 스퍼터링 장치를 도시하는 모식도이다.
- [0053] 실시 형태 1의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)는, 도 1에 도시하는 바와 같이, 투명 기관(2) 상에, 크롬과 산소와 질소를 함유하는 위상 시프트막(3)이 형성된 구성을 갖는다.
- [0054] 이와 같이 구성되는 실시 형태 1의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)의 제조 방법은, 투명 기관(2)을 준비하는 준비 공정과, 투명 기관(2)의 주표면 상에, 스퍼터링에 의해, 크롬과 산소와 질소를 함유하는 위상 시프트막(3)을 성막하는 성막 공정(이하, 위상 시프트막 형성 공정이라고 하는 경우가 있음)을 포함한다.
- [0055] 이하, 각 공정을 상세하게 설명한다.
- [0056] 1. 준비 공정
- [0057] 우선, 투명 기관(2)을 준비한다.
- [0058] 투명 기관(2)의 재료는, 사용하는 노광광에 대해 투광성을 갖는 재료이면, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 합성 석영 유리, 소다 석회 유리, 무알칼리 유리를 들 수 있다.
- [0059] 2. 위상 시프트막 형성 공정
- [0060] 다음에, 도 1에 도시하는 바와 같이, 투명 기관(2)의 주표면 상에, 인라인형 스퍼터링 장치에 의한 스퍼터링법에 의해, 크롬과 산소와 질소를 함유하는 위상 시프트막(3)을 형성한다.
- [0061] 상세하게는, 이 위상 시프트막 형성 공정에서는, 크롬을 포함하는 스퍼터링 타겟을 사용하고, 스퍼터 파워를 인가하고, 불활성 가스와, 위상 시프트막을 산화 및 질화시키는 활성 가스를, 스퍼터링 타겟의 근방에 있어서의 투명 기관(2)의 반송 방향의, 그 스퍼터링 타겟에 대해 하류측으로부터 공급하여, 불활성 가스와 활성 가스를 포함하는 혼합 가스에 의한 반응성 스퍼터링에 의해, 크롬과 산소와 질소를 함유하는 위상 시프트막(3)을 성막하는 성막 공정을 행한다.
- [0062] 여기서, 스퍼터링 타겟에 대해 하류측으로부터 공급되는 불활성 가스와 활성 가스는, 공급 전에 혼합되어 있는지 여부를 불문한다. 예를 들어, 소정의 유량으로, 불활성 가스와 활성 가스를 미리 혼합한 후에, 그 혼합 가스를 하나의 가스 도입구로부터 공급해도 좋고, 또는, 소정의 유량의 불활성 가스와 활성 가스를 각각 전용의 가스 도입구로부터 공급해도 좋다.
- [0063] 위상 시프트막(3)은, 노광광의 위상을 변화시키는 성질(위상 시프트 효과)을 갖는다. 이 성질에 의해, 위상 시프트막(3)을 투과한 노광광과 투명 기관(2)만을 투과한 노광광 사이에 소정의 위상차가 생긴다. 노광광이 300nm 이상 500nm 이하의 파장 범위의 광을 포함하는 복합광인 경우, 위상 시프트막(3)은 대표 파장의 광에 대해, 소정의 위상차를 발생하도록 형성한다. 예를 들어, 노광광이 i선, h선 및 g선을 포함하는 복합광인 경우, 위상 시프트막(3)은 i선, h선 및 g선 중 어느 하나에 대해, 180도의 위상차를 발생하도록 형성한다. 또한, 위

상 시프트 효과를 발휘하도록, 예를 들어, i선에 있어서의 위상 시프트막(3)의 위상차는, 180도 \pm 10도의 범위로 설정되고, 바람직하게는 대략 180도로 설정된다. 또한, 예를 들어, i선에 있어서의 위상 시프트막(3)의 투과율은, 1% 이상 20% 이하의 범위로 설정되는 것이 바람직하다. 특히, 후술하는 실시 형태 2에서 설명하는 바와 같은 진공 자외선(이하, VUV라고 하는 경우가 있음) 조사 처리에 의해 위상 시프트막(3)의 최표면의 막질에 영향을 주고, 그 결과, 웨트 에칭에 의한 위상 시프트막의 패터닝에 의해 충분히 위상 효과를 발휘할 수 있는 단면 형상으로 하는 점에 있어서는, i선에 있어서의 위상 시프트막(3)의 투과율이, 3% 이상 15% 이하의 범위로 설정된 막 조성으로 하는 것이 바람직하다.

[0064] 위상 시프트막(3)은, 적어도 크롬(Cr)과 산소(O)와 질소(N)를 함유하는 크롬계 재료로 구성된다. 이 크롬계 재료에는, 상기 3개의 원소 외에, 필요에 따라서, 탄소(C)가 더 함유되어도 좋다. 탄소를 포함하는 크롬계 재료로 한 경우, 위상 시프트막(3)의 내약성, 세정 내성을 향상시킬 수 있다.

[0065] 구체적으로는, 위상 시프트막(3)을 구성하는 크롬계 재료로서, 예를 들어, 크롬산화질화물(CrON), 크롬탄산화질화물(CrOCN)을 들 수 있다. 또한, 이들 크롬계 재료는, 본 발명의 효과를 일탈하지 않는 범위에서, 수소(H), 불소(F)를 포함하고 있어도 좋다.

[0066] 위상 시프트막(3)은, 예를 들어, 이하와 같은 스퍼터링 타겟, 스퍼터 가스 분위기에 의해 성막할 수 있다.

[0067] 위상 시프트막(3)의 성막에 사용되는 스퍼터링 타겟으로서, 크롬(Cr)을 포함하는 것이 선택된다. 구체적으로는, 크롬(Cr), 크롬의 질화물, 크롬의 산화물, 크롬의 탄화물, 크롬의 산화질화물, 크롬의 탄화질화물, 크롬의 산화탄화물 및 크롬의 산화탄화질화물을 들 수 있다.

[0068] 위상 시프트막(3)의 성막 시에서의 스퍼터 가스 분위기는, 불활성 gas와, 위상 시프트막을 산화 및 질화시키는 활성 gas를 포함한다. 불활성 gas로서는, 성막된 위상 시프트막(3)을 구성하게 되는 막 조성 성분을 포함하지 않는 gas이며, 헬륨(He) gas, 네온(Ne) gas, 아르곤(Ar) gas, 크립톤(Kr) gas 및 크세논(Xe) gas를 들 수 있고, 이들 gas의 적어도 1종의 gas가 선택된다. 활성 gas로서는, 성막된 위상 시프트막(3)을 구성하게 되는 막 조성 성분을 포함하는 gas이며, 산소(O₂) gas, 질소(N₂) gas, 일산화질소(NO) gas, 이산화질소(NO₂) gas 및 아산화질소(N₂O) gas를 들 수 있고, 이들 gas의 적어도 1종의 gas가 선택된다. 또한, 상기 스퍼터 gas에는, 위상 시프트막을 탄화시키는 활성 gas를 포함할 수 있다. 탄화시키는 활성 gas로서는, 일산화탄소(CO) gas, 이산화탄소(CO₂) gas 및 탄화수소계 gas를 들 수 있고, 이들 gas의 적어도 1종의 gas가 선택된다. 탄화수소계 gas로서는, 예를 들어, 메탄 gas, 부탄 gas, 프로판 gas, 스티렌 gas를 들 수 있다. 또한, 상기 스퍼터 gas에는, 본 발명의 효과를 일탈하지 않는 범위의 공급량으로, 활성 gas로서 불소계 gas를 포함해도 좋다. 불소계 gas로서는, 예를 들어, CF₄ gas, CHF₃ gas, SF₆ gas나, 이들 gas에 O₂ gas를 혼합한 것을 들 수 있다.

[0069] 상술한 스퍼터링 타겟의 형성 재료와 스퍼터 가스 분위기의 가스 종류와의 조합이나, 스퍼터 가스 분위기 중의 활성 gas와 불활성 gas와의 함유 비율은, 위상 시프트막(3)을 구성하는 재료의 종류나 조성에 따라서, 적절히 결정된다.

[0070] 위상 시프트막(3)의 막 두께는, 원하는 광학 특성(위상차)이 얻어지도록, 80nm 이상 180nm 이하의 범위로 적절히 조정된다.

[0071] 위상 시프트막(3)은, 도 1에 도시하는 바와 같이, 동일 재료로 이루어지는 메인층(3a)과, 성막 후의 표면 산화에 의해, 그 메인층(3a)의 최표면으로부터 깊이 방향으로 형성된 최표면층(3b)을 갖는다. 메인층(3a)은 막 깊이 방향의 각 원소의 조성비가 대략 균일하다고(적어도 X선 광전자 분광 분석법에 의한 분석 결과에 있어서 대략 균일하다고 말할 수 있음) 하는 특성을 나타내고, 또한, 위상 시프트막(3)의 위상 시프트 효과를 발휘하는, 위상 시프트막(3)의 본체 영역이다.

[0072] 위상 시프트막(3)은 단층막 및 적층막 중 어느 것이어도 좋다. 위상 시프트막(3)을 적층막으로 구성하는 경우, 각 층의 계면간에서 조성 및 조성비를 일치시킨 후에, 예를 들어, 웨트 에칭 시의 에칭 속도를 일정하게 함으로써, 피에칭 단면에 있어서의, 소위 침식 현상의 발생을 방지하는 것이 바람직하다. 또한, 적층막의 경우, 위상 시프트막(3)의 성막 공정은 동일한 성막 조건에서 복수회 행해지는 것이 바람직하다. 복수회의 성막 공정은, 동일한 인라인형 스퍼터링 장치에 있어서 연속적으로 행해지는 것이 바람직하다. 복수회의 성막 공정을 연속적으로 행하는 경우, 예를 들어, 후술하는 바와 같은 인라인형 스퍼터링 장치를 사용한다. 또한, 성막 공정이 복수회 행해지는 경우, 위상 시프트막(3)의 성막 시에 스퍼터링 타겟에 인가하는 스퍼터 파워를 작게 할 수 있다.

- [0073] 또한, 최표면층(3b)의 막 두께는, 예를 들어, 0.1nm 이상 10nm 이하인 것이 바람직하지만, 이 범위에 한정되는 것은 아니다.
- [0074] 상술한 위상 시프트막 형성 공정에 의해, 위상 시프트막(3)의 메인층(3a) 중, 최표면층(3b)측의 상부(이하, 메인층 상부라고 하는 경우가 있음)의 파장 365nm에 있어서의 굴절률을, 메인층(3a) 중, 투명 기관(2)측의 하부(이하, 메인층 하부라고 하는 경우가 있음)의 파장 365nm에 있어서의 굴절률보다도 작게 할 수 있다. 이와 같은 구성을 갖는 위상 시프트막(3)을, 웨트 에칭에 의한 패터닝에 의해 충분히 위상 효과를 발휘할 수 있는 단면 형상으로 할 수 있다.
- [0075] 또한, 메인층 하부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률은 2.50 이상이며, 또한, 메인층 상부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률은, 2.45 이하인 것이 바람직하다. 또한, 메인층 상부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률과 메인층 하부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률과의 차는, 0.05 이상 0.25 이하인 것이 바람직하다. 파장 365nm에 있어서의 굴절률의 차가 0.05 미만인 경우나 0.25를 초과하는 경우에는, 웨트 에칭에 의한 위상 시프트막(3)의 패터닝에 의해 위상 효과를 발휘할 수 있는 정도의 단면 형상으로 하는 것이 곤란해질 가능성이 있다.
- [0076] 또한, 상술한 위상 시프트막 형성 공정에 의해, 파장 365nm로 한정되지 않고, 예를 들어, 파장 190nm 내지 파장 1000nm의 범위에서도, 그 측정 파장에 있어서의, 메인층 상부의 굴절률을 메인층 하부의 굴절률보다도 작게 할 수 있다(후술하는 도 7 및 도 13 참조).
- [0077] 위상 시프트막(3)을 구성하는 각 원소의 함유량은, 원하는 광학 특성(노광광에 대한 투과율, 위상차)이 되도록 적절히 조정된다.
- [0078] 또한, 위상 시프트막(3)을 구성하는 재료를 CrON으로 한 경우, 메인층(3a)의 각 원소의 함유량은, X선 광전자 분광 분석법(X-ray Photoelectron Spectroscopy: 이하, XPS라고 하는 경우가 있음)에 의해 분석한 결과로 나타내면, 크롬이 35원자% 이상 65원자% 이하이고, 산소가 16원자% 이상 50원자% 이하이고, 질소가 6원자% 이상 30원자% 이하의 범위로 조정된다. 바람직하게는, 크롬이 41원자% 이상 58원자% 이하이고, 산소가 21원자% 이상 43원자% 이하이고, 질소가 11원자% 이상 24원자% 이하이다.
- [0079] 위상 시프트막(3)을 구성하는 재료를 CrCOCN으로 한 경우, 메인층(3a)의 각 원소의 함유량은, XPS에 의해 분석한 결과로 나타내면, 크롬이 35원자% 이상 60원자% 이하이고, 산소가 15원자% 이상 45원자% 이하이고, 질소가 5원자% 이상 25원자% 이하이고, 탄소가 2원자% 이상 15원자% 이하의 범위로 조정된다. 바람직하게는, 크롬이 40원자% 이상 55원자% 이하이고, 산소가 20원자% 이상 40원자% 이하이고, 질소가 10원자% 이상 20원자% 이하이고, 탄소가 3원자% 이상 10원자% 이하이다.
- [0080] 또한, 위상 시프트막(3)의 메인층(3a)에서는, 상술한 바와 같이, 막 깊이 방향의 각 원소의 조성비가 대략 균일하다. 여기서, 막 깊이 방향의 각 원소의 조성비가 대략 균일하다고 함은, 상기의 성막 공정에서의 성막 조건에서 얻어지는 위상 시프트막(3)의 막 깊이 방향의 각 원소의 함유량의 중심적인 값을 기준으로 하고, 그 중심적인 함유량에 대한 소정의 변동폭의 범위 내에 메인층(3a)의 각 원소의 함유량이 수용되어 있는 것을 말한다. 예를 들어, 위상 시프트막(3)을 구성하는 재료를 CrON으로 한 경우, 크롬의 변동폭이 크롬의 중심적인 함유량에 대해 ± 5.0 원자%, 산소의 변동폭이 산소의 중심적인 함유량에 대해 ± 6.5 원자%, 질소의 변동폭이 질소의 중심적인 함유량에 대해 ± 4.5 원자%이다. 바람직하게는, 크롬의 변동폭이 ± 3.5 원자%, 산소의 변동폭이 ± 5.5 원자%, 질소의 변동폭이 ± 3.5 원자%이다. 또한, 위상 시프트막(3)을 구성하는 재료를 CrCOCN으로 한 경우, 크롬의 변동폭이 크롬의 중심적인 함유량에 대해 ± 5.0 원자%, 산소의 변동폭이 산소의 중심적인 함유량에 대해 ± 6.5 원자%, 질소의 변동폭이 질소의 중심적인 함유량에 대해 ± 4.5 원자%, 탄소의 변동폭이 탄소의 중심적인 함유량에 대해 ± 4.0 원자%이다. 바람직하게는, 크롬의 변동폭이 ± 3.5 원자%, 산소의 변동폭이 ± 5.5 원자%, 질소의 변동폭이 ± 3.5 원자%, 탄소의 변동폭이 ± 3.0 원자%이다.
- [0081] 또한, 위상 시프트막(3)의 메인층(3a)에 있어서의 막 깊이 방향의 각 원소의 조성비의 대략 균일은, 막 두께 방향의 단계적 또는 연속적인 조성 변화를 부여하는 것을 목적으로 하여, 성막 공정 중에, 스퍼터 원료나 스퍼터 가스의 공급 방법이나 공급량을 변화시키는 조작을 행하지 않고, 위상 시프트막(3)을 성막함으로써 달성된다.
- [0082] 이와 같은 위상 시프트막 형성 공정은, 예를 들어, 도 2에 도시하는 인라인형 스퍼터링 장치(11)를 사용해서 행할 수 있다.
- [0083] 스퍼터링 장치(11)는 인라인형이며, 반입 챔버(LL), 제1 스퍼터 챔버(SP1), 버퍼 챔버(BU), 제2 스퍼터 챔버(SP2) 및 반출 챔버(ULL)의 5개의 챔버로 구성되어 있다. 이들 5개의 챔버가 순서대로 연속해서 배치되어

있다.

- [0084] 트레이(도시하지 않음)에 탑재된 투명 기관(2)은, 소정의 반송 속도로, 화살표 S의 방향으로, 반입 챔버(LL), 제1 스퍼터 챔버(SP1), 버퍼 챔버(BU), 제2 스퍼터 챔버(SP2) 및 반출 챔버(ULL)의 순서대로 반송될 수 있다. 또한, 트레이(도시하지 않음)에 탑재된 투명 기관(2)은, 화살표 S와 반대의 방향으로, 반출 챔버(ULL), 제2 스퍼터 챔버(SP2), 버퍼 챔버(BU), 제1 스퍼터 챔버(SP1) 및 반입 챔버(LL)의 순서대로 되돌려질 수 있다.
- [0085] 반입 챔버(LL)와 제1 스퍼터 챔버(SP1) 사이 및 제2 스퍼터 챔버(SP2)와 반출 챔버(ULL) 사이는, 각각 구획판에 의해 구획되어 있다. 또한, 반입 챔버(LL) 및 반출 챔버(ULL)는 구획판에 의해 스퍼터링 장치(11)의 외부로부터 구획될 수 있다.
- [0086] 반입 챔버(LL), 버퍼 챔버(BU) 및 반출 챔버(ULL)는, 배기를 행하는 배기 장치(도시하지 않음)에 접속되어 있다.
- [0087] 제1 스퍼터 챔버(SP1)에는 반입 챔버(LL)측에, 위상 시프트막(3)을 형성하기 위한 크롬을 포함하는 제1 스퍼터링 타겟(13)이 배치되고, 제1 스퍼터링 타겟(13) 근방에 있어서의 투명 기관(2)의 화살표 S로 나타내는 반송 방향의, 제1 스퍼터링 타겟(13)에 대해 상류측의 위치에 제1 가스 도입구(GA11)가 배치되고, 제1 스퍼터링 타겟(13)에 대해 하류측의 위치에 제2 가스 도입구(GA12)가 배치되어 있다. 또한, 제1 스퍼터 챔버(SP1)에는 버퍼 챔버(BU)측에, 위상 시프트막(3)을 형성하기 위한 크롬을 포함하는 제2 스퍼터링 타겟(14)이 배치되고, 제2 스퍼터링 타겟(14) 근방에 있어서의 투명 기관(2)의 화살표 S로 나타내는 반송 방향의, 제2 스퍼터링 타겟(14)에 대해 상류측의 위치에 제3 가스 도입구(GA21)가 배치되고, 제2 스퍼터링 타겟(14)에 대해 하류측의 위치에 제4 가스 도입구(GA22)가 배치되어 있다.
- [0088] 여기서, 제1 스퍼터링 타겟(13)과 하류측의 제2 가스 도입구(GA12)와의 간격은, 제1 스퍼터링 타겟(13)과 상류측의 제1 가스 도입구(GA11)와의 간격보다도 넓게 설정되어 있다. 이것은, 이후에 설명한 바와 같이, 스퍼터링 타겟과 하류측 가스 도입구 사이에 거리를 설정함으로써, 스퍼터 가스 분위기에 변화를 주기 위함이다. 이와 마찬가지로, 제2 스퍼터링 타겟(14)과 하류측의 제4 가스 도입구(GA22)와의 간격은, 제2 스퍼터링 타겟(14)과 상류측의 제3 가스 도입구(GA21)와의 간격보다도 넓게 설정되어 있다.
- [0089] 또한, 제1 스퍼터 챔버(SP1)에 있어서, 스퍼터링 타겟과 하류측의 가스 도입구와의 간격은, 예를 들어, 15cm 이상 50cm 이하로 설정되고, 스퍼터링 타겟과 상류측의 가스 도입구와의 간격은, 예를 들어, 1cm 이상 5cm 이하로 설정되는 것이 바람직하다.
- [0090] 제2 스퍼터 챔버(SP2)에는 버퍼 챔버(BU)측에, 위상 시프트막(3)을 형성하기 위한 크롬을 포함하는 제3 스퍼터링 타겟(15)이 배치되고, 제3 스퍼터링 타겟(15) 근방에 있어서의 투명 기관(2)의 화살표 S로 나타내는 반송 방향의, 제3 스퍼터링 타겟(15)에 대해 상류측의 위치에 제5 가스 도입구(GA31)가 배치되고, 제3 스퍼터링 타겟(15)에 대해 하류측의 위치에 제6 가스 도입구(GA32)가 배치되어 있다.
- [0091] 여기서, 제1 스퍼터 챔버(SP1)와 마찬가지로, 제3 스퍼터링 타겟(15)과 하류측의 제6 가스 도입구(GA32)와의 간격은, 제3 스퍼터링 타겟(15)과 상류측의 제5 가스 도입구(GA31)와의 간격보다도 넓게 설정되어 있다.
- [0092] 또한, 제2 스퍼터 챔버(SP2)에 있어서도, 제1 스퍼터 챔버(SP1)와 마찬가지로, 스퍼터링 타겟과 하류측의 가스 도입구와의 간격은, 예를 들어, 15cm 이상 50cm 이하로 설정되고, 스퍼터링 타겟과 상류측의 가스 도입구와의 간격은, 예를 들어, 1cm 이상 5cm 이하로 설정되는 것이 바람직하다.
- [0093] 도 2에서는, 제1 스퍼터링 타겟(13), 제2 스퍼터링 타겟(14) 및 제3 스퍼터링 타겟(15)에, 해칭을 부여하여 나타내고 있다.
- [0094] 여기서, 단층막을 포함하는 위상 시프트막(3)을 성막하는 경우(1회 성막)를 설명한다.
- [0095] 우선, 스퍼터링 장치(11)의 반입 챔버(LL)에, 트레이(도시하지 않음)에 탑재된 투명 기관(2)을 반입한다.
- [0096] 다음에, 스퍼터링 장치(11)의 내부를 소정의 진공도로 한 후, 예를 들어, 제1 스퍼터링 타겟(13)의 하류측의 제2 가스 도입구(GA12)로부터 소정의 유량의 스퍼터 가스를, 불활성 가스와 활성 가스를 포함하는 혼합 가스로서, 제1 스퍼터 챔버(SP1)에 도입하고, 제1 스퍼터링 타겟(13)에 소정의 스퍼터 파워를 인가한다. 스퍼터 파워의 인가, 스퍼터 가스의 도입은, 투명 기관(2)이 반출 챔버(ULL)에 반송될 때까지 계속한다.
- [0097] 이와 같은 스퍼터 가스의 하류측으로부터의 공급에 의해, 챔버의 상류측[제2 가스 도입구(GA12)로부터 먼 개소]에서는, 비상 거리가 상대적으로 긴 불활성 가스의 존재율이 높아지고, 따라서 그 불활성 가스의 함유량이

소정의 함유량보다도 많은 불활성 가스·리치한 스퍼터 가스 분위기가 된다고 생각된다. 또한, 상류측으로부터 하류측으로 이동함에 따라, 불활성 가스의 함유량이 소정의 함유량까지 서서히 저하되는(비상 거리의 차이의 영향이 서서히 없어짐) 경향을 갖는 스퍼터 가스 분위기가 되고, 제2 가스 도입구(GA12)에 가까운 위치에서는, 소정의 함유량의 불활성 가스와 활성 가스를 포함하는 스퍼터 가스 분위기가 된다고 생각된다.

[0098] 그 후, 트레이(도시하지 않음)에 탑재된 투명 기관(2)을, 소정의 반송 속도로, 화살표 S의 방향으로, 반입 챔버(LL), 제1 스퍼터 챔버(SP1), 버퍼 챔버(BU), 제2 스퍼터 챔버(SP2) 및 반출 챔버(ULL)의 순서대로 반송한다. 투명 기관(2)이 제1 스퍼터 챔버(SP1)의 제1 스퍼터링 타겟(13) 부근을 통과할 때에, 반응성 스퍼터링에 의해, 투명 기관(2)의 주표면 상에 동일한 크롬계 재료로 구성되는, 단층막을 포함하는 위상 시프트막(3)이 소정의 막 두께로 성막된다. 이와 같은 위상 시프트막(3)의 성막은, 상술한 스퍼터 가스 분위기 중에서 행해진다. 이로 인해, 위상 시프트막(3)의 메인층 하부의 성막은, 챔버의 상류측에 있어서, 주로, 불활성 가스·리치한 스퍼터 가스 분위기 중에서 행해지고, 메인층 상부의 성막은, 하류측에 있어서, 주로, 소정의 함유량의 불활성 가스와 활성 가스를 포함하는 스퍼터 가스 분위기 중에서 행해진다. 이와 같은 스퍼터 가스 분위기 중에서의 반응성 스퍼터링에 의해, 투명 기관(2)이 하류측을 통과할 때의 성막 후반을 중심으로, 위상 시프트막(3)의 메인층(3a)의 성막이 진행된다고 생각된다. 이로 인해, 메인층 하부로부터 메인층 상부에 걸쳐서, 파장 365nm에 있어서의 굴절률이 저하된다고 생각되고, 메인층 상부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률을 메인층 하부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률보다도 작게 할 수 있다. 이와 같이 하여 성막된 위상 시프트막(3)에 의하면, 웨트 에칭에 의해 패터닝하여 얻어지는 위상 시프트막 패턴(3')의 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 형상을, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는, 수직 단면 형상 또는 수직에 가까운 단면 형상으로 할 수 있다.

[0099] 여기서, 위상 시프트막 패턴(3')의 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 형상의 수직화의 요인에 대해 언급한다. 단면 형상의 수직화는, 주로, 위상 시프트막 패턴(3')과 레지스트막과의 밀착성(에칭액의 침투 정도), 에칭의 등방성·이방성, 막의 깊이 방향의 에칭 속도의 차이 등이 요인이 된다.

[0100] 본 실시 형태에 있어서의 스퍼터 가스의 하류 공급 조건에서 성막하는 경우, 깊이 방향의 파장 365nm에 있어서의 굴절률은, 메인층 상부에서 작고, 메인층 하부에서 크다. 이로 인해, 위상 시프트막 패턴(3')의 엣지 부분의 피에칭 단면에 있어서의 메인층 상부에서는 에칭 속도가 느려지고, 메인층 하부에서는 에칭 속도가 빨라진다. 이에 의해, 메인층 하부에 등방성 에칭이 미칠 때까지의 사이에, 메인층 상부에의 등방성 에칭이 지나치게 진행되는 것이 억제되어, 그 피에칭 단면의 단면 형상이 수직화된다고 생각된다.

[0101] 한편, 스퍼터 가스를 제1 스퍼터링 타겟(13)의 상류측에 배치된 제1 가스 도입구(GA11)로부터 공급하여 위상 시프트막을 성막하는 경우, 그 상류측으로부터 하류측에 걸쳐서, 소정의 함유량의 불활성 가스와 활성 가스를 포함하는 스퍼터 가스 분위기가 되므로, 투명 기관(2)이 제1 스퍼터링 타겟(13)의 상방을 통과하기 전의 성막 전반으로부터 통과한 후의 성막 후반에 걸쳐서, 위상 시프트막의 메인층의 성막이 진행된다고 생각된다. 스퍼터 가스의 상류 공급 조건에서 성막하는 경우, 메인층 하부로부터 메인층 상부에 걸쳐서, 파장 365nm에 있어서의 굴절률이 상승하므로, 메인층 상부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률이 메인층 하부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률보다도 커진다. 이와 같이 성막된 위상 시프트막을 웨트 에칭에 의해 패터닝하여 얻어지는 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 형상은 테이퍼화되어 버린다.

[0102] 여기서, 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 형상이 테이퍼화되는 이유는, 파장 365nm에 있어서의 굴절률이 메인층 상부에서 크고, 메인층 하부에서 작으므로, 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 피에칭 단면에 있어서의 메인층 상부에서는 에칭 속도가 빨라지고, 메인층 하부에서는 에칭 속도가 느려진다. 이에 의해, 메인층 하부에 등방성 에칭이 미치기 전에, 메인층 상부에의 등방성 에칭이 진행되므로, 그 피에칭 단면의 단면 형상이 테이퍼화된다고 생각된다.

[0103] 또한, 위상 시프트막(3)의 성막 중, 버퍼 챔버(BU)에 접속된 배기 장치(도시하지 않음)의 메인 밸브(도시하지 않음)를 폐쇄하여 배기를 정지한 상태로 해도 좋다. 또한, 메인 밸브(도시하지 않음)를 폐쇄한 상태에서, 제2 스퍼터 챔버(SP2) 내에 스퍼터 가스를 흘리지 않고, 투명 기관(2)을 반송시켜도 좋다.

[0104] 또한, 상기의 제1 스퍼터링 타겟(13) 대신에, 제2 스퍼터링 타겟(14)을 사용해서 단층막을 포함하는 위상 시프트막(3)의 성막을 행해도 좋다. 이 경우, 제2 스퍼터링 타겟(14)의 하류측의 제4 가스 도입구(GA22)로부터 소정의 유량의 스퍼터 가스를 제1 스퍼터 챔버(SP1)에 도입하고, 제2 스퍼터링 타겟(14)에 소정의 스퍼터 파워를 인가한다. 또한, 제1 스퍼터 챔버(SP1)의 제1 스퍼터링 타겟(13) 또는 제2 스퍼터링 타겟(14) 대신에, 제2 스퍼터 챔버(SP2)의 제3 스퍼터링 타겟(15)을 사용해서 단층막을 포함하는 위상 시프트막(3)의 성막을 행해도 좋다. 이 경우, 제3 스퍼터링 타겟(15)의 하류측의 제6 가스 도입구(GA32)로부터 소정의 유량의 스퍼터 가스를

제2 스퍼터 챔버(SP2)에 도입하고, 제3 스퍼터링 타겟(15)에 소정의 스퍼터 파워를 인가한다.

- [0105] 적층막을 포함하는 위상 시프트막(3)을 성막하는 경우(복수회 성막)를 설명한다.
- [0106] 이 경우, 투명 기관(2)의 화살표 S의 방향의 반송과 화살표 S와 반대의 방향의 반송을 반복하고, 화살표 S의 방향의 반송 중마다, 위상 시프트막(3)의 일부를 구성하는 크롬계 단층막을 순차 적층함으로써, 위상 시프트막(3)을 성막하는 제1 성막 방법과, 투명 기관(2)의 화살표 S의 방향으로의 1회의 반송 중에, 제1 스퍼터링 타겟(13), 제2 스퍼터링 타겟(14) 및 제3 스퍼터링 타겟(15) 중 적어도 2개를 사용해서, 위상 시프트막(3)의 일부를 구성하는 크롬계 단층막을 순차 적층하여 위상 시프트막(3)을 성막하는 제2 성막 방법과, 제1 성막 방법과 제2 성막 방법을 조합한 제3 성막 방법이 있다. 이들 성막 방법은, 위상 시프트막(3)의 층수에 따라서, 적절히 선택된다.
- [0107] 또한, 이들의 성막 방법에서는, 단층막을 포함하는 위상 시프트막(3)의 성막과 마찬가지로, 투명 기관(2)을 화살표 S의 방향으로 반송할 때에는, 소정의 유량의 스퍼터 가스를, 성막에 사용되는 스퍼터링 타겟의 하류측으로부터 공급하여, 위상 시프트막(3)의 성막을 행한다.
- [0108] 제1 성막 방법에서는, 예를 들어, 이하의 수순에 따른다.
- [0109] 상술한 바와 같이 성막된 단층막을, 위상 시프트막(3)의 일부를 구성하는 크롬계 단층막의 1층째로 하고, 그 후에, 투명 기관(2)을, 화살표 S와 반대의 방향으로, 반출 챔버(ULL)로부터 반입 챔버(LL)까지, 순서대로 되돌리고, 다시, 상술한 1층째의 크롬계 단층막의 성막과 마찬가지로, 위상 시프트막(3)의 일부를 구성하는 크롬계 단층막의 2층째의 성막을 행한다.
- [0110] 위상 시프트막(3)의 일부를 구성하는 크롬계 단층막의 3층째 이후의 성막을 행하는 경우도, 마찬가지로 행한다.
- [0111] 이와 같은 제1 성막 방법을 사용한 성막 공정에 의해, 투명 기관(2)의 주표면 상에, 소정의 막 두께의, 동일한 크롬계 재료로 구성되는, 2층 또는 3층 이상의 적층 구조의 적층막을 포함하는 위상 시프트막(3)이 성막된다.
- [0112] 제2 성막 방법에서는, 예를 들어, 이하의 수순에 따른다.
- [0113] 우선, 스퍼터링 장치(11)의 반입 챔버(LL)에, 투명 기관(2)을 반입한다.
- [0114] 다음에, 스퍼터링 장치(11)의 내부를 소정의 진공도로 한 후, 제1 스퍼터링 타겟(13)의 하류측의 제2 가스 도입구(GA12)로부터 소정의 유량의 스퍼터 가스를 제1 스퍼터 챔버(SP1)에 도입하고, 제3 스퍼터링 타겟(15)의 하류측의 제6 가스 도입구(GA32)로부터, 제1 스퍼터 챔버(SP1)에 도입된 스퍼터 가스와 동일한 성분의 스퍼터 가스를 소정의 유량으로 제2 스퍼터 챔버(SP2)에 도입하고, 제1 스퍼터링 타겟(13) 및 제3 스퍼터링 타겟(15)에 각각 소정의 스퍼터 파워를 인가한다. 스퍼터 파워의 인가, 스퍼터 가스의 도입은, 투명 기관(2)이 반출 챔버(ULL)에 반송될 때까지 계속한다.
- [0115] 그 후, 투명 기관(2)을, 소정의 반송 속도로, 화살표 S의 방향으로, 반입 챔버(LL)로부터 반출 챔버(ULL)까지, 순서대로 반송한다. 투명 기관(2)이 제1 스퍼터 챔버(SP1)의 제1 스퍼터링 타겟(13) 부근을 통과할 때에, 반응성 스퍼터링에 의해, 투명 기관(2)의 주표면 상에, 소정의 막 두께의 크롬계 단층막의 1층째가 성막된다.
- [0116] 그 후, 투명 기관(2)이 제2 스퍼터 챔버(SP2)의 제3 스퍼터링 타겟(15) 부근을 통과할 때에, 반응성 스퍼터링에 의해, 1층째의 크롬계 단층막 상에, 소정의 막 두께의 크롬계 단층막의 2층째가 성막된다.
- [0117] 3층 구조의 적층막을 포함하는 위상 시프트막(3)의 성막을 행하는 경우, 상기의 스퍼터링 타겟 외에, 제1 스퍼터 챔버(SP1)의 제2 스퍼터링 타겟(14)을 더 사용하고, 그 제2 스퍼터링 타겟(14)의 하류측의 제4 가스 도입구(GA22)로부터 소정의 유량으로 스퍼터 가스를 공급하고, 제2 스퍼터링 타겟(14)에 소정의 스퍼터 파워를 인가한다. 이 경우, 제2 스퍼터링 타겟(14) 부근의 통과 시에 성막되는 크롬계 단층막은 위상 시프트막(3)의 2층째가 되고, 제3 스퍼터링 타겟(15) 부근의 통과 시에 성막되는 크롬계 단층막은 위상 시프트막(3)의 3층째가 된다.
- [0118] 이와 같은 제2 성막 방법을 사용한 성막 공정에 의해, 투명 기관(2)의 주표면 상에, 소정의 막 두께의, 동일한 크롬계 재료로 구성되는, 2층 또는 3층 이상의 적층 구조의 적층막을 포함하는 위상 시프트막(3)이 성막된다.
- [0119] 제3 성막 방법에서는, 상술한 제1 성막 방법 및 제2 성막 방법 중 어느 것을 먼저 행해도 좋다.
- [0120] 예를 들어, 먼저 제2 성막 방법을 행하여, 1회의 투명 기관(2)의 반송 중에 다층의 크롬계 단층막을 적층하고, 그 후에, 제1 성막 방법을 행하여, 더 필요한 층수의 크롬계 단층막을 적층함으로써, 적층 예정수의 층수를 갖는 적층막을 포함하는 위상 시프트막(3)의 성막을 행할 수 있다.

- [0121] 이와 같은 제3 성막 방법을 사용한 성막 공정에 의해, 투명 기관(2)의 주표면 상에, 소정의 막 두께의, 동일한 크롬계 재료로 구성되는, 3층 이상의 다수의 층을 갖는 적층막을 포함하는 위상 시프트막(3)이 성막된다.
- [0122] 이와 같이 하여 투명 기관(2)의 주표면 상에 위상 시프트막(3)을 형성한 후, 스퍼터링 장치(11)의 외부에 투명 기관(2)을 취출한다.
- [0123] 실시 형태 1의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)는, 이와 같은 준비 공정과, 위상 시프트막 형성 공정에 의해 제조된다.
- [0124] 이와 같이 하여 제조된 실시 형태 1의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)에 의하면, 투명 기관(2) 상에, 크롬과 산소와 질소를 함유하는 위상 시프트막(3)이 형성되어 있다. 이 위상 시프트막(3)은 동일 재료로 이루어지는 메인층(3a)과, 그 메인층(3a)의 표면 산화층인 최표면층(3b)을 갖는다. 최표면층(3b)측의 메인층 상부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률은, 투명 기관(2)측의 메인층 하부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률보다도 작다. 이와 같은 구성을 갖는 위상 시프트 마스크 블랭크(1)는, 그 위상 시프트막(3)이, 웨트 에칭에 의해, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 패터닝되는 것이 가능하다. 이 위상 시프트 마스크 블랭크(1)는, 그 위상 시프트막(3)을 패터닝함으로써 얻어지는 위상 시프트막 패턴(3')의 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 형상을, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 할 수 있는 것이므로, 해상도를 향상시켜, 양호한 CD 특성을 갖는 위상 시프트막 패턴(3')을 갖는 위상 시프트 마스크의 제조용 원판으로 할 수 있다.
- [0125] 또한, 실시 형태 1의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)의 제조 방법에 의하면, 투명 기관(2) 상에, 크롬과 산소와 질소를 함유하고, 또한 동일 재료로 이루어지는 메인층(3a)과, 그 메인층(3a)의 표면 산화층인 최표면층(3b)을 갖는 위상 시프트막(3)을, 인라인형 스퍼터링 장치에 의한 스퍼터링법에 의해 성막하는 위상 시프트막 형성 공정을 포함한다. 이 위상 시프트막 형성 공정에서는, 크롬을 포함하는 제1 스퍼터링 타겟(13)을 사용하고, 불활성 gas와, 위상 시프트막(3)을 산화 및 질화시키는 활성 gas를, 제1 스퍼터링 타겟(13)의 근방에 있어서의 투명 기관(2)의 반송 방향의, 그 제1 스퍼터링 타겟(13)에 대해 하류측으로부터 공급하여, 불활성 gas와 활성 gas를 포함하는 혼합 gas에 의한 반응성 스퍼터링에 의해 행한다. 이와 같이 하여 성막된 위상 시프트막(3)을, 웨트 에칭에 의해, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 패터닝 가능한 위상 시프트 마스크 블랭크(1)를 제조할 수 있다. 위상 시프트막 패턴(3')의 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 형상을, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 할 수 있으므로, 해상도를 향상시켜, 양호한 CD 특성을 갖는 위상 시프트막 패턴(3')에의 패터닝이 가능한 위상 시프트 마스크 블랭크(1)를 제조할 수 있다.
- [0126] 또한, 실시 형태 1에서는, 불활성 gas와 활성 gas를 미리 혼합한 혼합 gas를 하나의 가스 도입구[예를 들어, 제1 스퍼터링 타겟(13)을 사용하는 경우, 제2 가스 도입구(GA12)]로부터 공급하여 행하는, 위상 시프트막 형성 공정을 설명했지만, 이에 한정되는 것이 아니라, 미리 혼합하지 않고, 불활성 gas와 활성 gas를 각각 전용의 가스 도입구로부터 공급하면서 위상 시프트막 형성 공정을 행해도 좋다.
- [0127] 또한, 실시 형태 1에서는, 성막 공정에 상술한 구성의 인라인형 스퍼터링 장치(11)를 사용한 경우를 설명했지만, 다른 구성을 갖는 인라인형 스퍼터링 장치를 사용해도 좋다. 다른 인라인형 스퍼터링 장치로서는, 예를 들어, 제2 스퍼터 챔버(SP2) 내에, 반출 챔버(ULL)측에, 위상 시프트막(3)을 형성하기 위한 크롬을 포함하는 제4 스퍼터링 타겟(도시하지 않음)을 배치하고, 제4 스퍼터링 타겟 근방에 있어서의 투명 기관(2)의 화살표 S로 나타내는 반송 방향의, 제4 스퍼터링 타겟에 대해 상류측의 위치에 제7 가스 도입구(도시하지 않음)를 배치하고, 제4 스퍼터링 타겟에 대해 하류측의 위치에 제8 가스 도입구(도시하지 않음)를 배치한 구성을 들 수 있다. 이와 같이, 제4 스퍼터링 타겟(도시하지 않음)을 배치하는 경우에 있어서도, 다른 스퍼터링 타겟과 그 반송 방향의 양측에 배치되는 가스 도입구와의 배치 관계와 마찬가지로, 제4 스퍼터링 타겟(도시하지 않음)과 하류측의 제8 가스 도입구(도시하지 않음)와의 간격은, 제4 스퍼터링 타겟(도시하지 않음)과 상류측의 제7 가스 도입구(도시하지 않음)와의 간격보다도 넓게 설정되는 것이 바람직하다.
- [0128] 또한, 도 2에 도시한 인라인형 스퍼터링 장치에 있어서, 제1 스퍼터링 타겟(13)의 하류측에 배치된 제2 가스 도입구(GA12), 제2 스퍼터링 타겟(14)의 하류측에 배치된 제4 가스 도입구(GA22) 및 제3 스퍼터링 타겟(15)의 하류측에 배치된 제6 가스 도입구(GA32) 중 적어도 하나가 설치되어 있으면, 실시 형태 1에 있어서의 위상 시프트막(3)의 성막을 행할 수 있으므로, 굳이, 제1 스퍼터링 타겟(13)의 상류측에 배치된 제1 가스 도입구(GA11), 제2 스퍼터링 타겟(14)의 상류측에 배치된 제3 가스 도입구(GA21) 및 제3 스퍼터링 타겟(15)의 상류측에 배치된 제5 가스 도입구(GA31)의 전부 또는 일부를 설치하지 않아도 좋다.
- [0129] <실시 형태 2>

- [0130] 실시 형태 2에서는, 실시 형태 1과는 별도의, 표시 장치 제조용의 위상 시프트 마스크 블랭크(투명 기판/위상 시프트막)의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0131] 실시 형태 2의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)는, 투명 기판(2) 상에, 크롬과 산소와 질소를 함유하고, 또한, VUV가 조사된 위상 시프트막(3)이 형성된 구성을 갖는다. 또한, 이 실시 형태 2의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)는, 외관상은, 도 1에 도시한 실시 형태 1의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)와 동일한 막 구성을 갖는 것이다.
- [0132] 이와 같이 구성된, 실시 형태 2의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)의 제조 방법은, 실시 형태 1에서 설명한 위상 시프트 마스크 블랭크(1), 또는, 실시 형태 1에서 설명한 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법에 의해 얻어진 위상 시프트 마스크 블랭크(1)의 위상 시프트막(3)에 대해 행하는 VUV 조사 공정을 포함한다.
- [0133] 이하, VUV 조사 공정을 상세하게 설명한다.
- [0134] VUV 조사 공정에서는, 위상 시프트막(3)의 최표면에 대해 VUV 조사 처리를 행한다.
- [0135] 여기서, VUV 조사 처리란, 피조사체로서의 위상 시프트막(3)의 최표면 상을, 그 면 방향을 따라서, 소정의 간격을 두고, VUV 조사 장치(도시하지 않음)의 조사부(도시하지 않음)를 주사시키면서, 그 조사부(도시하지 않음)로부터 최표면에 대해 VUV를 조사해서 행하는 개질 처리를 말한다.
- [0136] VUV 조사 처리에 사용되는 VUV란, 자외선 중에서도 파장이 짧은 것을 말한다. VUV는, 주로 대기 중에서는 흡수에 의해 감쇠하지만, 진공 중에서는 감쇠를 막을 수 있는 것이 알려져 있다. 본 발명에서는, VUV란 파장이 10 nm 내지 200nm인 자외선을 말하고, 파장 100nm 내지 200nm의 것을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, VUV로서는, 예를 들어, 파장 126nm(아르곤), 파장 146nm(크립톤), 파장 172nm(크세논)의 엑시머광의 사용이 가능하지만, 본 발명에서는, 파장 172nm의 크세논 엑시머광을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 VUV 조사에 수반하여, 혹은 VUV 조사 후에, 가열 처리를 행해도 좋다. 단, 특별히, 고온(예를 들어, 200℃ 이상)의 가열을 행하지 않아도, 개질 효과는 얻어진다.
- [0137] VUV 조사 처리에 있어서의 VUV 조사 조건에 대해서는, 이하와 같이 하는 것이 바람직하다.
- [0138] 조사 분위기에는 특별히 제약은 없고, 질소 등의 불활성 가스나 진공으로 할 수 있지만, 대기 중에서도 개질 효과는 얻어진다. 단, 대기 중에서 VUV 조사 처리를 행하는 경우에는, VUV의 감쇠율을 고려하고, VUV 조사 장치의 조사부(도시하지 않음)와 위상 시프트막(3)의 최표면과의 거리를 작게 하는 것이 바람직하다.
- [0139] VUV 조사 에너지로서는, 위상 시프트막(3)의 개질 처리에 충분한 에너지로 하는 것이 중요하다. 예를 들어, 위상 시프트막(3)의 최표면에 대해, 20J/cm² 이상으로 하고, 바람직하게는 30J/cm² 이상, 보다 바람직하게는 40J/cm² 이상으로 한다. 또한, 조사 효율의 관점에서, 60J/cm² 이하인 것이 바람직하다.
- [0140] VUV 조사는, 예를 들어, 조도 30W/cm² 내지 50W/cm²의 광원(도시하지 않음)을 구비한 조사부(도시하지 않음)를 사용하고, 위상 시프트막(3)의 최표면에 대해, 20분 이상의 조사(주사에 의해 최표면의 동일 개소에 대해 복수회의 조사를 행하는 경우에는, 그 합계 시간에서의 조사)로 할 수 있다. 구체적으로는, 광원(도시하지 않음)을 조도 40W/cm²로 하고, 조사 영역의 길이를 200mm로 하고, 주사 속도를 10mm/초로 하고, 감쇠율을 70%로 한 경우, 20분 정도의 VUV 조사에 의해, 최표면에 대해 45J/cm²의 조사 에너지를 부여할 수 있다. 여기서, 감쇠율이란, 조사부(도시하지 않음)로부터의 조사량에 대한 감쇠 후의 잔존량의 비율을 말한다.
- [0141] 또한, VUV 조사는 투명 기판(2)의 감쇠율이나 조사 효율의 관점에서, 투명 기판(2)측으로부터가 아니라, 위상 시프트막(3)의 최표면측으로부터 행하는 것이 바람직하다.
- [0142] 이와 같이 하여 제조된 실시 형태 2의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)는, 그 위상 시프트막(3)이 VUV 조사 공정에 의해 개질되고, 그 위상 시프트막(3)의 최표면의 막 밀도가 2.0g/cm³ 이상이다. 최표면의 막 밀도가 2.0g/cm³ 이상인 것은, 내약성 및 세정 내성의 향상의 관점에서 바람직하고, 2.2g/cm³ 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0143] 위상 시프트막(3)은 VUV 조사 공정에 의해, 이하와 같은 특성을 갖는다.
- [0144] (1) VUV 조사 공정은, VUV 조사 공정을 행하고 있지 않은 경우와 비교하여, 위상 시프트막(3)의 최표면층(3b)의, 예를 들어, 파장 365nm에 있어서의 굴절률의 최대값을 작게 하고, 그 굴절률의 깊이 방향의 감소 경향을 작게 하고, 메인층(3a)의, 예를 들어, 파장 365nm에 있어서의 굴절률의 깊이 방향의 상승 경향을 작게 함으로써, 위상 시프트막(3)의 깊이 방향의 굴절률 차를 작게 한다고 하는 개질을 행할 수 있다[예를 들어, 후술하는 실시예 1(도 9)과 실시예 2(도 15) 참조]. 여기서, 최표면층(3b)의 굴절률이 저하되는 이유는, VUV

조사 공정에 의해 표면 조도가 증가함으로써, 결보기 굴절률이 저하되기 때문이라고 생각된다. 이와 같은 개질 처리에 의해, 위상 시프트막(3)의 메인층 상부의 굴절률이 낮고, 메인층 하부의 굴절률이 높은 위상 시프트막(3)을 얻을 수 있으므로, 위상 시프트막(3)을 패터닝하여 얻어지는 위상 시프트막 패턴(3')의 엣지 부분의 피에칭 단면에 있어서의 메인층 상부에서 에칭 속도가 느려지고, 메인층 하부에서 에칭 속도가 빨라지므로, 그 피에칭 단면의 단면 형상의 테이퍼화가 억제되어, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 된다. 또한, VUV 조사 공정에 의해, 최표면층(3b)의 굴절률의 최대값 및 감소 경향을 작게 하고, 또한, 메인층(3a)의 굴절률의 상승 경향을 작게 하는 것은, 위상 시프트막(3) 내에서 굴절률의 변화가 작으므로, 상기 패터닝에 있어서의 등방성 에칭이 진행되기 쉬워지는 결과, 상기 피에칭 단면의 단면 형상의 테이퍼화의 억제에 기여한다고 생각된다.

[0145] 이에 대해, 크롬을 포함하는 스퍼터링 타겟을 사용하고, 불활성 가스와, 그 위상 시프트막을 산화 및 질화시키는 활성 가스를, 상기 스퍼터링 타겟의 근방에 있어서의 상기 투명 기관의 반송 방향의, 그 스퍼터링 타겟에 대해 상류측으로부터 공급하여 성막한 위상 시프트막을 갖는 종래의 위상 시프트 마스크 블랭크에서는, VUV 조사 공정은, VUV 조사 공정을 행하고 있지 않은 경우와 비교하여, 위상 시프트막의 최표면층의, 예를 들어, 파장 365nm에 있어서의 굴절률의 최대값을 작게 하고, 그 굴절률의 깊이 방향의 상승 경향을 크게 하고, 메인층의, 예를 들어, 파장 365nm에 있어서의 굴절률의 깊이 방향의 감소 경향을 작게 하거나, 혹은, 대략 플랫폼으로 함으로써, 위상 시프트막(3)의 깊이 방향의 굴절률 차를 크게 한다고 하는 개질을 행한다[예를 들어, 후술하는 비교예 1(도 9), 비교예 2(도 15) 참조].

[0146] (2) VUV 처리 공정은, 최표면의 습윤성을 개선하는 효과가 있으므로, 위상 시프트막(3)과 레지스트막의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 따라서, VUV 처리에 의해 레지스트막과 위상 시프트막(3)의 계면에서의 에칭액의 침투를 느리게 함으로써 테이퍼화가 억제된다.

[0147] (3) VUV 조사 공정은, 최표면의 막 밀도를 높게 변화시킨다고 하는 개질을 행할 수 있다. 위상 시프트막(3)의 최표면의 막 밀도가 상승하는 이유로서는, VUV 조사 처리에 의해, 최표면에 존재하는 크롬 원자의 주변의 공공에 다른 원자가 공급되어 공공이 매립되기 때문이라고 생각된다. 다른 원자로서는, 예를 들어 산소 원자를 들 수 있다. 이 경우, 공공이 산소 원자에 의해 매립됨으로써, 최표면에 있어서의 「CrO」의 밀도가 상승하는 결과, 최표면의 막 밀도가 상승하는 것으로 생각된다.

[0148] 구체적으로는, VUV 조사 공정에 의해, 최표면의 막 밀도를 2.0g/cm³ 이상으로 바꿀 수 있다. 또한, 최표면의 막 밀도의 상승은, 위상 시프트막(3)에 대한 패터닝 시에 사용할 수 있는 레지스트막(5)과의 밀착성을 향상시키는 한 요인이 될 가능성이 있다고 생각된다.

[0149] 또한, 최표면의 막 밀도의 상승이 상술한 바와 같이 「CrO」의 밀도의 상승에 유래한다고 가정하면, 그 가정은, 위상 시프트막 패턴(3')의 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 형상을, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 할 수 있다는 효과에 의해 뒷받침할 수 있는 것으로 생각된다. 즉, 최표면에 산소(O)가 공급되면, 에칭 속도를 빠르게 하는 질소(N)의 함유량이 상대적으로 감소하므로, 위상 시프트막(3)에 대한 패터닝 시의 등방 에칭(웨트 에칭)에 있어서, 당해 엣지 부분의 피에칭 단면 중, 레지스트막(5) 근방의 피에칭 단면(최표면 근방) 부분의 에칭 속도가 느려진다. 이로 인해, 그 레지스트막(5) 근방의 피에칭 단면 부분은, 에칭에 의해 투명 기관(2)의 주표면이 노출된 후, 엣지 부분의 하측 부분에 미칠 때까지 유지할 수 있고, 레지스트막(5) 근방의 피에칭 단면 부분에는, 에칭액에 의한, 소위 침식 현상의 발생이 적어진다고 생각되기 때문이다.

[0150] 또한, 최표면의 막 밀도는, 예를 들어, X선 반사율 분석법(XRR)에 의해 측정할 수 있다. 실시예, 비교예에 있어서의 최표면의 막 밀도의 값은, 위상 시프트막(3)의 막 두께 방향으로 복수 분할해서 시뮬레이션함으로써 피팅했을 때의 피팅 타당성을 나타내는 수치 지표 Fit R이 0.025 이하가 되는 시뮬레이션 조건에 의해 얻었다.

[0151] (4) VUV 조사 공정은, 메인층(3a)의 막 깊이 방향의 각 원소의 조성비를 변화시키지 않는다. 이로 인해, 메인층(3a)의 막 깊이 방향의 각 원소의 조성비는, VUV 조사 공정을 행하고 있지 않은 경우와 마찬가지로, 대략 균일한 상태이다. 즉, VUV 조사 공정을 행해도, VUV 조사 공정 전에 있어서의 위상 시프트막(3)의 메인층(3a)의 막 깊이 방향의 각 원소의 조성비에 큰 변화를 주는 일이 없으므로, 위상 시프트막(3)은, 원하는 광학 특성(투과율, 위상차)을 유지할 수 있다.

[0152] (5) VUV 조사 공정은, 상술한 바와 같이, 성막 시의 위상 시프트막(3)의 투과율을 거의 변화시킬 수 없어, 위상 시프트막(3)을 패터닝하여 얻어지는 위상 시프트막 패턴(3')의 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 형상을, VUV 조사 공정을 행하고 있지 않은 경우와는 완전히 다르며, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상의

로 할 수 있다. 또한, VUV 조사 공정은, 성막 시의 위상 시프트막(3)의 반사율을 거의 변화시키지 않는다. 이것은, 위상 시프트막 패턴(3')의 CD 편차를 매우 좁은 범위로 제어할 수 있을 가능성을 나타내는 것이며, 이 점에서, VUV 조사 공정은 유효하다고 생각된다.

[0153] 실시 형태 2의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)는, 준비 공정과, 위상 시프트막 형성 공정과, VUV 조사 공정에 의해 제조된다.

[0154] 이와 같이 하여 제조된 실시 형태 2의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)에 의하면, 투명 기관(2) 상에, 크롬과 산소와 질소를 함유하고, 또한, VUV 조사 처리된 위상 시프트막(3)이 형성되어 있다. 이 위상 시프트막(3)은, 실시 형태 1과 마찬가지로, 동일 재료로 이루어지는 메인층(3a)과, 그 메인층(3a)의 표면 산화층인 최표면층(3b)을 갖는다. 최표면층(3b)측의 메인층 상부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률은, 투명 기관(2)측의 메인층 하부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률보다도 작고, 또한, 최표면의 막 밀도가 2.0g/cm³ 이상이다. 이로 인해, 이 위상 시프트 마스크 블랭크(1)는, 그 위상 시프트막(3)이, 웨트 에칭에 의해, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 위상 시프트막을 패터닝하는 것이 가능하다. 이 위상 시프트 마스크 블랭크(1)는, 그 위상 시프트막(3)을 패터닝함으로써 얻어지는 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 형상을, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 할 수 있는 것이므로, 해상도를 향상시켜, 양호한 CD 특성을 갖는 위상 시프트막 패턴을 갖는 위상 시프트 마스크의 제조용 원판으로 할 수 있다.

[0155] 또한, 실시 형태 2의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)의 제조 방법에 의하면, 투명 기관(2) 상에, 크롬과 산소와 질소를 함유하고, 또한, 동일 재료로 이루어지는 메인층(3a)과, 그 메인층(3a)의 표면 산화층인 최표면층(3b)을 갖는 위상 시프트막(3)을 인라인형 스퍼터링 장치에 의한 스퍼터링법에 의해 성막하는 위상 시프트막 형성 공정과, 성막된 위상 시프트막(3)의 최표면에 대해 VUV 조사 처리를 행하는 VUV 조사 공정을 포함한다. 이 위상 시프트막 형성 공정에서는, 실시 형태 1과 마찬가지로, 제1 스퍼터링 타겟(13)을 사용하고, 불활성 gas와, 활성 gas를, 제1 스퍼터링 타겟(13)에 대해 하류측으로부터 공급하여, 불활성 gas와 활성 gas를 포함하는 혼합 gas에 의한 반응성 스퍼터링에 의해 행한다. 이에 의해, 성막된 위상 시프트막(3)의 최표면층(3b)측의 메인층 상부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률을, 투명 기관(2)측의 메인층 하부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률보다도 작게 할 수 있다. 또한, VUV 조사 공정은 위상 시프트막(3)의 최표면층(3b)의, 예를 들어, 파장 365nm에 있어서의 굴절률의 최대값을 작게 하고, 그 굴절률의 감소 경향을 작게 하고, 메인층(3a)의, 예를 들어, 파장 365nm에 있어서의 굴절률의 상승 경향을 작게 하고, 또한, 최표면의 막 밀도를 2.0g/cm³ 이상으로 변화시킨다. 이로 인해, 웨트 에칭에 의해, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 위상 시프트막(3)을 패터닝 가능한 위상 시프트 마스크 블랭크(1)를 제조할 수 있다. 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 형상을, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 할 수 있으므로, 해상도를 향상시켜, 양호한 CD 특성을 갖는 위상 시프트막 패턴에의 패터닝이 가능한 위상 시프트 마스크 블랭크(1)를 제조할 수 있다.

[0156] 또한, 실시 형태 2에 있어서의 위상 시프트막 형성 공정에 의해 성막된 투명 기관(2)의 위상 시프트막(3)에 대해, 그 성막 직후에, 후속 공정으로서의 VUV 조사 공정을 행해도 좋고, 혹은, 성막 후의 소정의 기간, 소정의 케이스 내에 보관한 후에, VUV 조사 공정을 행해도 좋다. 보관은, 예를 들어, 1개월 정도의 기간이어도 좋지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 보관 전에 VUV 처리 공정을 행하면, 예를 들어, 1개월 정도의 보관 후에도, 세정의 유무(황산 세정을 제외함)에 관계없이, 레지스트 패턴을 마스크로 하여 웨트 에칭에 의해 형성되는 위상 시프트막 패턴의 단면 형상은, VUV 처리가 이루어져 있지 않은 단면 형상과 비교해서 양호해진다. 보관 후에 VUV 조사 공정을 행할 때에는, 소정의 막 세정을 행할 필요는 없다. 보관 중에 위상 시프트막(3)의 최표면 등의 노출 부분이 약간 오염될 가능성은 있지만, 가령 오염된 상태라도, VUV 조사 공정에 의한 개질 효과에 영향을 주지 않는다. 바람직하게는, 레지스트막 형성의 직전에 VUV 조사 공정을 행하는 것이 바람직하다. 또한, 포토마스크 블랭크의 제조 과정에 있어서, 위상 시프트막(3)의 표면을 황산 세정하고, 그 후에 위상 시프트막(3) 상에, 레지스트 패턴을 형성하면, 위상 시프트막 패턴의 단면 형상은 테이퍼 형상으로 되지만, 위상 시프트막(3)의 황산 세정 후, 레지스트막 형성 전에 VUV 조사를 행함으로써, 위상 시프트막 패턴의 단면 형상은 테이퍼 형상으로 되기 어려워, 수직화할 수 있는 가능성이 있다. 즉, 위상 시프트막(3)의 표면을 황산 세정하면, 레지스트막과 위상 시프트막(3)의 막 표면의 밀착성이 현저하게 저하되므로, 레지스트 패턴을 마스크로 한 웨트 에칭 프로세스 후의 단면 형상이 매우 큰 테이퍼 형상으로 되어 버리므로, 위상 시프트막의 해상도를 유효하게 활용할 수 없다. 위상 시프트막(3)의 황산 세정 후이어도 VUV 조사 공정을 행함으로써, 대폭으로 위상 시프트막 패턴의 단면 형상을 개선할 수 있다. 또한, 위상 시프트막(3)에의 황산 세정 후의 린스를 강화하고, 황 성분을 최대한 저감한 후에 VUV 조사 공정을 행함으로써 위상 시프트막 패턴의 단면 형상을 수직화할 수 있는 가

능성이 있다.

- [0157] VUV 조사 공정을 행한 실시 형태 2의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)는, 그 VUV 조사 공정 직후에, 위상 시프트 마스크의 제조 방법에 있어서의 제조용 원판으로서 사용해도 좋다. 또한, 위상 시프트 마스크 블랭크(1)를 소정의 기간, 소정의 케이스 내에 보관해도, 위상 시프트막(3)에 대한 VUV 조사 처리에 의한 개질 효과가 유지된다. 이로 인해, 보관 후에, 위상 시프트 마스크의 제조 방법에 있어서의 제조용 원판으로서 사용할 수 있다. 이와 같이, 위상 시프트 마스크 블랭크(1)를 보관할 수 있으므로, 일정량의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)를 스톡해 두고, 출하 시나 위상 시프트 마스크의 제조 시 등에 이용할 수 있어, 그 취급성을 향상시킬 수 있다. 또한, 보관은, 예를 들어, 2주간 정도의 기간이어도 좋지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0158] <실시 형태 3>
- [0159] 실시 형태 3에서는, 표시 장치 제조용의 위상 시프트 마스크(투명 기관/위상 시프트막 패턴)의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0160] 도 3의 (a) 내지 도 3의 (e)는 본 발명의 실시 형태 3에 의한 위상 시프트 마스크의 제조 방법의 각 공정을 도시하는 단면도이며, 도 1 및 도 2와 동일 구성 요소에는 동일 부호를 부여하여 중복 설명을 생략한다.
- [0161] 실시 형태 3의 위상 시프트 마스크(30)는, 투명 기관(2) 상에 위상 시프트막 패턴(3')이 형성된 구성을 갖는다.
- [0162] 이와 같이 구성된, 실시 형태 3의 위상 시프트 마스크의 제조 방법에서는, 우선, 실시 형태 1 혹은 2에서 설명한 위상 시프트 마스크 블랭크(1)(도 1 참조), 또는, 실시 형태 1 혹은 2에서 설명한 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법에 의해 얻어진 위상 시프트 마스크 블랭크(1)의 위상 시프트막(3) 상에, 레지스트막 패턴(5')을 형성하는 레지스트막 패턴 형성 공정을 행한다.
- [0163] 상세하게는, 이 레지스트막 패턴 형성 공정에서는, 우선, 도 3의 (a)에 도시하는 바와 같이, 투명 기관(2) 상에 크롬계 재료로 이루어지는 위상 시프트막(3)이 형성된 위상 시프트 마스크 블랭크(1)를 준비한다. 그 후, 도 3의 (b)에 도시하는 바와 같이, 위상 시프트막(3) 상에 레지스트막(5)을 형성한다. 그 후, 도 3의 (c)에 도시하는 바와 같이, 레지스트막(5)에 대해 소정의 사이즈의 패턴을 묘화한 후, 레지스트막(5)을 소정의 현상액으로 현상하여, 레지스트막 패턴(5')을 형성한다.
- [0164] 레지스트막(5)에 묘화하는 패턴으로서, 라인 앤 스페이스 패턴이나 홀 패턴을 들 수 있다.
- [0165] 다음에, 도 3의 (d)에 도시하는 바와 같이, 레지스트막 패턴(5')을 마스크로 하여 위상 시프트막(3)을 웨트 에칭하여, 위상 시프트막 패턴(3')을 형성하는 위상 시프트막 패턴 형성 공정을 행한다.
- [0166] 위상 시프트막(3)을 웨트 에칭하는 에칭액은, 크롬계 재료로 구성된 위상 시프트막(3)을 선택적으로 에칭할 수 있는 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는, 질산 제2 세류 암모늄과 과염소산을 포함하는 에칭액을 들 수 있다.
- [0167] 위상 시프트막 패턴(3')의 형성 후, 도 3의 (e)에 도시하는 바와 같이, 레지스트막 패턴(5')을 박리한다.
- [0168] 실시 형태 3의 위상 시프트 마스크(30)는, 이와 같은 레지스트막 패턴 형성 공정과, 위상 시프트막 패턴 형성 공정에 의해 제조된다.
- [0169] 위상 시프트막 패턴(3')은, 위상 시프트 마스크 블랭크(1)의 위상 시프트막(3)과 마찬가지로, 노광광의 위상을 변화시키는 성질을 갖는다. 이 성질에 의해, 위상 시프트막 패턴(3')을 투과한 노광광과 투명 기관(2)만을 투과한 노광광 사이에 소정의 위상차가 생긴다. 노광광이 300nm 이상 500nm 이하의 파장 범위의 광을 포함하는 복합광인 경우, 위상 시프트막 패턴(3')은 대표 파장의 광에 대해, 소정의 위상차를 발생하도록 형성한다. 예를 들어, 노광광이 i선, h선 및 g선을 포함하는 복합광인 경우, 위상 시프트막 패턴(3')은 i선, h선 및 g선 중 어느 하나에 대해, 180도의 위상차를 발생하도록 형성한다. 또한, 위상 시프트 효과를 발휘하기 위해, 예를 들어, i선에 있어서의 위상 시프트막 패턴(3')의 위상차는, 180도 \pm 10도의 범위로 설정되고, 바람직하게는 대략 180도로 설정된다. 또한, 예를 들어, i선에 있어서의 위상 시프트막 패턴(3')의 투과율은, 1% 이상 20% 이하, 특히 바람직하게는, 3% 이상 15% 이하의 범위로 설정되는 것이 바람직하다.
- [0170] 위상 시프트막 패턴(3')의 각 원소의 조성비는, 위상 시프트막 패턴(3')의 최표면으로부터 막 깊이 방향을 향해 형성된 최표면층(3b) 및 위상 시프트막 패턴(3')과 투명 기관(2)과의 계면 영역을 제외한 메인층(3a)에 있어서 대략 균일하다. 단, 위상 시프트막 패턴(3')의 최표면으로부터 막 깊이 방향을 향해 형성된 최표면층(3b) 및 투명 기관(2)에 가까운 계면 영역에서는, 조성은 균일하지 않다.

- [0171] 이와 같은 위상 시프트막 패턴(3')의 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 형상은, 위상 시프트막(3)의 최표면이 상술한 VUV 조사 처리를 받고 있으므로, 테이퍼 형상으로 되기 어렵다.
- [0172] 여기서, 위상 시프트막 패턴(3')의 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 각도(θ)(후술하는 도 12 참조)는, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘시키는 점에서, 가능한 한, 90도 또는 이 90도에 가까운 각도인 것이 바람직하다.
- [0173] 단, 단면 각도(θ)가 90도 또는 이 90도에 가까운 각도가 아니어도, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘시키는 것이 가능하다. 예를 들어, 위상 시프트막 패턴(3')의 엣지 부분의 피에칭 단면 중, 투명 기판(2)에 가까운 엣지 부분의 피에칭 단면 부분에 약간, 끝단 부분이 있었다고 해도, 레지스트막 패턴(5')에 가까운 위상 시프트막 패턴(3')의 엣지 부분의 피에칭 단면이 많은 부분이 90도 또는 이 90도에 가까운 각도이면, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘시키는 것이 가능하다.
- [0174] 이와 같이 제조된 표시 장치 제조용의 위상 시프트 마스크(30)는, 등배 노광의 프로젝션 노광에 사용되어 위상 시프트 효과를 충분히 발휘한다. 특히, 그 노광 환경으로서, 개구수(NA)는, 바람직하게는 0.06 내지 0.15, 보다 바람직하게는 0.08 내지 0.10이며, 코히런스 팩터(σ)는 바람직하게는 0.5 내지 1.0이다.
- [0175] 실시 형태 3의 위상 시프트 마스크(30)의 제조 방법에 의하면, 실시 형태 1 혹은 2에서 설명한 위상 시프트 마스크 블랭크(1), 또는, 실시 형태 1 혹은 2에서 설명한 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법에 의해 얻어진 위상 시프트 마스크 블랭크(1)를 사용해서 위상 시프트 마스크(30)를 제조한다. 이로 인해, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 위상 시프트막 패턴(3')을 갖는 위상 시프트 마스크(30)를 제조할 수 있다. 위상 시프트막 패턴(3')이 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있으므로, 해상도를 향상시켜, 양호한 CD 특성을 갖는 위상 시프트막 패턴(3')을 갖는 위상 시프트 마스크(30)를 제조할 수 있다. 이 위상 시프트 마스크(30)는, 라인 앤 스페이스 패턴이나 콘택트 홀의 미세화에 대응할 수 있다.
- [0176] 또한, 실시 형태 3에서는, 위상 시프트 마스크(30)의 제조용 원판으로서, 투명 기판/위상 시프트막의 구성을 갖는 위상 시프트 마스크 블랭크(1)를 사용해서 설명했지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 투명 기판/위상 시프트막/레지스트막의 구성[도 3의 (b) 참조]을 갖는 위상 시프트 마스크 블랭크를 위상 시프트 마스크(30)의 제조용 원판으로 해도 좋다.
- [0177] 또한, 실시 형태 3에서는, 레지스트막 패턴 형성 공정 전에 있어서, 위상 시프트 마스크 블랭크(1)의 위상 시프트막(3)에 대해, 필요에 따라서, 막 세정을 행해도 좋다. 막 세정에는, 공지의 세정 방법을 사용할 수 있다. 단, 황(S) 성분을 포함하는 세정액(예를 들어, 황산과수)을 사용하는 세정 방법 이외의 세정 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 황(S) 성분을 포함하는 세정액을 사용한 막 세정에서는, 그 황(S) 성분이 위상 시프트막(3) 상에 잔류한다. 이로 인해, 그 잔류된 황(S) 성분으로 인해, 위상 시프트막(3)을 패터닝하여 위상 시프트막 패턴(3')을 얻을 때에, 그 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 형상이 테이퍼 형상으로 되기 쉬워지기 때문이다.
- [0178] <실시 형태 4>
- [0179] 실시 형태 4에서는, 표시 장치 제조용의 위상 시프트 마스크 블랭크(투명 기판/차광막 패턴/위상 시프트막) 및 그 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0180] 도 4는 본 발명의 실시 형태 4에 의한 위상 시프트 마스크 블랭크의 구성을 도시하는 단면도이며, 도 5의 (a) 내지 도 5의 (f)는 도 4에 도시한 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법의 각 공정을 도시하는 단면도이며, 도 1 내지 도 3과 동일 구성 요소에는 동일 부호를 붙여서 중복 설명을 생략한다.
- [0181] 실시 형태 4의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)는, 투명 기판(2)과, 이 투명 기판(2)의 주표면 상에 형성된 차광막 패턴(4')과, 이 차광막 패턴(4') 및 투명 기판(2)의 주표면 상에 형성된 위상 시프트막(3)으로 구성되어 있다.
- [0182] 이와 같이 구성된, 실시 형태 4의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)의 제조 방법은, 투명 기판(2)을 준비하는 준비 공정과, 투명 기판(2)의 주표면 상에, 스퍼터링에 의해, 차광막(4)을 성막하는 성막 공정(이하, 차광막 형성 공정이라고 하는 경우가 있음)과, 차광막(4)을 패터닝하여 차광막 패턴(4')을 형성하는 차광막 패턴 형성 공정과, 차광막 패턴(4') 상에, 크롬과 산소와 질소를 함유하는 위상 시프트막(3)을 성막하는 위상 시프트막 형성 공정을 포함한다.
- [0183] 이하, 각 공정을 상세하게 설명한다.
- [0184] 1. 준비 공정

- [0185] 우선, 투명 기관(2)을 준비한다.
- [0186] 이 준비 공정은, 실시 형태 1에 있어서의 준비 공정과 마찬가지로 행한다.
- [0187] 2. 차광막 형성 공정
- [0188] 다음에, 도 5의 (a)에 도시하는 바와 같이, 투명 기관(2)의 주표면 상에, 스퍼터링에 의해, 차광막(4)을 형성한다.
- [0189] 상세하게는, 이 차광막 형성 공정에서는, 스퍼터 가스 분위기에서 스퍼터 파워를 인가하여 소정의 재료로 구성되는 차광막(4)을 성막하는 성막 공정을 행한다.
- [0190] 차광막(4)은 위상 시프트막(3)과의 합계로, 노광광에 대한 광학 농도가 2.8 이상, 바람직하게는 3.0 이상이 되도록, 차광막(4)을 구성하는 재료나 막 두께가 조정된다.
- [0191] 차광막(4)을 구성하는 재료는, 특별히 한정되지 않지만, 마스크 블랭크에 사용되고 있는 재료인 것이 바람직하다. 마스크 블랭크에 사용되고 있는 재료로서는, 예를 들어, 크롬을 포함하는 재료, 탄탈륨을 포함하는 재료 및 금속과 규소(Si)를 포함하는 재료(금속 실리콘 재료)를 들 수 있다. 크롬을 포함하는 재료로서는, 크롬(Cr)을 포함하는 것이면, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 크롬(Cr), 크롬의 산화물, 크롬의 질화물, 크롬의 탄화물 및 크롬의 불화물을 들 수 있다. 탄탈륨을 포함하는 재료로서는, 탄탈륨(Ta)을 포함하는 것이면, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 탄탈륨(Ta), 탄탈륨의 산화물 및 탄탈륨의 질화물을 들 수 있다. 금속 실리콘 재료로서, 예를 들어, 금속 실리콘의 질화물, 금속 실리콘의 산화물, 금속 실리콘의 산화질화물, 금속 실리콘의 탄화질화물, 금속 실리콘의 산화탄화물 및 금속 실리콘의 산화탄화질화물을 들 수 있다. 금속으로서, 몰리브덴(Mo), 탄탈륨(Ta), 텅스텐(W), 티타늄(Ti) 등의 전이 금속을 들 수 있다. 금속과 규소의 조성은, 차광막(4)의 광학 특성의 관점으로부터 조정된다. 금속과 규소의 비율은, 금속의 종류나 차광막에 요구되는 광학 특성에 따라서, 적절히 선택되고, 금속:규소=1:1 이상 1:9 이하가 바람직하다.
- [0192] 또한, 차광막(4)을 구성하는 재료는, 필요에 따라서, 산소(O), 질소(N), 탄소(C) 등의 다른 원소를 포함하고 있어도 좋다.
- [0193] 차광막(4)은, 1개의 층으로 구성되는 경우 및 복수의 층으로 구성되는 경우 중 어느 것이어도 좋다. 차광막(4)이 복수의 층으로 구성되는 경우, 예를 들어, 위상 시프트막(3)측에 형성되는 차광층과 차광층 상에 형성되는 반사 방지층으로 구성되는 적층 구조의 경우가 있다. 차광층은 1개의 층으로 구성되는 경우 및 복수의 층으로 구성되는 경우 중 어느 것이어도 좋다. 차광층으로서, 예를 들어, 크롬 질화물(CrN), 크롬 탄화물(CrC), 크롬 탄화질화물(CrCN)을 들 수 있다. 반사 방지층은 노광광의 반사율을 저감시키는 목적으로, 차광막의 표면에 설치되고, 반사 방지층은 1개의 층으로 구성되는 경우 및 복수의 층으로 구성되는 경우 중 어느 것이어도 좋다. 반사 방지층으로서, 예를 들어, 크롬산화질화물(CrON)을 들 수 있다.
- [0194] 차광막(4)의 성막에는 클러스터형 스퍼터링 장치, 인라인형 스퍼터링 장치 등의 스퍼터링 장치가 사용된다.
- [0195] 차광막(4)은, 예를 들어, 이하와 같은 스퍼터링 타겟, 스퍼터 가스 분위기에 의해 성막할 수 있다.
- [0196] 크롬을 포함하는 재료로 이루어지는 차광막(4)의 성막에 사용되는 스퍼터링 타겟으로서, 크롬(Cr) 또는 크롬 화합물을 포함하는 것이 선택된다. 구체적으로는, 크롬(Cr), 크롬의 질화물, 크롬의 산화물, 크롬의 탄화물, 크롬의 산화질화물, 크롬의 탄화질화물, 크롬의 산화탄화물 및 크롬의 산화탄화질화물을 들 수 있다.
- [0197] 크롬을 포함하는 재료로 이루어지는 차광막(4)의 성막 시에서의 스퍼터 가스 분위기는, 질소(N₂) 가스, 일산화질소(NO) 가스, 이산화질소(NO₂) 가스, 아산화질소(N₂O) 가스, 일산화탄소(CO) 가스, 이산화탄소(CO₂) 가스, 산소(O₂) 가스, 탄화수소계 가스 및 불소계 가스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 활성 가스와, 헬륨(He) 가스, 네온(Ne) 가스, 아르곤(Ar) 가스, 크립톤(Kr) 가스 및 크세논(Xe) 가스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 불활성 가스와의 혼합 가스를 포함한다. 탄화수소계 가스로서는, 예를 들어, 메탄 가스, 부탄 가스, 프로판 가스, 스티렌 가스를 들 수 있다.
- [0198] 상술한 스퍼터링 타겟의 형성 재료와 스퍼터 가스 분위기의 가스 종류와의 조합이나, 스퍼터 가스 분위기 중의 활성 가스와 불활성 가스와의 혼합 비율은, 차광막(4)을 구성하는 크롬계 재료의 종류나 조성에 따라서, 적절히 결정된다.
- [0199] 탄탈륨을 포함하는 재료로 이루어지는 차광막(4)의 성막에 사용되는 스퍼터링 타겟으로서, 탄탈륨(Ta) 또는

탄탈륨 화합물을 포함하는 것이 선택된다. 구체적으로는, 탄탈륨(Ta), 탄탈륨의 산화물 및 탄탈륨의 질화물을 들 수 있다.

[0200] 탄탈륨을 포함하는 재료로 이루어지는 차광막(4)의 성막 시에서의 스퍼터 가스 분위기는, 질소(N_2) 가스, 일산화 질소(NO) 가스, 이산화질소(NO_2) 가스, 아산화질소(N_2O) 가스, 일산화탄소(CO) 가스, 이산화탄소(CO_2) 가스 및 산소(O_2) 가스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 활성 gas와, 헬륨(He) 가스, 네온(Ne) 가스, 아르곤(Ar) 가스, 크립톤(Kr) 가스 및 크세논(Xe) 가스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 불활성 gas와의 혼합 gas를 포함한다.

[0201] 상술한 스퍼터링 타겟의 형성 재료와 스퍼터 가스 분위기의 가스 종류와의 조합이나, 스퍼터 가스 분위기 중의 활성 gas와 불활성 gas와의 혼합 비율은, 차광막(4)을 구성하는 탄탈륨을 포함하는 재료의 종류나 조성에 따라서, 적절히 결정된다.

[0202] 금속 실리사이드 재료로 이루어지는 차광막(4)의 성막에 사용되는 스퍼터링 타겟으로서는, 금속과, 규소(Si)를 포함하는 것이 선택된다. 구체적으로는, 금속 실리사이드, 금속 실리사이드의 질화물, 금속 실리사이드의 산화물, 금속 실리사이드의 탄화물, 금속 실리사이드의 산화질화물, 금속 실리사이드의 탄화질화물, 금속 실리사이드의 산화탄화물 및 금속 실리사이드의 산화탄화질화물을 들 수 있다.

[0203] 금속 실리사이드 재료로 이루어지는 차광막(4)의 성막 시에서의 스퍼터 가스 분위기는, 질소(N_2) 가스, 일산화 질소(NO) 가스, 이산화질소(NO_2) 가스, 아산화질소(N_2O) 가스, 일산화탄소(CO) 가스, 이산화탄소(CO_2) 가스 및 산소(O_2) 가스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 활성 gas와, 헬륨(He) 가스, 네온(Ne) 가스, 아르곤(Ar) 가스, 크립톤(Kr) 가스 및 크세논(Xe) 가스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 불활성 gas와의 혼합 gas를 포함한다.

[0204] 상술한 스퍼터링 타겟의 형성 재료와 스퍼터 가스 분위기의 가스 종류와의 조합이나, 스퍼터 가스 분위기 중의 활성 gas와 불활성 gas와의 혼합 비율은, 차광막(4)을 구성하는 금속 실리사이드 재료의 종류나 조성에 따라서, 적절히 결정된다.

[0205] 차광막 형성 공정은, 예를 들어, 도 2에 도시하는 스퍼터링 장치(11)를 사용해서 행할 수 있다.

[0206] 여기서는, 크롬을 포함하는 재료로 이루어지는 차광막(4)을 형성하는 경우를 예를 들어 설명한다.

[0207] 우선, 예를 들어, 차광층과 반사 방지층으로 구성되는 적층 구조의 차광막(4)을 형성하는 경우, 제1 스퍼터 챔버(SP1)에, 차광막(4)의 차광층을 형성하기 위한 크롬을 포함하는 제1 스퍼터링 타겟(13)을 배치하고, 제2 스퍼터 챔버(SP2)에, 차광막(4)의 반사 방지층을 형성하기 위한 크롬을 포함하는 제3 스퍼터링 타겟(15)을 배치한다.

[0208] 그 후, 차광막(4)을 형성하기 위해, 트레이(도시하지 않음)에 탑재된 투명 기관(2)을 반입 챔버(LL)에 반입한다.

[0209] 그 후, 스퍼터링 장치(11)의 내부를 소정의 진공도로 한 상태에서, 제2 가스 도입구(GA12)로부터 소정의 유량의 스퍼터 가스를 도입하고, 제1 스퍼터링 타겟(13)에 소정의 스퍼터 파워를 인가한다. 또한, 제6 가스 도입구(GA32)로부터 소정의 유량의 스퍼터 가스를 도입하고, 제3 스퍼터링 타겟(15)에 소정의 스퍼터 파워를 인가한다. 스퍼터 파워의 인가, 스퍼터 가스의 도입은, 투명 기관(2)이 반출 챔버(ULL)에 반송될 때까지 계속한다.

[0210] 그 후, 트레이(도시하지 않음)에 탑재된 투명 기관(2)을, 소정의 반송 속도로, 화살표 S의 방향으로, 반입 챔버(LL), 제1 스퍼터 챔버(SP1), 버퍼 챔버(BU), 제2 스퍼터 챔버(SP2) 및 반출 챔버(ULL)의 순서대로 반송한다. 투명 기관(2)이 제1 스퍼터 챔버(SP1)의 제1 스퍼터링 타겟(13) 부근을 통과할 때에, 반응성 스퍼터링에 의해, 투명 기관(2)의 주표면 상에, 소정의 막 두께의 크롬계 재료로 구성되는 차광층이 성막된다. 또한, 투명 기관(2)이 제2 스퍼터 챔버(SP2)의 제3 스퍼터링 타겟(15) 부근을 통과할 때에, 반응성 스퍼터링에 의해, 차광층 상에, 소정의 막 두께의 크롬계 재료로 구성되는 반사 방지층이 성막된다.

[0211] 투명 기관(2)의 주표면 상에, 차광층과 반사 방지층으로 구성되는 적층 구조의 차광막(4)을 형성한 후, 투명 기관(2)을 스퍼터링 장치(11)의 외부로 취출한다.

- [0212] 3. 차광막 패턴 형성 공정
- [0213] 다음에, 투명 기판(2)의 주표면 상에, 차광막 패턴(4')을 형성하는 차광막 패턴 형성 공정을 행한다.
- [0214] 상세하게는, 이 차광막 패턴 형성 공정에서는, 우선, 도 5의 (b)에 도시하는 바와 같이, 차광막(4) 상에, 레지스트막(5)을 형성한다. 그 후, 도 5의 (c)에 도시하는 바와 같이, 레지스트막(5)에 대해 소정의 사이즈의 패턴을 묘화한 후, 레지스트막(5)을 소정의 현상액으로 현상하여, 레지스트막 패턴(5')을 형성한다.
- [0215] 레지스트막(5)에 묘화하는 패턴으로서, 라인 앤 스페이스 패턴이나 홀 패턴을 들 수 있다.
- [0216] 다음에, 도 5의 (d)에 도시하는 바와 같이, 레지스트막 패턴(5')을 마스크로 하여 차광막(4)을 웨트 에칭하여, 차광막 패턴(4')을 형성하는 차광막 패턴 형성 공정을 행한다.
- [0217] 차광막(4)이 크롬계 재료로 구성되는 경우, 그 차광막(4)을 웨트 에칭하는 에칭액은 차광막(4)을 선택적으로 에칭할 수 있는 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는, 질산 제2 세륨 암모늄과 과염소산을 포함하는 에칭액을 들 수 있다.
- [0218] 차광막(4)이 금속 실리사이드 재료로 구성되는 경우, 그 차광막(4)을 웨트 에칭하는 에칭액은 차광막(4)을 선택적으로 에칭할 수 있는 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 불화수소산, 규불화수소산 및 불화수소 암모늄으로 선택된 적어도 하나의 불소 화합물과, 과산화수소, 질산 및 황산으로부터 선택된 적어도 하나의 산 화제를 포함하는 에칭액을 들 수 있다. 구체적으로는, 불화수소 암모늄과 과산화수소의 혼합 용액을 순수로 희석한 에칭액을 들 수 있다.
- [0219] 차광막(4)이 탄탈륨계 재료로 구성되는 경우, 그 차광막(4)을 웨트 에칭하는 에칭액은 차광막(4)을 선택적으로 에칭할 수 있는 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는, 수산화나트륨과 과산화수소를 포함하는 에칭액을 들 수 있다.
- [0220] 차광막 패턴(4')의 형성 후, 도 5의 (e)에 도시하는 바와 같이, 레지스트막 패턴(5')을 박리한다.
- [0221] 4. 위상 시프트막 형성 공정
- [0222] 다음에, 도 5의 (f)에 도시하는 바와 같이, 투명 기판(2) 상의 차광막 패턴(4') 상에, 위상 시프트막(3)을 성막하는 위상 시프트막 형성 공정을 행한다.
- [0223] 이 위상 시프트막 형성 공정은, 실시 형태 1에 있어서의 위상 시프트막 형성 공정과 마찬가지로 행한다.
- [0224] 실시 형태 4의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)는, 이와 같은 준비 공정과, 차광막 형성 공정과, 차광막 패턴 형성 공정과, 위상 시프트막 형성 공정에 의해 제조된다.
- [0225] 이와 같이 하여 제조된 실시 형태 4의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)에 의하면, 투명 기판(2)의 주표면 상에 차광막 패턴(4')을 통하여 및 투명 기판(2)의 주표면 상에 직접, 크롬과 산소와 질소를 함유하는 위상 시프트막(3)이 형성되어 있다. 이 위상 시프트막(3)은, 동일 재료로 이루어지는 메인층(3a)과, 그 메인층(3a)의 표면 산화층인 최표면층(3b)을 갖는다. 최표면층(3b)측의 메인층 상부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률은, 투명 기판(2)측의 메인층 하부의 파장 365nm에 있어서의 굴절률보다도 작다. 이와 같은 구성을 갖는 위상 시프트 마스크 블랭크(10)는, 그 위상 시프트막(3)이, 웨트 에칭에 의해, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 패터닝되는 것이 가능하다. 이 위상 시프트 마스크 블랭크(10)는, 그 위상 시프트막(3)을 패터닝함으로써 얻어지는 위상 시프트막 패턴(3')의 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 형상을, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 할 수 있는 것이므로, 해상도를 향상시켜, 양호한 CD 특성을 갖는 위상 시프트막 패턴을 갖는 위상 시프트 마스크의 제조용 원판으로 할 수 있다.
- [0226] 또한, 실시 형태 4의 위상 시프트 마스크 블랭크(10)의 제조 방법에 의하면, 투명 기판(2)의 주표면 상에 차광막 패턴(4')을 통하여 및 투명 기판(2)의 주표면 상에 직접, 크롬과 산소와 질소를 함유하고, 또한, 동일 재료로 이루어지는 메인층(3a)과, 그 메인층(3a)의 표면 산화층인 최표면층(3b)을 갖는 위상 시프트막(3)을, 인라인형 스퍼터링 장치에 의한 스퍼터링법에 의해 성막하는 성막 공정을 포함한다. 이 위상 시프트막 형성 공정에서는, 크롬을 포함하는 제1 스퍼터링 타겟(13)을 사용하고, 불활성 가스와, 위상 시프트막(3)을 산화 및 질화시키는 활성 가스를, 제1 스퍼터링 타겟(13)의 근방에 있어서의 투명 기판(2)의 반송 방향의, 그 제1 스퍼터링 타겟(13)에 대해 하류측으로부터 공급하여, 불활성 가스와 활성 가스를 포함하는 혼합 가스에 의한 반응성 스퍼터링에 의해 행한다. 이와 같이 하여 성막된 위상 시프트막(3)을, 웨트 에칭에 의해, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 패터닝 가능한 위상 시프트 마스크 블랭크(10)를 제조할 수 있다. 위상 시프트

막 패턴의 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 형상을, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 단면 형상으로 할 수 있으므로, 해상도를 향상시켜, 양호한 CD 특성을 갖는 위상 시프트막 패턴에의 패턴닝이 가능한 위상 시프트 마스크 블랭크(10)를 제조할 수 있다.

- [0227] 또한, 실시 형태 4에 있어서도, 실시 형태 2와 마찬가지로, 위상 시프트막 형성 공정 후에, 위상 시프트막(3)의 최표면에 대해 VUV 조사 공정을 행해도 좋다.
- [0228] <실시 형태 5>
- [0229] 실시 형태 5에서는, 표시 장치 제조용의 위상 시프트 마스크(투명 기판/차광막 패턴/위상 시프트막 패턴)의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0230] 도 6의 (a) 내지 도 6의 (e)는 도 4에 도시한 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용한 본 발명의 실시 형태 5에 의한 위상 시프트 마스크의 제조 방법의 각 공정을 도시하는 단면도이며, 도 1 내지 도 5와 동일 구성 요소에는 동일 부호를 붙여서 중복 설명을 생략한다.
- [0231] 실시 형태 5의 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법에 의해 제조되는 위상 시프트 마스크(31)는, 투명 기판(2)의 주표면 상에 차광막 패턴(4')을 통하여 및 투명 기판(2)의 주표면 상에 직접, 크롬과 산소와 질소를 함유하는 위상 시프트막 패턴(3')이 형성된 구성을 갖는다.
- [0232] 이와 같이 구성된, 실시 형태 5의 위상 시프트 마스크의 제조 방법에서는, 우선, 실시 형태 4에서 설명한 위상 시프트 마스크 블랭크(10)(도 4 참조), 또는, 실시 형태 4에서 설명한 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법에 의해 얻어진 위상 시프트 마스크 블랭크(10)[도 5의 (f) 참조]의 위상 시프트막(3) 상에, 레지스트막 패턴(5')을 형성하는 레지스트막 패턴 형성 공정을 행한다.
- [0233] 상세하게는, 이 레지스트막 패턴 형성 공정에서는, 우선, 도 6의 (a)에 도시하는 바와 같이, 투명 기판(2)의 주표면 상에 차광막 패턴(4')을 통하여 및 투명 기판(2)의 주표면 상에 직접, 크롬과 산소와 질소를 함유하는 위상 시프트막(3)이 형성된 위상 시프트 마스크 블랭크(10)를 준비한다. 그 후, 도 6의 (b)에 도시하는 바와 같이, 위상 시프트막(3) 상에, 레지스트막(5)을 형성한다. 그 후, 도 6의 (c)에 도시하는 바와 같이, 레지스트막(5)에 대해 소정의 사이즈의 패턴을 묘화한 후, 레지스트막(5)을 소정의 현상액으로 현상하여, 레지스트막 패턴(5')을 형성한다.
- [0234] 레지스트막(5)에 묘화하는 패턴으로서, 라인 앤 스페이스 패턴이나 홀 패턴을 들 수 있다.
- [0235] 다음에, 도 6의 (d)에 도시하는 바와 같이, 레지스트막 패턴(5')을 마스크로 하여 위상 시프트막(3)을 웨트 에칭하여, 위상 시프트막 패턴(3')을 형성하는 위상 시프트막 패턴 형성 공정을 행한다.
- [0236] 위상 시프트막(3)을 웨트 에칭하는 에칭액은, 크롬계 재료로 구성된 위상 시프트막(3)을 선택적으로 에칭할 수 있는 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는, 질산 제2 세륨 암모늄과 과염소산을 포함하는 에칭액을 들 수 있다.
- [0237] 얻어진 위상 시프트막 패턴(3')은, 실시 형태 2에 있어서의 위상 시프트막 패턴(3')과 마찬가지로, 노광광의 위상을 변화시키는 성질을 갖고, 그 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 형상은, 본 발명에 관한 위상 시프트막이 형성되고 또한 위상 시프트막(3)의 최표면이 상술한 VUV 조사 처리를 받고 있으므로, 테이퍼 형상으로 되기 어렵다.
- [0238] 위상 시프트막 패턴(3')의 형성 후, 도 6의 (e)에 도시하는 바와 같이, 레지스트막 패턴(5')을 박리한다.
- [0239] 실시 형태 5의 위상 시프트 마스크(31)는, 이와 같은 레지스트막 패턴 형성 공정과, 위상 시프트막 패턴 형성 공정에 의해 제조된다.
- [0240] 이와 같이 제조된 표시 장치 제조용의 위상 시프트 마스크(31)는, 등배 노광의 프로젝션 노광에 사용되어 위상 시프트 효과를 충분히 발휘한다. 특히, 그 노광 환경으로서는, 개구수(NA)는, 바람직하게는 0.06 내지 0.15, 보다 바람직하게는 0.08 내지 0.10이며, 코히런스 팩터(σ)는 바람직하게는 0.5 내지 1.0이다.
- [0241] 실시 형태 5의 위상 시프트 마스크(31)의 제조 방법에 의하면, 실시 형태 4에서 설명한 위상 시프트 마스크 블랭크(10), 또는, 실시 형태 4에서 설명한 위상 시프트 마스크 블랭크의 제조 방법에 의해 얻어진 위상 시프트 마스크 블랭크(10)를 사용해서 위상 시프트 마스크(31)를 제조한다. 이로 인해, 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있는 위상 시프트막 패턴(3')을 갖는 위상 시프트 마스크(31)를 제조할 수 있다. 위상 시프트막 패턴

(3')이 위상 시프트 효과를 충분히 발휘할 수 있으므로, 해상도를 향상시켜, 양호한 CD 특성을 갖는 위상 시프트막 패턴(3')을 갖는 위상 시프트 마스크(31)를 제조할 수 있다. 이 위상 시프트 마스크(31)는, 라인 앤 스페이스 패턴이나 콘택트 홀의 미세화에 대응할 수 있다.

[0242] 또한, 실시 형태 5에서는, 위상 시프트 마스크(31)의 제조용 원판으로서, 투명 기판/차광막 패턴/위상 시프트막의 구성[도 6의 (a) 참조]을 갖는 위상 시프트 마스크 블랭크(10)를 사용해서 설명했지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 투명 기판/차광막 패턴/위상 시프트막/레지스트막의 구성[도 6의 (b) 참조]을 갖는 위상 시프트 마스크 블랭크를 위상 시프트 마스크(31)의 제조용 원판으로 해도 좋다.

[0243] 또한, 실시 형태 5에서는, 실시 형태 3과 마찬가지로, 상기 레지스트막 패턴 형성 공정 전에 있어서, 위상 시프트 마스크 블랭크(10)의 위상 시프트막(3)에 대해, 필요에 따라서, 막 세정을 행해도 좋다. 막 세정에는, 공지의 세정 방법을 사용할 수 있다. 단, 황(S) 성분을 포함하는 세정액(예를 들어, 황산과수)을 사용하는 세정 방법 이외의 세정 방법을 사용하는 것이 바람직하다.

[0244] <실시예>

[0245] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0246] <실시예 1 및 비교예 1>

[0247] 실시예 1 및 비교예 1에서는, 위상 시프트막(재료:CrOCN)을 갖는 위상 시프트 마스크 블랭크 및 이 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용해서 제조되는 위상 시프트 마스크에 대해 설명한다.

[0248] 또한, 실시예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)는, 그 위상 시프트막(3)을 크롬을 포함하는 스퍼터링 타겟의 하류측에 배치된 가스 도입구로부터 반응성의 가스(스퍼터 가스)를 도입하고, 반응성 스퍼터링에 의해 성막해서[이때, 버퍼 챔버(BU)의 메인 밸브(도시하지 않음)를 폐쇄하고, 제2 스퍼터 챔버(SP2)에는 가스를 흘리고 있지 않음] 제조되는 것에 반해, 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크는, 그 위상 시프트막을 크롬을 포함하는 스퍼터링 타겟의 상류측에 배치된 가스 도입구로부터 반응성의 가스(스퍼터 가스)를 도입하고, 반응성 스퍼터링에 의해 성막해서[이때, 버퍼 챔버(BU)의 메인 밸브(도시하지 않음)를 개방하고, 제2 스퍼터 챔버(SP2)에는 마찬가지로 가스를 흘리고 있음] 제조되는 점에서, 양자는 다르다.

[0249] A. 위상 시프트 마스크 블랭크 및 그 제조 방법

[0250] 상술한 구성의 실시예 1 및 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)를 제조하기 위해, 우선, 투명 기판(2)으로서, 8092사이즈(800mm×920mm)의 합성 석영 유리 기판을 준비했다.

[0251] 그 후, 투명 기판(2)을, 도 2에 도시하는 크롬을 포함하는 스퍼터링 타겟이 배치된 인라인형 스퍼터링 장치(11)에 반입하고, 도 1에 도시하는 바와 같이, 투명 기판(2)의 주표면 상에 크롬 산화탄화질화물(CrOCN)을 포함하는 위상 시프트막(3)(막 두께 125nm)을 성막했다.

[0252] 위상 시프트막(3)은, 제1 스퍼터 챔버(SP1) 내에, 크롬을 포함하는 제1 스퍼터링 타겟(13)의 하류측에 배치된 제2 가스 도입구(GA12)로부터, 아르곤(Ar) 가스와 이산화탄소(CO₂) 가스와 질소(N₂) 가스를 포함하는 혼합 가스(Ar:46sccm, N₂:46sccm, CO₂:45sccm)를 도입하고, 스퍼터 파워를 3.5kw로 하고, 투명 기판(2)의 반송 속도를 200mm/분으로 하여, 반응성 스퍼터링에 의해, 투명 기판(2) 상에 성막했다. 1회 성막에 의해, 위상 시프트막(3)(막 두께 125nm)을 형성했다.

[0253] 또한, 실시예 1의 위상 시프트막(3)의 성막은, 버퍼 챔버(BU)에 접속된 배기 장치(도시하지 않음)의 메인 밸브(도시하지 않음)를 폐쇄하여 배기를 정지하고, 제2 스퍼터 챔버(SP2) 내에 스퍼터 가스를 도입하지 않는 조건 하에서 행했다. 이 조건 하에서 위상 시프트막(3)을 성막한 경우, 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 단면 형상이 테이퍼화될 가능성이 예상되므로, 그 테이퍼화를 피하기 위해, 위상 시프트막(3)의 투과율을 5% 미만이 되도록 상기 성막 조건을 조정했다.

[0254] 한편, 투명 기판(2) 상에 형성하는 위상 시프트막(막 두께 125nm)을, 크롬을 포함하는 제1 스퍼터링 타겟(13)의 상류측에 배치된 제1 가스 도입구(GA11)로부터, 실시예 1과 동일한 성분의 혼합 가스를, 실시예 1과는 다른 유량(Ar:46sccm, N₂:46sccm, CO₂:35sccm)으로 도입하고, 또한, 스퍼터 파워를 3.40kw로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 1회 성막에 의해 형성하고, 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크를 얻었다.

[0255] 실시예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)의 위상 시프트막(3) 및 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위

상 시프트막에 대해, X선 광전자 분광법(XPS)에 의한 깊이 방향의 조성 분석을 행했다.

- [0256] 그 결과, 실시예 1, 비교예 1 모두 위상 시프트막의 최표면층에는, 막 표면층을 향해 산소의 함유량이 많아지고 있는 막 두께 약 8nm의 표면 산화층이 형성되어 있고, 합성 석영 유리 기판[투명 기판(2)]과의 계면 부근을 제외하고, 깊이 약 8nm 내지 약 115nm는, 각 원소(Cr, C, O, N)의 함유량에 거의 변화가 없는 메인층이 형성되어 있었다.
- [0257] 실시예 1 및 비교예 1의 어느 경우에서도, 메인층에서는, 크롬(Cr), 산소(O), 질소(N) 및 탄소(C)의 각 원소의 함유량의 변동폭이 작아, 대략 균일하다. 위상 시프트막의 메인층에 있어서의 각 원소의 함유량은, Cr이 50 ± 3 원자%, O가 29 ± 5 원자%, N이 15 ± 3 원자%, C가 6 ± 3 원자%이었다.
- [0258] 다음에, 실시예 1 및 비교예 1의 위상 시프트막의 굴절률(n), 소외 계수(k)의 값을 분광 엘립소미터로 측정했다. 분광 주사는 55° 및 65° 로 행하고, 시뮬레이션은 평균 제곱 오차(Mean Squared Error:MSE)가 5.0 이하가 되는, 이하의 조건에서 행했다.
- [0259] 메인층:적층막(Gradedlayer)
- [0260] 최표면층:산화막(Cauchy)
- [0261] 실시예 1의 MSE는 4.852이며, 비교예 1의 MSE는 4.867이었다.
- [0262] 도 7은 실시예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)의 위상 시프트막(3)의 메인층 상부와 메인층 하부에 대한 파장 190nm 내지 1000nm에 있어서의 굴절률(n)의 관계를 도시하는 도면이며, 도 8은 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 메인층 상부와 메인층 하부에 대한 파장 190nm 내지 1000nm에 있어서의 굴절률(n)의 관계를 도시하는 도면이며, 도 9는 실시예 1 및 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 최표면층으로부터 메인층 하부까지에 대한 파장 365nm에 있어서의 굴절률을 도시하는 도면이다.
- [0263] 도 7에 도시하는 바와 같이, 당해 파장 범위에서, 실시예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)에 있어서의 위상 시프트막(3)의 메인층 상부의 굴절률은, 메인층 하부의 굴절률보다도 작은 것을 알았다. 특히, 표시 장치를 제조할 때에 사용하는 노광 광원(초고압 수은 램프:i선, h선, g선의 혼합광)의 파장의 하나인 i선(파장 365nm)에 있어서, 메인층 상부의 굴절률은 메인층 하부의 굴절률보다도 작고, 메인층 상부의 굴절률은 2.41이며, 메인층 하부의 굴절률은 2.60이었다.
- [0264] 한편, 도 8에 도시하는 바와 같이, 당해 파장 범위에서, 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크에 있어서의 위상 시프트막의 메인층 상부의 굴절률은, 메인층 하부의 굴절률보다도 큰 것을 알았다. 특히, i선(파장 365nm)에 있어서, 메인층 상부의 굴절률은 2.60이며, 메인층 하부의 굴절률은 2.53이었다.
- [0265] 또한, 실시예 1 및 비교예 1의 어느 경우에서도, 굴절률의 측정 위치를, 메인층 상부에서는 위상 시프트막의 최표면으로부터의 깊이 약 10nm로 하고, 메인층 하부에서는 위상 시프트막의 최표면으로부터의 깊이 약 100nm로 했다.
- [0266] 또한, 도 9에 도시하는 바와 같이, 실시예 1에서는, 위상 시프트막(3)의 최표면층(3b)에 있어서, 파장 365nm에 있어서의 굴절률이 감소하고, 메인층(3a)에 있어서, 파장 365nm에 있어서의 굴절률이 상승하는 경향을 나타내는 것에 반해, 비교예 1에서는, 위상 시프트막의 최표면층에 있어서, 파장 365nm에 있어서의 굴절률이 상승하고, 메인층에 있어서, 파장 365nm에 있어서의 굴절률이 감소하는 경향을 나타냈다. 이들 결과로부터 명백해진 바와 같이, 스퍼터 가스의 하류 공급 조건을 채용해서 위상 시프트막(3)을 성막한 실시예 1은, 스퍼터 가스의 상류 공급 조건을 채용해서 위상 시프트막을 성막한 비교예 1과 비교하여, 위상 시프트막의 깊이 방향의 굴절률의 변화 경향이 정반대가 되는 것을 알았다.
- [0267] 실시예 1 및 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막에 대해, X선 반사율 분석법(XRR)에 의해 최표면의 막 밀도를 측정했다.
- [0268] 또한, 최표면의 막 밀도는, 표층으로부터 깊이 방향 2.2nm에 있어서의 위상 시프트막(3)의 막 밀도를 측정했다. 그 결과, 실시예 1의 위상 시프트막(3)의 최표면의 막 밀도는, $2.36\text{g}/\text{cm}^3$, 비교예 1의 위상 시프트막의 최표면의 막 밀도는, $2.28\text{g}/\text{cm}^3$ 이었다. 또한, 막 밀도를 산출했을 때의 피팅 타당성을 나타내는 수치 지표 Fit R은, 실시예 1은 0.012이며, 비교예 1은 0.013이었다.
- [0269] 또한, 실시예 1 및 비교예 1의 각 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막에 대해, 히타치 하이테크놀로지 사제의 분광 광도계 U-4100에 의해 투과율을 측정하고, 레이저텍사제의 MPM-100에 의해 위상차를 측정했다. 또

한, 실시예 1 및 비교예 1에 있어서의 투과율의 값은, 모두 Air 기준의 값이다.

- [0270] 위상 시프트막(3)의 투과율 및 위상차의 측정에는, 동일한 기관 홀더(도시하지 않음)에 세트된 6025사이즈(152mm×152mm)의 투명 기관(2)의 주표면 상에, 위상 시프트막(3)(막 두께 125nm)이 성막된 위상 시프트막을 구비한 기관(더미 기관)을 사용했다.
- [0271] 그 결과, 실시예 1의 파장 365nm에 있어서의 투과율은 3.0%이며, 비교예 1의 파장 365nm에 있어서의 투과율은 5.3%이었다.
- [0272] 또한, 실시예 1의 파장 365nm에 있어서의 위상차는 185도이며, 비교예 1의 파장 365nm에 있어서의 위상차는 181.8도이었다. 이 결과로부터, 위상 시프트막을 스퍼터 가스의 하류 공급 조건에서 성막해도, 원하는 위상차를 얻어지는 것을 알았다.
- [0273] 또한, 실시예 1 및 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막에 대해, 히타치 하이테크놀로지사제의 분광 광도계 U-4100에 의해 반사율을 측정했다.
- [0274] 그 결과, 파장 200nm 내지 800nm에 있어서의 실시예 1의 반사율 스펙트럼은, 비교예 1의 반사율 스펙트럼과 대략 마찬가지로이었다. 이 결과로부터, 위상 시프트막을 스퍼터 가스의 하류 공급 조건에서 성막해도, 원하는 반사율 스펙트럼을 얻을 수 있는 것을 알았다.
- [0275] B. 위상 시프트 마스크 및 그 제조 방법
- [0276] 상술한 바와 같이 하여 제조된 실시예 1 및 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용해서, 실시예 1 및 비교예 1의 위상 시프트 마스크를 제조하기 위해, 우선, 실시예 1 및 비교예 1의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막(3) 상에, 레지스트 도포 장치를 사용해서 포토레지스트막(5)을 도포했다.
- [0277] 그 후, 가열·냉각 공정을 거쳐, 막 두께 1000nm의 포토레지스트막(5)을 형성했다.
- [0278] 그 후, 레이저 묘화 장치를 사용해서 포토레지스트막(5)을 묘화하고, 현상·린스 공정을 거쳐, 위상 시프트막(3) 상에, 라인 패턴의 폭이 2.0 μ m 및 스페이스 패턴의 폭이 2.0 μ m의 라인 앤 스페이스 패턴의 레지스트막 패턴(5')을 형성했다.
- [0279] 그 후, 레지스트막 패턴(5')을 마스크로 하여, 질산 제2 세류 암모늄과 과염소산을 포함하는 크롬 에칭액에 의해 위상 시프트막(3)을 웨트 에칭하여, 위상 시프트막 패턴(3')을 형성했다.
- [0280] 그 후, 레지스트막 패턴(5')을 박리했다.
- [0281] 이와 같이 하여, 투명 기관(2) 상에, VUV 조사 처리를 받고 있지 않은 위상 시프트막(3)을 패턴닝한 위상 시프트막 패턴(3')이 형성된 실시예 1의 위상 시프트 마스크(30)(투명 기관/위상 시프트막 패턴) 및 비교예 1의 위상 시프트 마스크(투명 기관/위상 시프트막 패턴)를 얻었다.
- [0282] 실시예 1의 위상 시프트 마스크(30) 및 비교예 1의 위상 시프트 마스크의 각 위상 시프트막 패턴(3')의 엣지 부분의 피에칭 단면을, 레지스트막 패턴(5')의 박리 전에, 주사형 전자 현미경에 의해 관찰했다.
- [0283] 도 10은 실시예 1의 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴(3')의 엣지 부분의 단면 사진이며, 도 11은 비교예 1의 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 단면 사진이며, 도 12는 엣지 부분의 단면 형상의 판단 지표가 되는 단면 각도(θ)를 설명하기 위한 단면도이다.
- [0284] 도 12에 있어서, 위상 시프트막(3)의 막 두께를 T로 하고, 최표면으로부터 T/10의 깊이에 그은 보조선을 L1로 하고, 투명 기관(2)의 주표면측으로부터 T/10의 높이에 그은 보조선을 L2로 하고, 위상 시프트막(3)의 피에칭 단면 F와 보조선 L1과의 교점을 C1로 하고, 피에칭 단면 F와 보조선 L2와의 교점을 C2로 한다. 여기서, 단면 각도(θ)는 교점 C1과 교점 C2를 연결한 연락선과 투명 기관(2)의 주표면이 이루는 각도이다.
- [0285] 또한, 레지스트 계면 각도는, 레지스트 근방의 피에칭 단면 F와 최표면이 이루는 각도이며, 투명 기관 계면 각도는 투명 기관 근방의 피에칭 단면 F와 투명 기관의 주표면이 이루는 각도이다.
- [0286] 또한, 테이퍼 하면 길이는, 레지스트 근방의 피에칭 단면 F와 최표면과의 교차부의 1점을 투명 기관의 주표면 상에 그대로 수직 방향으로 투영한 지점과, 투명 기관 근방의 피에칭 단면 F의 끝단 부분의 선단부 1점과의 길이이다.
- [0287] 도 10에 도시하는 실시예 1의 엣지 부분의 피에칭 단면의 레지스트 계면 각도는 100도이며, 투명 기관 계면 각

도는 50도이며, 테이퍼 하면 길이는 50nm이며, 단면 각도(θ)는 80도이었다.

- [0288] 한편, 도 11에 도시하는 비교예 1의 엣지 부분의 피에칭 단면의 레지스트 계면 각도는 155도이며, 투명 기관 계면 각도는 25도이며, 테이퍼 하면 길이는 200nm이며, 단면 각도(θ)는 25도이었다. 또한, 비교예 1의 피에칭 단면은, 실시예 1의 피에칭 단면보다도 긴 끝단을 끄는 테이퍼 형상으로 되었다.
- [0289] 이들 결과로부터 명백해진 바와 같이, 실시예 1에 있어서의 피에칭 단면은, 비교예 1에 있어서의 피에칭 단면보다도 상당히 큰 단면 각도(θ)를 갖고, 보다 수직 단면 형상에 가까운 것을 알았다. 즉, 위상 시프트막을 스퍼터 가스의 하류 공급 조건에서 성막함으로써, 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 각도(θ)가 커진다.
- [0290] 다음에, 실시예 1의 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴의 CD 편차를, 세이코 인스트루먼트 나노테크놀로지사제 SIR8000에 의해 측정했다. CD 편차의 측정은, 기관의 주연 영역을 제외한 740mm×860mm의 영역에 대해, 5×5의 지점에서 측정했다. CD 편차는, 목표로 하는 라인 앤 스페이스 패턴(라인 패턴의 폭:2.0 μ m, 스페이스 패턴의 폭:2.0 μ m)으로부터의 어긋남 폭이다. 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, CD 편차의 측정에는, 동일한 장치를 사용했다.
- [0291] CD 편차는 0.087 μ m로 매우 양호하였다.
- [0292] 비교예 1의 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴의 CD 편차는, 0.205 μ m가 되고, 실시예 1보다도 큰 것을 알았다.
- [0293] 다음에, 2.5 μ m 사방의 콘택트 홀 패턴을 갖는 위상 시프트막 패턴이 형성된 위상 시프트 마스크를 통과한 광의 공간상을 시뮬레이션한 실시예 1 및 비교예 1의 파장 365nm에 있어서의 광 강도 분포 곡선(투과율 프로파일)을 비교했다.
- [0294] 실시예 1의 광 강도 분포 곡선은, 비교예 1과 비교하여, 콘택트 홀 중심에 예리한 피크 강도를 갖고, 패턴 경계 부분에서는 광 강도 변화가 크고, 패턴 경계 부분의 외측의 주변 영역에서는, 광 강도 변화가 작은 것을 나타내고 있었다. 따라서, 실시예 1의 위상 시프트 마스크에서는, 비교예 1과 비교하여, 강한 광 강도 경사를 나타내고, 해상도가 높은 것을 알았다.
- [0295] <실시예 2 및 비교예 2>
- [0296] 실시예 2 및 비교예 2에서는, 실시예 1 및 비교예 1과는 달리, 위상 시프트막(3)의 성막 후에 행하는 VUV 조사 처리를 받은 위상 시프트막(재료:CrOCN)을 갖는 위상 시프트 마스크 블랭크 및 이 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용해서 제조되는 위상 시프트 마스크에 대해 설명한다.
- [0297] 또한, 실시예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)는, 그 위상 시프트막(3)을, 실시예 1과 마찬가지로, 스퍼터 가스의 하류 공급 조건에서 성막하고, 그 후에, VUV 조사 처리해서 제조되는 것에 반해, 비교예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크는, 그 위상 시프트막을, 비교예 1과 마찬가지로, 스퍼터 가스의 상류 공급 조건에서 성막하고, 그 후에, VUV 조사 처리해서 제조되는 점에서, 양자는 다르다.
- [0298] A. 위상 시프트 마스크 블랭크 및 그 제조 방법
- [0299] 투명 기관(2)으로서, 실시예 1과 동일한 사이즈의 합성 석영 유리 기관을 준비했다.
- [0300] 실시예 2에서는, 위상 시프트막 형성 공정에 있어서, 도 2에 도시하는 스퍼터링 장치(11)의, 크롬을 포함하는 제1 스퍼터링 타겟(13)의 하류측에 배치된 제2 가스 도입구(GA12)로부터, 실시예 1과 동일한 성분의 혼합 가스를, 비교예 1과 마찬가지로의 유량(Ar:46sccm, N₂:46sccm, CO₂:35sccm)으로 도입하고, 또한, 스퍼터 파워를 3.55kw로 했다. 이 이외의 성막 조건은, 실시예 1과 마찬가지로 1회 성막에 의해, 위상 시프트막(3)(막 두께 125nm)을 형성했다.
- [0301] 한편, 비교예 2에서는, 비교예 1과 마찬가지로의 성막 조건에서, 위상 시프트막 형성 공정을 행하고, 1회 성막에 의해, 위상 시프트막(막 두께 125nm)을 형성했다.
- [0302] 그 후, 실시예 2 및 비교예 2의 위상 시프트막의 최표면에 대해 VUV 조사 처리를 행했다.
- [0303] VUV 조사 처리에는, VUV(크세논 엑시머광, 파장 172nm)를 40mW/cm²의 에너지로 조사하는 조사 장치(도시하지 않음)를 사용하고, 위상 시프트막(3)의 최표면에 대해 조사 에너지 45J/cm²에 상당하는 조사를 행했다.
- [0304] 이와 같이 하여, VUV 조사 처리를 받은 위상 시프트막(3)이 형성된 실시예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)

및 VUV 조사 처리를 받은 위상 시프트막이 형성된 비교예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크를 얻었다.

- [0305] 실시예 2 및 비교예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막에 대해, X선 광전자 분광법(XPS)에 의한 깊이 방향의 조성 분석을 행한 결과, 실시예 2 및 비교예 2의 깊이 방향의 각 원소(Cr, C, O, N)의 함유량은, 실시예 1과 마찬가지로의 변화 경향을 나타내는 것을 알았다.
- [0306] 다음에, 실시예 1과 마찬가지로, 실시예 2의 위상 시프트막의 굴절률(n), 소위 계수(k)의 값을 분광 엘립소미터로 측정했다. 또한, 실시예 2의 MSE는 4.498이며, 비교예 2의 MSE는 4.505이었다.
- [0307] 도 13은 실시예 2의 위상 시프트막(3)의 메인층 상부와 메인층 하부에 대한 파장 190nm 내지 1000nm에 있어서의 굴절률(n)의 관계를 도시하는 도면이며, 도 14는 비교예 2의 위상 시프트막의 메인층 상부와 메인층 하부에 대한 파장 190nm 내지 1000nm에 있어서의 굴절률(n)의 관계를 도시하는 도면이며, 도 15는 실시예 2 및 비교예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 최표면층으로부터 메인층 하부까지에 대한 파장 365nm에 있어서의 굴절률을 도시하는 도면이다.
- [0308] 도 13에 도시하는 바와 같이, 당해 파장 범위에서, 실시예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)에 있어서의 위상 시프트막(3)의 메인층 상부의 굴절률은, 메인층 하부의 굴절률보다도 작은 것을 알았다. 특히, 표시 장치를 제조할 때에 사용하는 노광 광원(초고압 수은 램프:i선, h선, g선의 혼합광)의 파장의 하나인 i선(파장 365nm)에 있어서, 메인층 상부의 굴절률은 2.43이며, 메인층 하부의 굴절률은 2.57이었다.
- [0309] 한편, 도 14에 도시하는 바와 같이, 당해 파장 범위에서, 비교예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크에 있어서의 위상 시프트막의 메인층 상부의 굴절률은, 메인층 하부의 굴절률과 대략 동일한 것을 알았다. 특히, i선(파장 365nm)에 있어서, 메인층 상부의 굴절률은 2.59이며, 메인층 하부의 굴절률은 2.57이었다.
- [0310] 또한, 도 15에 도시하는 바와 같이, 실시예 2에서는, 실시예 1과 마찬가지로, 위상 시프트막(3)의 최표면층(3b)에 있어서, 파장 365nm에 있어서의 굴절률이 감소하고, 메인층(3a)에 있어서, 파장 365nm에 있어서의 굴절률이 상승하는 경향을 나타내는 것에 반해, 비교예 2에서는, 비교예 1과 마찬가지로, 위상 시프트막의 최표면층에 있어서, 파장 365nm에 있어서의 굴절률이 상승하고, 메인층에 있어서, 파장 365nm에 있어서의 굴절률이 감소하는 경향을 나타냈다. 이 결과로부터 명백해진 바와 같이, 스퍼터 가스의 하류 공급 조건을 채용해서 위상 시프트막(3)을 성막한 실시예 2는, 스퍼터 가스의 상류 공급 조건을 채용해서 위상 시프트막을 성막한 비교예 2와 비교하여, VUV 조사 처리를 행해도, 실시예 1과 비교예 1과의 관계와 마찬가지로, 위상 시프트막의 깊이 방향의 굴절률의 변화 경향이 정반대가 되는 것을 알았다.
- [0311] 또한, 도 15에 도시하는 실시예 2에서는, VUV 조사 공정을 행하고 있지 않은 도 9의 실시예 1과 비교하여, 위상 시프트막(3)의 최표면층(3b)의, 파장 365nm에 있어서의 굴절률의 최대값을 약 2.77로부터 약 2.70으로 작게 하고, 그 굴절률의 감소 경향을 작게 하고, 메인층(3a)의, 파장 365nm에 있어서의 굴절률의 상승 경향을 작게 하는 것을 알았다.
- [0312] 한편, 도 15에 도시하는 비교예 2에서는, VUV 조사 공정을 행하고 있지 않은 도 9의 비교예 1과 비교하여, 위상 시프트막의 최표면층의, 예를 들어, 파장 365nm에 있어서의 굴절률의 최대값을 약 2.5로부터 약 2.38로 작게 하고, 그 굴절률의 상승 경향을 크게 하고, 메인층의, 예를 들어, 파장 365nm에 있어서의 굴절률의 감소 경향을 작게 하거나, 혹은, 대략 플랫폼으로 하는 것을 알았다.
- [0313] 실시예 2 및 비교예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막에 대해, 실시예 1과 마찬가지로, X선 반사율 분석법(XRR)에 의해 최표면의 막 밀도를 측정했다. 실시예 2의 최표면의 막 밀도는 $2.33\text{g}/\text{cm}^3$ 이며, 비교예 2의 최표면의 막 밀도는 $2.29\text{g}/\text{cm}^3$ 이었다. 또한, 막 밀도를 산출했을 때의 피팅 타당성을 나타내는 수치 지표 Fit R은, 실시예 2는 0.013이며, 비교예 2는 0.012이었다.
- [0314] 다음에, 실시예 1과 마찬가지로, 실시예 2 및 비교예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막에 대해, 투과율, 반사율 및 위상차를 측정했다.
- [0315] 그 결과, 실시예 2의 파장 365nm에 있어서의 투과율은 5.1%이며, 실시예 2의 파장 365nm에 있어서의 위상차는 182.0도이며, 실시예 2의 반사율 스펙트럼은, 실시예 1과 대략 마찬가지이었다.
- [0316] 한편, 비교예 2의 파장 365nm에 있어서의 투과율은 5.4%이며, 비교예 2의 파장 365nm에 있어서의 위상차는 181.5도이며, 비교예 2의 반사율 스펙트럼은, 실시예 1과 대략 마찬가지이었다.
- [0317] B. 위상 시프트 마스크 및 그 제조 방법

- [0318] 상술한 바와 같이 하여 제조된 실시예 2 및 비교예 2의 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용해서, 실시예 1과 마찬가지로, 실시예 2 및 비교예 2의 위상 시프트 마스크를 제조했다.
- [0319] 이와 같이 하여, 투명 기판(2) 상에, VUV 조사 처리를 받은 위상 시프트막(3)을 패터닝한 위상 시프트막 패턴(3')이 형성된 실시예 2의 위상 시프트 마스크(30)(투명 기판/위상 시프트막 패턴)를 얻었다.
- [0320] 한편, 실시예 2와 마찬가지로의 방법에 의해, 투명 기판(2) 상에, VUV 조사 처리를 받은 위상 시프트막을 패터닝한 위상 시프트막 패턴이 형성된 비교예 2의 위상 시프트 마스크(투명 기판/위상 시프트막 패턴)를 얻었다.
- [0321] 실시예 2 및 비교예 2의 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 피에칭 단면을, 레지스트막 패턴의 박리 전에, 주사형 전자 현미경에 의해 관찰했다.
- [0322] 도 16에 도시하는 실시예 2의 엣지 부분의 피에칭 단면의 레지스트 계면 각도는 90도이며, 투명 기판 계면 각도는 90도이며, 테이퍼 하면 길이는 0nm이며, 단면 각도(θ)는 90도이었다.
- [0323] 이 결과로부터 명백해진 바와 같이, 실시예 2에 있어서의 피에칭 단면은, 실시예 1에 있어서의 피에칭 단면보다도 더 큰 단면 각도(θ)를 갖고, 보다 수직 단면 형상에 가까운 것을 알았다. 즉, VUV 조사 처리에 의해, 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 각도(θ)가 커진다.
- [0324] 도 17에 도시하는 비교예 2의 엣지 부분의 피에칭 단면의 레지스트 계면 각도는 130도이며, 투명 기판 계면 각도는 50도이며, 테이퍼 하면 길이는 80nm이며, 단면 각도(θ)는 50도이었다.
- [0325] 이 결과로부터 명백해진 바와 같이, 비교예 2에 있어서의 피에칭 단면은, 비교예 1에 있어서의 피에칭 단면보다도 큰 단면 각도(θ)를 갖고, 테이퍼 하면 길이가 짧아지고, 약간, 수직 단면 형상에 가까워지는 것을 알았다. 즉, VUV 조사 처리에 의해, 엣지 부분의 피에칭 단면의 단면 각도(θ)가 커진다.
- [0326] 다음에, 실시예 2 및 비교예 2의 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴의 CD 편차를, 실시예 1과 마찬가지로, 측정했다.
- [0327] 실시예 2의 CD 편차는 0.059 μ m로 양호했다. 이 결과로부터 명백해진 바와 같이, 실시예 2의 CD 편차는, VUV 조사 공정을 받고 있지 않은 실시예 1의 CD 편차보다도 더 작은 것을 알았다.
- [0328] 한편, 비교예 2의 CD 편차는 0.156 μ m가 되었다. 이 결과로부터 명백해진 바와 같이, 비교예 2의 CD 편차는, VUV 조사 공정을 받고 있지 않은 비교예 1의 CD 편차보다 작지만, 스퍼터 가스의 하류 공급 조건의 실시예 1 및 2의 CD 편차보다도 상당히 큰 것을 알았다.
- [0329] 다음에, 실시예 1과 마찬가지로, 파장 365nm에 있어서의 광 강도 분포 곡선(투과율 프로파일)을 검토했다.
- [0330] 실시예 2의 광 강도 분포 곡선은, 비교예 2와 비교하여, 콘택트 홀 중심에 예리한 피크 강도를 갖고, 패턴 경계 부분에서는 광 강도 변화가 크고, 패턴 경계 부분의 외측 주변 영역에서는, 광 강도 변화가 작은 것을 나타내고 있었다. 따라서, 실시예 2의 위상 시프트 마스크에서는, 비교예 2와 비교하여, 강한 광 강도 경사를 나타내고, 해상도가 높은 것을 알았다.
- [0331] <실시예 3 및 비교예 3>
- [0332] 실시예 3 및 비교예 3에서는, 위상 시프트막(3)(재료:CrON)을 갖는 위상 시프트 마스크 블랭크 및 이 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용해서 제조되는 위상 시프트 마스크에 대해 설명한다.
- [0333] 또한, 실시예 3의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)는, 그 위상 시프트막(3)을, 실시예 1과 마찬가지로, 스퍼터 가스의 하류 공급 조건에서 성막해서 제조되는 것에 반해, 비교예(3)의 위상 시프트 마스크 블랭크는, 그 위상 시프트막을, 비교예 1과 마찬가지로, 스퍼터 가스의 상류 공급 조건에서 성막해서 제조되는 점에서, 양자는 다르다.
- [0334] A. 위상 시프트 마스크 블랭크 및 그 제조 방법
- [0335] 투명 기판(2)으로서, 실시예 1과 동일한 사이즈의 합성 석영 유리 기판을 준비했다.
- [0336] 그 후, 투명 기판(2)을 도 2에 도시하는 인라인형 스퍼터링 장치(11)에 도입하고, 투명 기판(2)의 주표면 상에 크롬 산화질화물(CrON)을 포함하는 위상 시프트막(3)(막 두께 157nm)을 1회 성막에 의해 형성해서 위상 시프트 마스크 블랭크(1)를 얻었다.
- [0337] 위상 시프트막(3)은, 크롬을 포함하는 제1 스퍼터링 타겟(13)의 하류측의 제2 가스 도입구(GA12)로부터, 아르곤

(Ar) 가스와 일산화질소(NO) 가스를 포함하는 혼합 가스(Ar:46sccm, NO:50sccm)를 도입하고, 스퍼터 파워를 3.5kw로 하고, 투명 기관(2)의 반송 속도를 400mm/분으로서 반응성 스퍼터링에 의해, 1회 성막에 의해 투명 기관(2) 상에 성막했다.

- [0338] 한편, 비교예 3에서는, 위상 시프트막 형성 공정에 있어서, 도 2에 도시하는 스퍼터링 장치(11)의, 크롬을 포함하는 제1 스퍼터링 타겟(13)의 상류측에 배치된 제1 가스 도입구(GA11)로부터, 실시예 3과 동일한 성분의 혼합 가스를 도입하고, 스퍼터 파워를 7.85kw로 했다. 이 이외의 성막 조건은, 실시예 3과 마찬가지로 하여, 1회 성막에 의해 위상 시프트막(3)(막 두께 157nm)을 형성하고, 비교예 3의 위상 시프트 마스크 블랭크를 얻었다.
- [0339] 실시예 3 및 비교예 3의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막에 대해, XPS에 의한 깊이 방향의 조성 분석을 행한 결과, 실시예 3 및 비교예 3의 어느 경우에서도, 깊이 방향의 각 원소(Cr, O, N)의 함유량은, 메인층 내에서는 대략 일정하고, 최표면층 및 투명 기관(2)에 가까운 계면 영역에서는, 실시예 1과 마찬가지로의 경향으로 변화하는 것을 알았다.
- [0340] 다음에, 실시예 1과 마찬가지로, 실시예 3 및 비교예 3의 위상 시프트막(3)의 굴절률(n), 소회 계수(k)의 값을 분광 엘립소미터로 측정했다. 또한, 실시예 3의 MSE는 4.458이며, 비교예 3의 MSE는 4.500이었다.
- [0341] 다음에, 실시예 1과 마찬가지로, 실시예 3 및 비교예 3의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막에 대해, 굴절률, 투과율, 반사율 및 위상차를 측정했다.
- [0342] 그 결과, 실시예 3의 i선(파장 365nm)에 있어서의 메인층 상부의 굴절률은 2.42이며, 메인층 하부의 굴절률은 2.56이었다. 실시예 3의 파장 365nm에 있어서의 투과율은 5.6%이며, 실시예 3의 파장 365nm에 있어서의 위상차는 179도이며, 실시예 3의 반사율 스펙트럼은, 실시예 1과 대략 마찬가지이었다.
- [0343] 한편, 비교예 3의 i선(파장 365nm)에 있어서의 메인층 상부의 굴절률은 2.61이며, 메인층 하부의 굴절률은 2.49이었다. 비교예 3의 파장 365nm에 있어서의 투과율은 6.0%이며, 비교예 3의 파장 365nm에 있어서의 위상차는 178도이며, 비교예 3의 반사율 스펙트럼은, 실시예 3과 대략 마찬가지이었다.
- [0344] 실시예 3 및 비교예 3의 위상 시프트 마스크 블랭크의 위상 시프트막의 최표면에 대해, 실시예 1과 마찬가지로, X선 반사율 분석법(XRR)에 의해 막 밀도를 측정한 결과, 실시예 3의 최표면의 막 밀도는 $1.84\text{g}/\text{cm}^3$ 이며, 비교예 3의 최표면의 막 밀도는 $1.82\text{g}/\text{cm}^3$ 이었다. 또한, 막 밀도를 산출했을 때의 피팅 타당성을 나타내는 수치 지표 Fit R은, 실시예 3은 0.011이며, 비교예 3은 0.013이었다.
- [0345] B. 위상 시프트 마스크 및 그 제조 방법
- [0346] 상술한 바와 같이 하여 제조된 실시예 3 및 비교예 3의 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용해서, 실시예 1과 마찬가지로, 실시예 3 및 비교예 3의 위상 시프트 마스크를 제조했다.
- [0347] 이와 같이 하여, 투명 기관(2) 상에, 스퍼터 가스의 하류 공급 조건에서 성막하고, VUV 조사 공정을 받지 않고 얻어진 위상 시프트막(3)을 패터닝한 위상 시프트막 패턴(3')이 형성된 실시예 3의 위상 시프트 마스크(30)(투명 기관/위상 시프트막 패턴)를 얻었다.
- [0348] 한편, 투명 기관(2) 상에, 스퍼터 가스의 상류 공급 조건에서 성막하고, VUV 조사 공정을 받지 않고 얻어진 위상 시프트막을 패터닝한 위상 시프트막 패턴이 형성된 비교예 3의 위상 시프트 마스크(투명 기관/위상 시프트막 패턴)를 얻었다.
- [0349] 실시예 3 및 비교예 3의 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴의 엣지 부분의 피에칭 단면을, 레지스트막 패턴의 박리 전에, 주사형 전자 현미경에 의해 관찰했다.
- [0350] 실시예 3의 엣지 부분의 피에칭 단면의 레지스트 계면 각도는 105도이며, 투명 기관 계면 각도는 45도이며, 테이퍼 하면 길이는 65nm이며, 단면 각도(θ)는 75도이었다.
- [0351] 한편, 비교예 3의 엣지 부분의 피에칭 단면의 레지스트 계면 각도는 140도이며, 투명 기관 계면 각도는 40도이며, 테이퍼 하면 길이는 150nm이며, 단면 각도(θ)는 40도이었다.
- [0352] 이들 결과로부터 명백해진 바와 같이, 실시예 3에 있어서의 피에칭 단면은, 비교예 3에 있어서의 피에칭 단면보다도 상당히 큰 단면 각도(θ)를 갖고, 비교예 3의 단면 형상은, 실시예 3보다 긴 끝단을 끄는 테이퍼 형상으로 되는 것을 알았다.
- [0353] 다음에, 실시예 3 및 비교예 3의 위상 시프트 마스크의 위상 시프트막 패턴의 CD 편차를, 실시예 1과 마찬가지로

로, 측정했다.

- [0354] 실시예 3의 CD 편차는 $0.106\mu\text{m}$ 로 양호했던 것에 반해, 비교예 3의 CD 편차는 $0.175\mu\text{m}$ 이었다.
- [0355] 다음에, 실시예 1과 마찬가지로, 파장 365nm 에 있어서의 광 강도 분포 곡선(투과율 프로파일)을 검토했다.
- [0356] 실시예 3의 광 강도 분포 곡선은, 비교예 3과 비교하여, 콘택트 홀 중심에 예리한 피크 강도를 갖고, 패턴 경계 부분에서는 광 강도 변화가 크고, 패턴 경계 부분의 외측 주변 영역에서는 광 강도 변화가 작은 것을 나타내고 있었다. 따라서, 실시예 3의 위상 시프트 마스크에서는, 비교예 3과 비교하여, 강한 광 강도 경사를 나타내고, 높은 해상도를 나타내는 것을 알았다.
- [0357] <실시예 4>
- [0358] 실시예 4에서는, 실시예 3과 마찬가지로, CrON을 구성 재료로 하고, 또한, 실시예 2와 마찬가지로, VUV 조사 처리를 받은 위상 시프트막(3)을 갖는 위상 시프트 마스크 블랭크 및 이 위상 시프트 마스크 블랭크를 사용해서 제조되는 위상 시프트 마스크에 대해 설명한다.
- [0359] A. 위상 시프트 마스크 블랭크 및 그 제조 방법
- [0360] 투명 기판(2)으로서, 실시예 1과 동일한 사이즈의 합성 석영 유리 기판을 준비했다.
- [0361] 그 후, 투명 기판(2)을 도 2에 도시하는 인라인형 스퍼터링 장치(11)에 도입하고, 투명 기판(2)의 주표면 상에 크롬 산화질화물(CrON)을 포함하는 위상 시프트막(3)(막 두께 157nm)을 1회 성막에 의해 형성해서 위상 시프트 마스크 블랭크(1)를 얻었다.
- [0362] 위상 시프트막(3)은, 크롬을 포함하는 제1 스퍼터링 타겟(13)의 하류측의 제2 가스 도입구(GA12)로부터, 아르곤(Ar) 가스와 일산화질소(NO) 가스를 포함하는 혼합 가스(Ar:46sccm, NO:70sccm)를 도입하고, 스퍼터 파워를 8.0kw 로 하고, 투명 기판(2)의 반송 속도를 $400\text{mm}/\text{분}$ 으로 하여 반응성 스퍼터링에 의해, 투명 기판(2) 상에 성막했다.
- [0363] 그 후, 위상 시프트막(3)의 최표면에 대한 VUV 조사 처리를, 실시예 2와 마찬가지로의 조사 조건으로 행했다.
- [0364] 이와 같이 하여, 투명 기판(2) 상에, VUV 조사 처리를 받은 위상 시프트막(3)이 형성된 위상 시프트 마스크 블랭크(1)를 얻었다.
- [0365] 실시예 4의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)의 위상 시프트막(3)에 대해, XPS에 의한 깊이 방향의 조성 분석을 행한 결과, 깊이 방향의 각 원소(Cr, O, N)의 함유량은, 실시예 3과 마찬가지로의 변화 경향을 나타내는 것을 알았다.
- [0366] 다음에, 실시예 1과 마찬가지로, 실시예 3의 위상 시프트막(3)의 굴절률(n), 소외 계수(k)의 값을 분광 엘립소미터로 측정했다. 또한, 실시예 4의 MSE는 4.489이었다.
- [0367] 다음에, 실시예 1과 마찬가지로, 실시예 4의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)의 위상 시프트막(3)에 대해, 굴절률, 투과율, 반사율 및 위상차를 측정했다.
- [0368] 그 결과, 실시예 4의 i선(파장 365nm)에 있어서의 메인층 상부의 굴절률은 2.45이며, 메인층 하부의 굴절률은 2.53이었다. 실시예 4의 파장 365nm 에 있어서의 투과율은 5.7%이며, 실시예 4의 파장 365nm 에 있어서의 위상차는 179° 이며, 실시예 4의 반사율 스펙트럼은, 실시예 3과 대략 마찬가지이었다.
- [0369] 실시예 4의 위상 시프트 마스크 블랭크(1)의 위상 시프트막(3)의 최표면에 대해, 실시예 1과 마찬가지로, X선 반사율 분석법(XRR)에 의해 막 밀도를 측정한 결과, 그 최표면의 막 밀도는 $2.19\text{g}/\text{cm}^3$ 이었다. 또한, 막 밀도를 산출했을 때의 피팅 타당성을 나타내는 수치 지표 Fit R은, 실시예 4는 0.013이었다.
- [0370] B. 위상 시프트 마스크 및 그 제조 방법
- [0371] 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해, 투명 기판(2) 상에, VUV 조사 처리를 받은 위상 시프트막(3)을 패터닝한 위상 시프트막 패턴(3')이 형성된 위상 시프트 마스크(30)를 얻었다.
- [0372] 실시예 4의 위상 시프트 마스크(30)의 위상 시프트막 패턴(3')의 엣지 부분의 피에칭 단면을, 레지스트막 패턴(5')의 박리 전에, 주사형 전자 현미경에 의해 관찰했다.
- [0373] 그 결과, 실시예 4의 엣지 부분의 피에칭 단면의 레지스트 계면 각도는 90° 이며, 투명 기판 계면 각도는 90°

이며, 테이퍼 하면 길이는 0nm이며, 단면 각도(θ)는 90도이었다. 즉, CrON을 구성 재료로 하고, VUV 조사 처리를 받은 실시예 4의 위상 시프트막 패턴(3')의 피에칭 단면은 CrON을 구성 재료로 하고, VUV 조사 공정을 받고 있지 않은 실시예 3의 위상 시프트막 패턴(3')의 피에칭 단면과 마찬가지로, 끝단이 전혀 없어, 완전히 수직 단면 형상으로 되었다.

[0374] 다음에, 실시예 4의 위상 시프트 마스크(30)의 위상 시프트막 패턴의 CD 편차를, 실시예 1과 마찬가지로, 측정했다.

[0375] CD 편차는 0.062 μ m로 양호했다.

[0376] 다음에, 실시예 1과 마찬가지로, 파장 365nm에 있어서의 광 강도 분포 곡선(투과율 프로파일)을 검토했다.

[0377] 실시예 4의 광 강도 분포 곡선은, 실시예 2의 위상 시프트 마스크와 마찬가지로 강한 광 강도 경사를 나타내고, 해상도가 높은 것을 알았다.

[0378] 또한, 상술한 실시예에서는, 투명 기관(2) 상에 형성하는 위상 시프트막(3)을 단층막으로 한 위상 시프트 마스크 블랭크(1)의 예를 들어 설명했지만, 이에 한정되지 않는다. 위상 시프트막(3)을 동일 재료로 이루어지는 2층 구조, 3층 구조, 4층 구조 등의 적층막이어도, 상기 실시예와 마찬가지로의 효과를 발휘한다.

[0379] 또한, 상술한 실시예에서는, 투명 기관(2) 상에 위상 시프트막(3)만을 형성한 위상 시프트 마스크 블랭크(1) 및 투명 기관(2) 상에 위상 시프트막 패턴(3')만을 형성한 위상 시프트 마스크(30)의 예를 설명했지만, 이에 한정되지 않는다. 투명 기관(2) 상에 차광막 패턴(4') 및 위상 시프트막(3)을 갖는 위상 시프트 마스크 블랭크(10)(도 4 참조)의 경우에서도, 투명 기관(2) 상에 위상 시프트막(3) 및 레지스트막(5)을 갖는 위상 시프트 마스크 블랭크[도 5의 (b) 참조]의 경우에서도, 투명 기관(2) 상에 차광막 패턴(4') 및 위상 시프트막 패턴(3')을 갖는 위상 시프트 마스크(31)[도 6의 (e) 참조]에서도, 상기 실시예와 마찬가지로의 효과를 발휘한다.

[0380] 또한, 투명 기관(2) 상에 위상 시프트막(3)과 차광막(4)을 갖는 위상 시프트 마스크 블랭크(도시하지 않음)에 있어서, 위상 시프트막(3) 상에 형성하는 차광막(4)을, 차광층, 차광층 및 반사 방지층의 적층 구조로 해도 좋다.

[0381] 또한, 상술한 실시예에서는, 표시 장치 제조용의 위상 시프트 마스크 블랭크나, 표시 장치 제조용의 위상 시프트 마스크의 예를 설명했지만, 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 위상 시프트 마스크 블랭크나 위상 시프트 마스크는, 반도체 장치 제조용, MEMS(미소 전기 기계 시스템) 제조용, 프린트 기관용 등에도 적용할 수 있다.

[0382] 또한, 상술한 실시예에서는, 투명 기관의 사이즈가, 8092사이즈(800mm \times 920mm)의 예를 설명했지만, 이에 한정되지 않고, 다른 사이즈이어도 좋다. 표시 장치 제조용의 위상 시프트 마스크 블랭크의 경우, 대형의 투명 기관이 사용되고, 그 투명 기관의 사이즈는 1변의 길이가, 10인치 이상이지만, 표시 장치 제조용의 위상 시프트 마스크 블랭크에 사용하는 투명 기관의 사이즈는, 예를 들어, 330mm \times 450mm 이상 2280mm \times 3130mm 이하이다.

[0383] 또한, 반도체 장치 제조용, MEMS 제조용, 프린트 기관용의 위상 시프트 마스크 블랭크의 경우, 소형의 투명 기관이 사용되고, 그 투명 기관의 사이즈는 1변의 길이가 9인치 이하이다. 상기 용도의 위상 시프트 마스크 블랭크에 사용하는 투명 기관의 사이즈는, 예를 들어, 63.1mm \times 63.1mm 이상 228.6mm \times 228.6mm 이하이다. 통상, 반도체 제조용, MEMS 제조용은 6025사이즈(152mm \times 152mm)나 5009사이즈(126.6mm \times 126.6mm)가 사용되고, 프린트 기관용은 7012사이즈(177.4mm \times 177.4mm)나, 9012사이즈(228.6mm \times 228.6mm)가 사용된다.

부호의 설명

[0384] 1, 10 : 위상 시프트 마스크 블랭크

2 : 투명 기관

3 : 위상 시프트막

3a : 메인층

3b : 최표면층

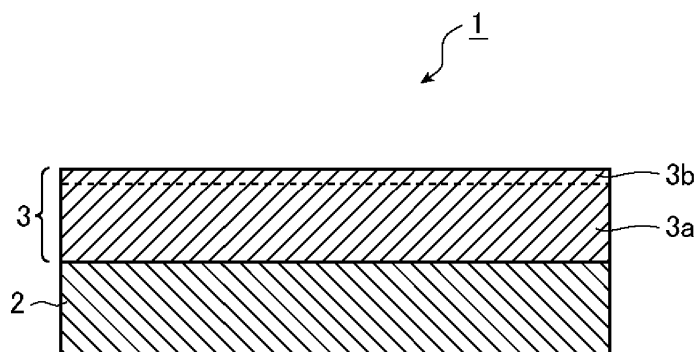
4 : 차광막

5 : 레지스트막

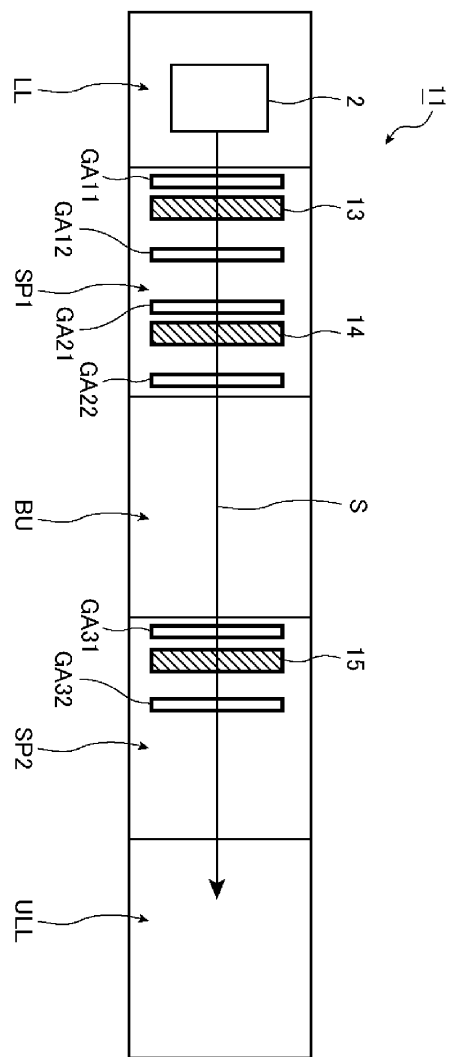
3' : 위상 시프트막 패턴
 4' : 차광막 패턴
 5' : 레지스트막 패턴
 F : 피에칭 단면
 C1, C2 : 교점
 T : 막 두께
 θ : 단면 각도
 11 : 스퍼터링 장치
 LL : 반입 챔버
 SP1 : 제1 스퍼터 챔버
 BU : 버퍼 챔버
 SP2 : 제2 스퍼터 챔버
 ULL : 반출 챔버
 13 : 제1 스퍼터링 타겟
 GA11 : 제1 가스 도입구
 GA12 : 제2 가스 도입구
 14 : 제2 스퍼터링 타겟
 GA21 : 제3 가스 도입구
 GA22 : 제4 가스 도입구
 15 : 제3 스퍼터링 타겟
 GA31 : 제5 가스 도입구
 GA32 : 제6 가스 도입구
 30, 31 : 위상 시프트 마스크

도면

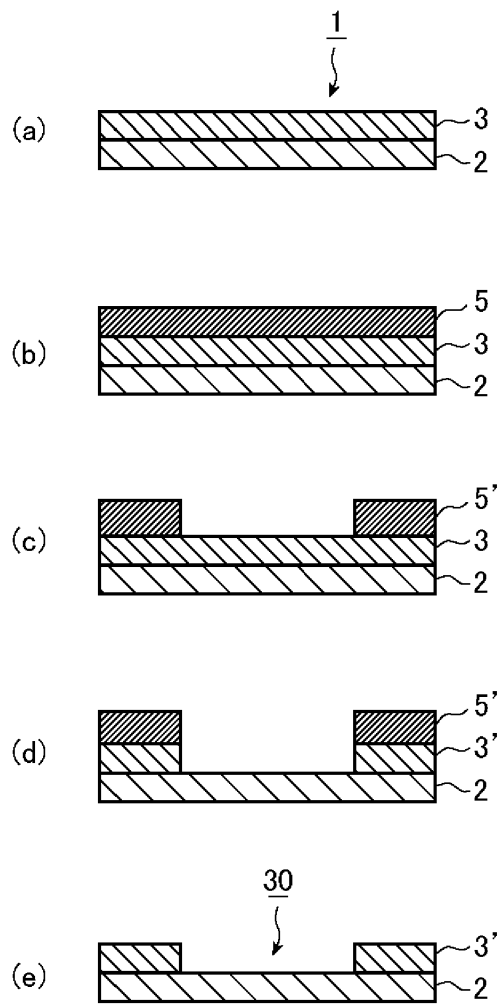
도면1



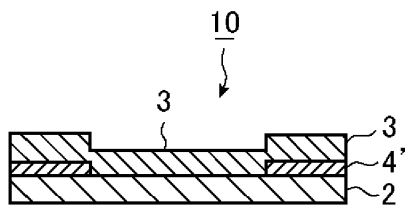
도면2



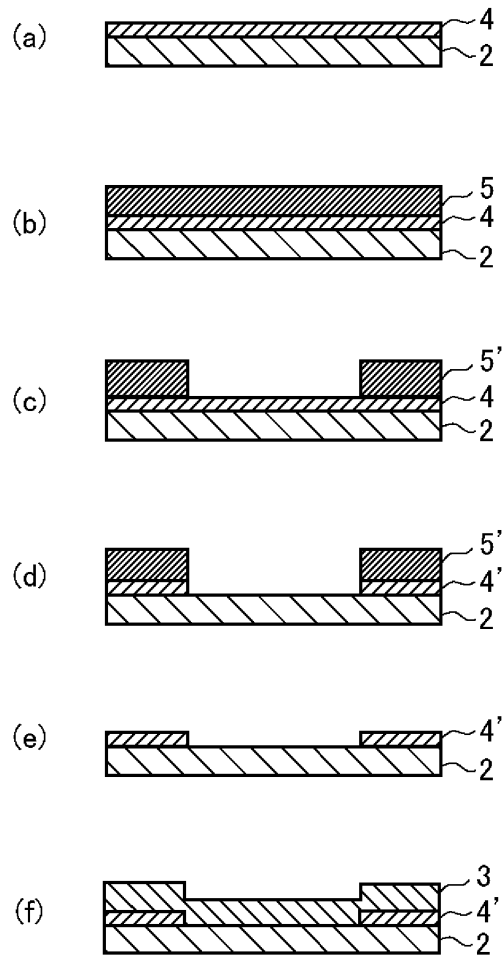
도면3



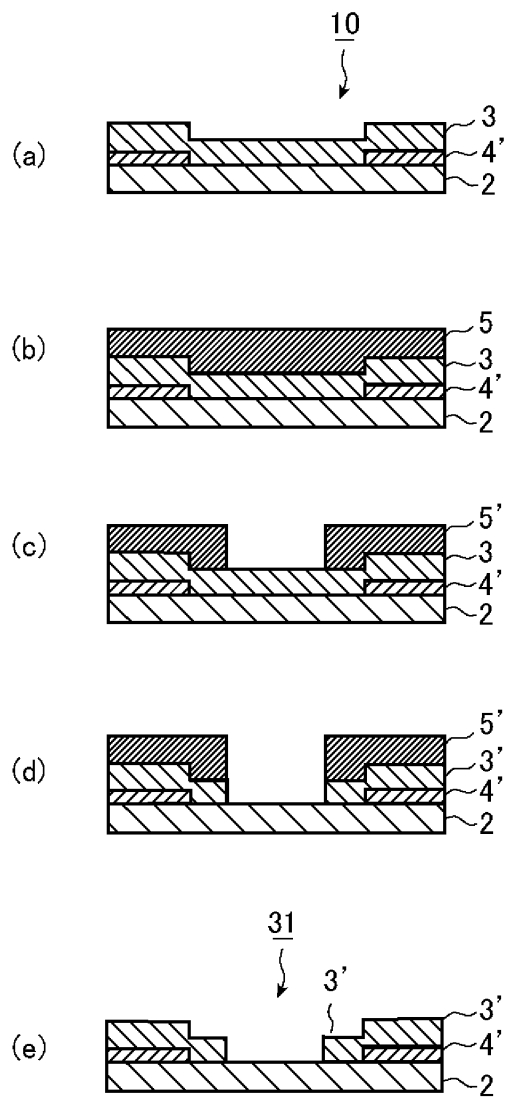
도면4



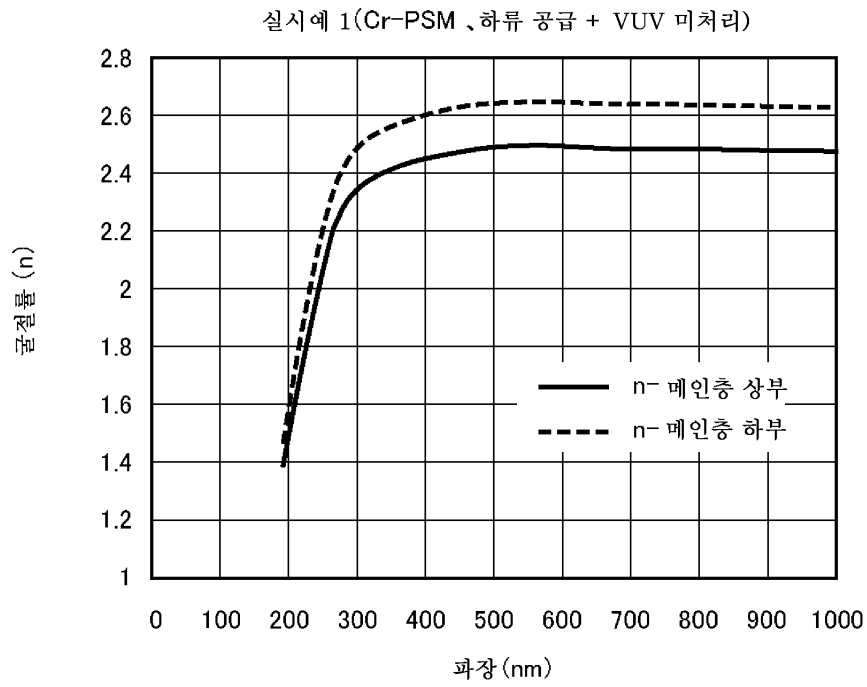
도면5



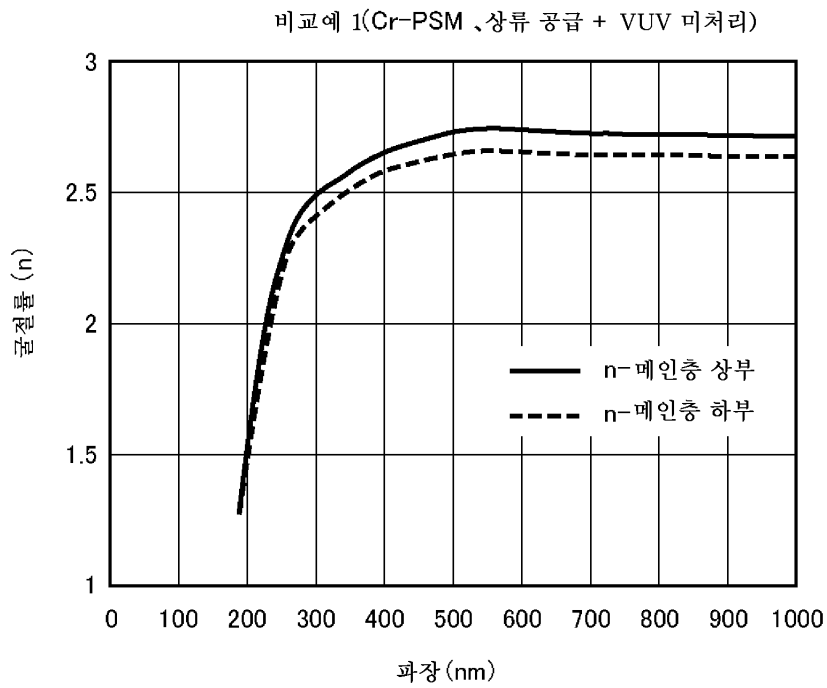
도면6



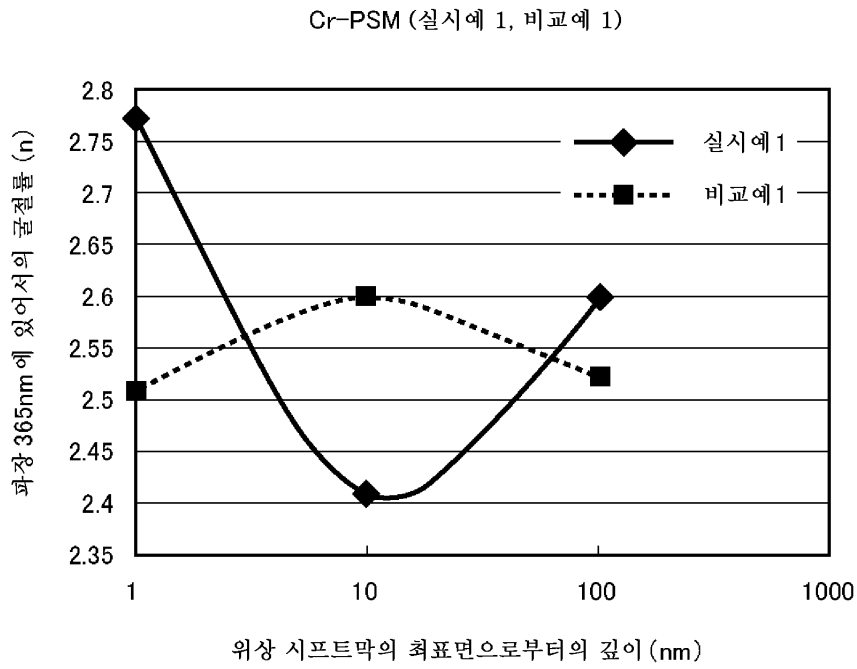
도면7



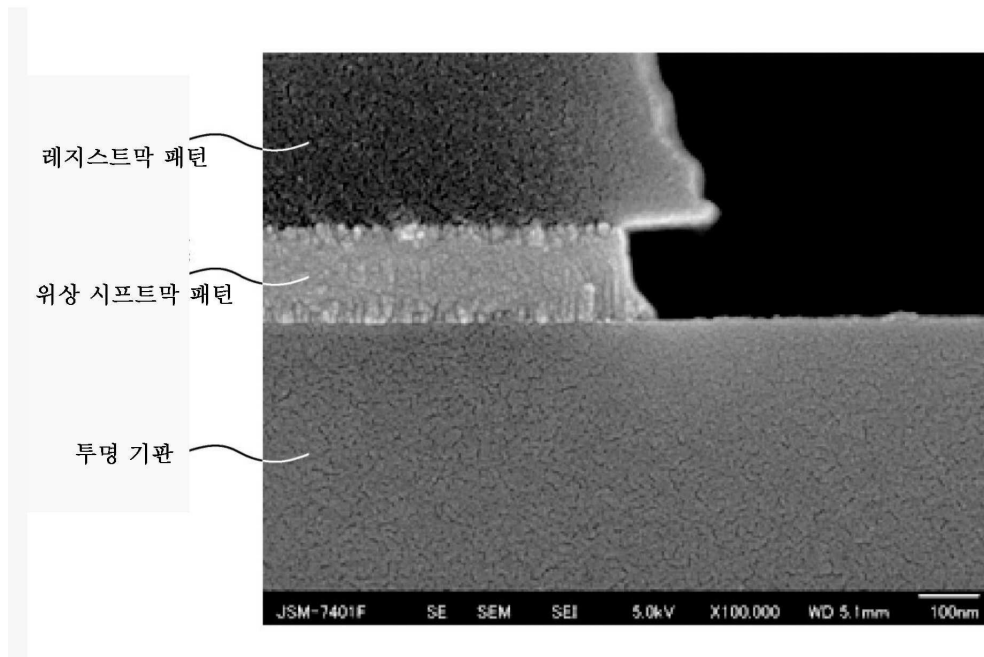
도면8



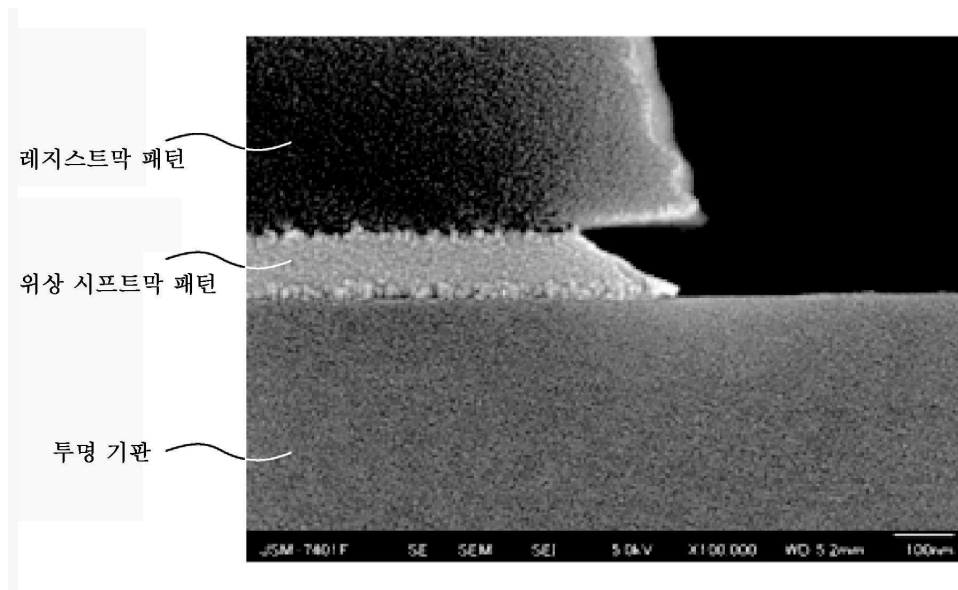
도면9



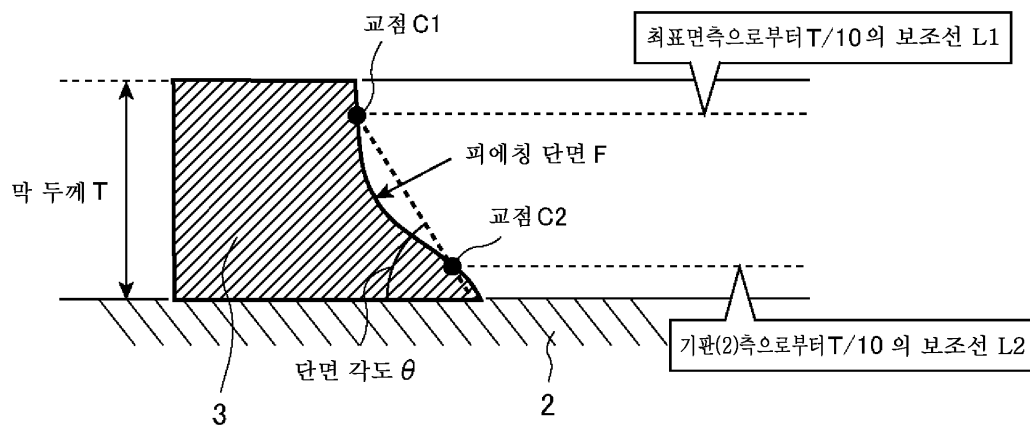
도면10



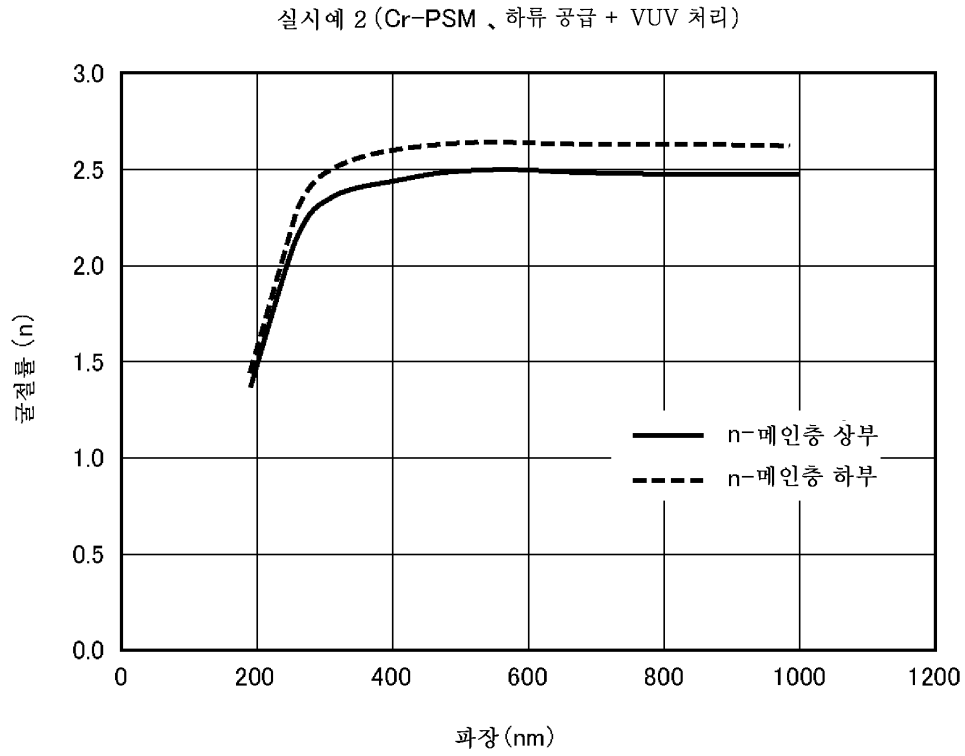
도면11



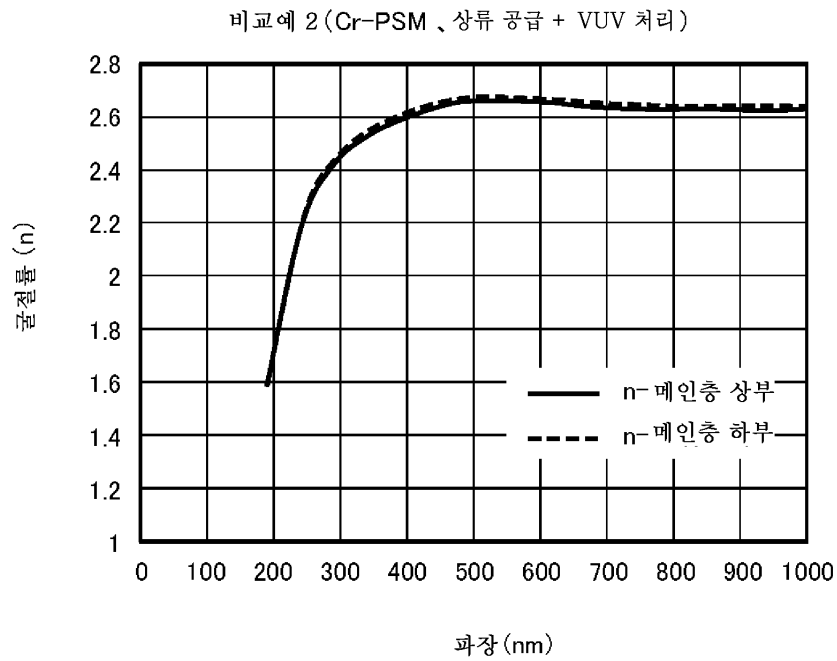
도면12



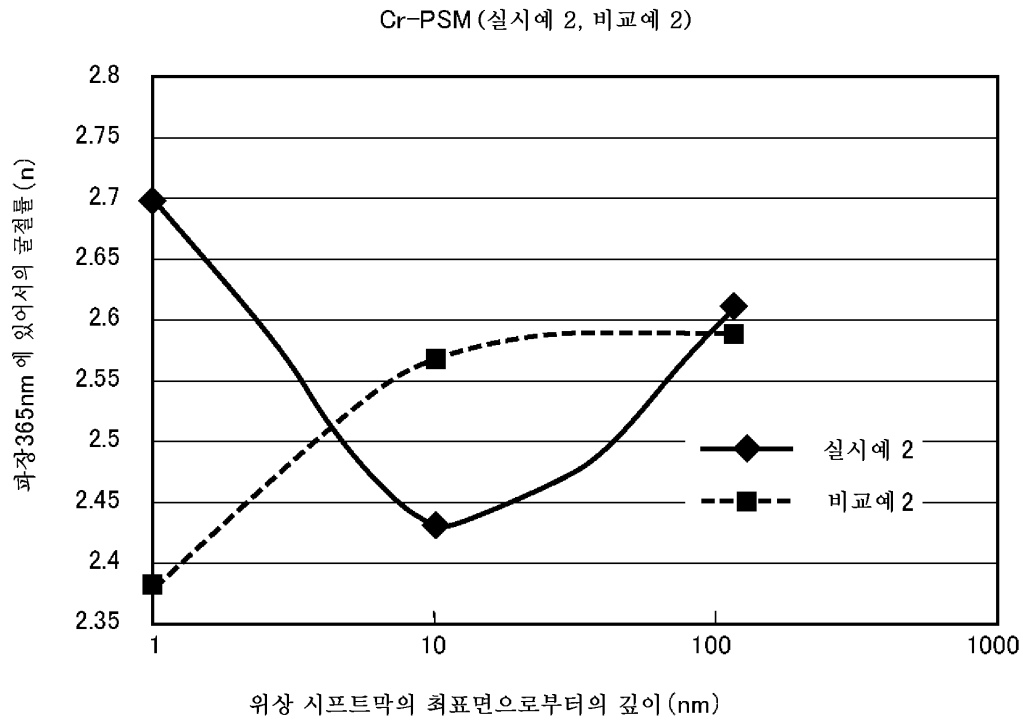
도면13



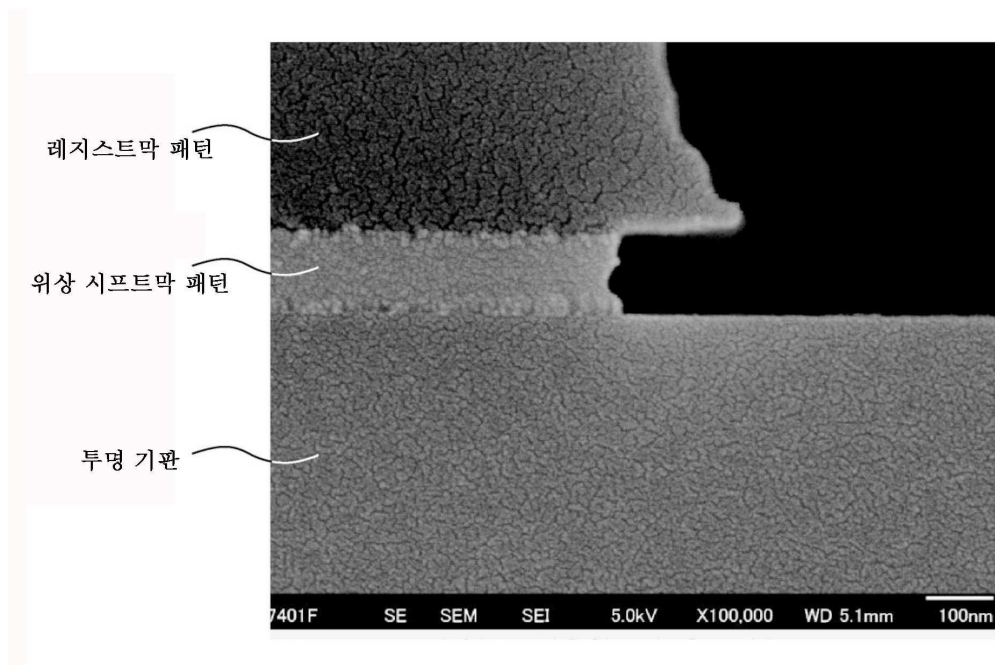
도면14



도면15



도면16



도면17

