

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-46468

(P2020-46468A)

(43) 公開日 令和2年3月26日(2020.3.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 1/32 (2012.01)	G03F 1/32	2H195
G03F 1/50 (2012.01)	G03F 1/50	2H197
G03F 1/58 (2012.01)	G03F 1/58	
G03F 1/80 (2012.01)	G03F 1/80	
G03F 7/20 (2006.01)	G03F 7/20 501	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2018-172618 (P2018-172618)
 (22) 出願日 平成30年9月14日 (2018.9.14)

(71) 出願人 000113263
 H O Y A 株式会社
 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号
 (74) 代理人 100098268
 弁理士 永田 豊
 (74) 代理人 100130384
 弁理士 大島 孝文
 (74) 代理人 100150865
 弁理士 太田 司
 (72) 発明者 田辺 勝
 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 H
 O Y A 株式会社内
 (72) 発明者 浅川 敬司
 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 H
 O Y A 株式会社内

最終頁に続く

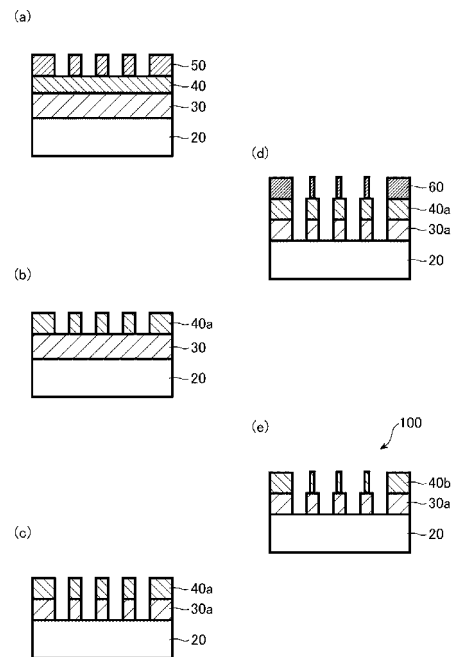
(54) 【発明の名称】 位相シフトマスクブランク、位相シフトマスクの製造方法、及び表示装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 要求される微細な位相シフト膜パターンをウェットエッチングにより形成する際に、120%以内の少ないオーバーエッチングタイムであっても、位相シフト効果が良好な断面形状を有する位相シフト膜パターンが形成できる位相シフトマスクブランクを提供する。

【解決手段】 透明基板上に位相シフト膜を有する位相シフトマスクブランクであって、前記位相シフト膜は、遷移金属と、ケイ素と、酸素と、窒素とを含有し、酸素と窒素を含む軽元素成分の合計含有率が50原子%以上であり、前記位相シフト膜において、前記酸素の割合が、深さ方向に向かって段階的および/または連続的に増加し、前記窒素の割合が、深さ方向に向かって段階的および/または連続的に減少していることを特徴とする位相シフトマスクブランク。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明基板上に位相シフト膜を有する位相シフトマスクブランクであって、
前記位相シフト膜は、遷移金属と、ケイ素と、酸素と、窒素とを含有し、酸素と窒素を
含む軽元素成分の合計含有率が 50 原子% 以上であり、

前記位相シフト膜において、前記酸素の割合が、深さ方向に向かって段階的および / ま
たは連続的に増加し、前記窒素の割合が、深さ方向に向かって段階的および / または連続
的に減少している、ことを特徴とする位相シフトマスクブランク。

【請求項 2】

前記位相シフト膜は、露光光に対して 160° 以上 200° 以下の位相差と、15% 以
上 80% 以下の透過率とを有している、ことを特徴とする請求項 1 に記載の位相シフトマ
スクブランク。

10

【請求項 3】

前記位相シフト膜は、複数の層で構成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に
記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 4】

前記位相シフト膜は、単一の層で構成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に
記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 5】

前記位相シフト膜上に、該位相シフト膜をエッチングするエッチング液に対してエッチ
ング耐性を有する材料からなるエッチングマスク膜を備えることを特徴とする請求項 1 か
ら 4 のいずれか 1 つに記載の位相シフトマスクブランク。

20

【請求項 6】

前記位相シフト膜は、前記エッチングマスク膜との界面におけるケイ素に対する酸素の
含有比率が、0.5 以上 2.0 以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の位相シフトマ
スクブランク。

【請求項 7】

前記エッチングマスク膜は、クロム系材料から構成されることを特徴とする請求項 5 ま
たは 6 に記載の位相シフトマスクブランク。

【請求項 8】

請求項 1 から 4 のいずれか 1 つに記載の位相シフトマスクブランクを準備する工程と、
前記位相シフトマスクブランクの上にレジスト膜を形成する工程と、
前記レジスト膜に所望のパターンを描画および現像を行うことにより、レジスト膜パタ
ーンを形成し、該レジスト膜パターンをマスクとして、ウェットエッチングにより前記位
相シフト膜をウェットエッチングにより前記透明基板上に位相シフト膜パターンを形成す
る工程と、を含むことを特徴とする、位相シフトマスクの製造方法。

30

【請求項 9】

請求項 5 から 7 のいずれか 1 つに記載の位相シフトマスクブランクを準備する工程と、
前記位相シフトマスクブランクの上にレジスト膜を形成する工程と、
前記レジスト膜に所望のパターンを描画および現像を行うことにより、レジスト膜パタ
ーンを形成し、該レジスト膜パターンをマスクとして、ウェットエッチングにより前記エ
ッチングマスク膜をパターンングして、エッチングマスク膜パターンを形成する工程と、
前記エッチングマスク膜パターンをマスクとして、前記位相シフト膜をウェットエッチ
ングにより前記透明基板上に位相シフト膜パターンを形成する工程と、を含むことを特徴
とする、位相シフトマスクの製造方法。

40

【請求項 10】

請求項 1 から 7 のいずれか 1 つに記載の位相シフトマスクブランクを用いて製造された
位相シフトマスクを用い、または請求項 8 若しくは 9 に記載の位相シフトマスクの製造方
法によって製造された位相シフトマスクを用い、表示装置上のレジスト膜に転写パター
ンを露光転写する工程を備えることを特徴とする表示装置の製造方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、位相シフトマスクブランクおよびこれを用いた位相シフトマスクの製造方法、並びに表示装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、LCD (Liquid Crystal Display) を代表とするFPD (Flat Panel Display) 等の表示装置では、大画面化、広視野角化とともに、高精細化、高速表示化が急速に進んでいる。この高精細化、高速表示化のために必要な要素の1つが、微細で寸法精度の高い素子や配線等の電子回路パターンの作製である。この表示装置用電子回路のパターニングにはフォトリソグラフィが用いられることが多い。このため、微細で高精度なパターンが形成された表示装置製造用の位相シフトマスクが必要になっている。

10

【0003】

例えば、特許文献1には、透明基板上に位相反転膜が備えられた位相反転マスクブランクが開示されている。このマスクブランクにおいて、位相反転膜は、i線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)を含む複合波長の露光光に対して35%以下の反射率及び1%~40%の透過率を有するようにするとともに、パターン形成時にパターン断面の傾斜が急激に形成されるように酸素(O)、窒素(N)、炭素(C)の少なくとも1つの軽元素物質を含む金属シリサイド化合物からなる2層以上の多層膜で構成され、金属シリサイド化合物は、上記軽元素物質を含む反応性ガスと不活性ガスが0.5:9.5~4:6の比率で注入して形成されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】韓国登録特許第1801101号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年の高精細(1000ppi以上)のパネル作製に使用される位相シフトマスクとしては、高解像のパターン転写を可能にするために、露光光における透過率が15%以上の高透過率を有する位相シフトマスクであって、かつホール径で、6 μ m以下、ライン幅で4 μ m以下の微細な位相シフト膜パターンが形成された位相シフトマスクが要求されている。具体的には、ホール径で1.5 μ mの微細な位相シフト膜パターンが形成された位相シフトマスクが要求されている。

30

上述の位相シフトマスクは、金属シリサイド化合物からなる位相シフト膜上に形成された、Cr系材料からなるエッチングマスク膜パターンをマスクにしてウェットエッチングすることにより位相シフト膜パターンを形成して作製される。

位相シフト膜パターンの断面形状は、ジャストエッチングタイムよりも長いエッチングタイム(オーバーエッチングタイム)でエッチング処理を行って、位相シフト膜パターンをサイドエッチングすることにより、垂直に近い形状まで制御することができる場合がある。しかし、サイドエッチングに伴い、位相シフト膜に形成されるホール径やライン幅が増大してしまう。このため、上述のような微細なホール径とライン幅を有する位相シフト膜パターンを形成しようとした場合、位相シフト膜にオーバーエッチングを行う分(サイドエッチングされる分)を考慮して、位相シフト膜上に形成されるエッチングマスク膜パターンのホール径またはライン幅、そして、レジスト膜に描画されるホール径またはライン幅をより一層小さく形成しなければならない。現在の描画装置・現像装置を用いたフォトリソグラフィ技術では、パターン形成に限界があった。ゆえに、要求される微細な位相シフト膜パターンをウェットエッチングにより位相シフト膜に形成する際には、ジャスト

40

50

エッチングタイムの120%以内の範囲内(100%のジャストエッチングタイム+20%以内のオーバーエッチングタイム。以下、適宜、120%以内のオーバーエッチングタイム、と言う)でエッチング処理を行うことが望まれる。しかしながら、この少ないオーバーエッチングタイムでは、位相シフト膜パターンの断面形状が良好な位相シフトマスクブランクを実現できないという問題があった。また、エッチングマスク膜を用いずに、レジストパターンをマスクとして用いて位相シフト膜に位相シフト膜パターンを形成する場合であっても、同様の問題があった。

【0006】

そこで本発明は、上述の問題を解決するためになされたもので、本発明の目的は、位相シフト膜パターンをウェットエッチングにより形成する際に、120%以内の少ないオーバーエッチングタイムであっても、位相シフト効果が良好な断面形状を有する位相シフト膜パターンが形成できる位相シフトマスクブランクを提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らはこれらの問題点を解決するために位相シフト膜パターンのエッジ部分の断面形状を垂直化する方法を鋭意検討した。上述のような高透過率を有する位相シフト膜を形成するには、酸素を一定以上の比率で含有することが考えられる。また、位相差を得るための膜厚を低減する観点では、窒素を一定以上の比率で含有することも考えられる。ただし、単に位相シフト膜に酸素及び窒素を一定以上の比率で含有させるのみでは、位相シフト膜パターンの断面が傾斜してしまい、十分な位相シフト効果を得ることができない。そこで、本発明者らは、位相シフト膜パターンにおける酸素と窒素を含む軽元素成分の含有量、深さ方向における酸素、窒素の割合について実験及び考察を行った結果、酸素と窒素を含む軽元素成分の合計含有量が50原子%以上であり、かつ、基板側から表面側に向かって、酸素が減少し、窒素が増加する、組成傾斜を有する位相シフト膜とすることで、要求される微細な位相シフト膜パターンをウェットエッチングにより形成する際に、120%以内の少ないオーバーエッチングタイムであっても、位相シフト効果が良好な断面形状を有する位相シフト膜パターンが形成できることを見出した。本発明は、以上のような鋭意検討の結果なされたものであり、以下の構成を有する。

20

【0008】

(構成1)透明基板上に位相シフト膜を有する位相シフトマスクブランクであって、前記位相シフト膜は、遷移金属と、ケイ素と、酸素と、窒素とを含有し、酸素と窒素を含む軽元素成分の合計含有率が50原子%以上であり、前記位相シフト膜において、前記酸素の割合が、深さ方向に向かって段階的および/または連続的に増加し、前記窒素の割合が、深さ方向に向かって段階的および/または連続的に減少していることを特徴とする位相シフトマスクブランク。

30

【0009】

(構成2)前記位相シフト膜は、露光光に対して160°以上200°以下の位相差と、15%以上80%以下の透過率とを有していることを特徴とする構成1に記載の位相シフトマスクブランク。

【0010】

(構成3)前記位相シフト膜は、複数の層で構成されていることを特徴とする構成1または2に記載の位相シフトマスクブランク。

40

(構成4)前記位相シフト膜は、単一の層で構成されていることを特徴とする構成1または2に記載の位相シフトマスクブランク。

【0011】

(構成5)前記位相シフト膜上に、該位相シフト膜をエッチングするエッチング液に対してエッチング耐性を有する材料からなるエッチングマスク膜を備えることを特徴とする構成1から4のいずれか1つに記載の位相シフトマスクブランク。

【0012】

(構成6)前記位相シフト膜は、前記エッチングマスク膜との界面におけるケイ素に対す

50

る酸素の含有比率が、0.5以上2.0以下であることを特徴とする構成5記載の位相シフトマスクブランク。

【0013】

(構成7)前記エッチングマスク膜は、クロム系材料から構成されることを特徴とする構成5または6に記載の位相シフトマスクブランク。

【0014】

(構成8)構成1から4のいずれか1つに記載の位相シフトマスクブランクを準備する工程と、

前記位相シフトマスクブランクの上にレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に所望のパターンを描画および現像を行うことにより、レジスト膜パターンを形成し、該レジスト膜パターンをマスクとして、ウェットエッチングにより前記位相シフト膜をウェットエッチングにより前記透明基板上に位相シフト膜パターンを形成する工程と、を含むことを特徴とする、位相シフトマスクの製造方法。

10

【0015】

(構成9)構成5から7のいずれか1つに記載の位相シフトマスクブランクを準備する工程と、

前記位相シフトマスクブランクの上にレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に所望のパターンを描画および現像を行うことにより、レジスト膜パターンを形成し、該レジスト膜パターンをマスクとして、ウェットエッチングにより前記エッチングマスク膜をパターンニングして、エッチングマスク膜パターンを形成する工程と、

20

前記エッチングマスク膜パターンをマスクとして、前記位相シフト膜をウェットエッチングにより前記透明基板上に位相シフト膜パターンを形成する工程と、を含むことを特徴とする、位相シフトマスクの製造方法。

【0016】

(構成10)構成1から7のいずれか1つに記載の位相シフトマスクブランクを用いて製造された位相シフトマスクを用い、または構成8若しくは9に記載の位相シフトマスクの製造方法によって製造された位相シフトマスクを用い、表示装置上のレジスト膜に転写パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする表示装置の製造方法。

【発明の効果】

【0017】

本発明に係る位相シフトマスクブランクによれば、要求される微細な位相シフト膜パターンをウェットエッチングにより形成する際に、120%以内の少ないオーバーエッチングタイムであっても、位相シフト効果が良い断面形状を有する位相シフト膜パターンが形成できる位相シフトマスクブランクを得ることができる。

30

【0018】

また、本発明に係る位相シフトマスクの製造方法によれば、上述した位相シフトマスクブランクを用いて位相シフトマスクを製造する。このため、位相シフト効果を十分に発揮できる位相シフト膜パターンを有する位相シフトマスクを製造することができる。この位相シフトマスクは、ラインアンドスペースパターンやコンタクトホールを微細化に対応することができる。

40

【0019】

また、本発明に係る表示装置の製造方法によれば、上述した位相シフトマスクブランクを用いて製造された位相シフトマスクまたは上述した位相シフトマスクの製造方法によって得られた位相シフトマスクを用いて表示装置を製造する。このため、微細なラインアンドスペースパターンやコンタクトホールを有する表示装置を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】実施の形態1にかかる位相シフトマスクブランクの膜構成を示す模式図である。

【図2】実施の形態2にかかる位相シフトマスクブランクの膜構成を示す模式図である。

【図3】実施の形態3にかかる位相シフトマスクの製造工程を示す模式図である。

50

【図4】実施の形態4にかかる位相シフトマスクの製造工程を示す模式図である。

【図5】実施例1の位相シフトマスクブランクに対する深さ方向の組成分析結果を示す図である。

【図6】実施例1、2および比較例1の位相シフトマスクブランクの位相シフト膜とエッチングマスク膜との界面における深さ方向のO/Siの比(ケイ素に対する酸素の含有比率)を示す図である。

【図7】実施例1の位相シフトマスクの断面写真である。

【図8】実施例2の位相シフトマスクの断面写真である。

【図9】比較例1の位相シフトマスクブランクに対する深さ方向の組成分析結果を示す図である。

10

【図10】比較例1の位相シフトマスクの断面写真である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

実施の形態1、2、

実施の形態1、2では、位相シフトマスクブランクについて説明する。実施の形態1の位相シフトマスクブランクは、エッチングマスク膜に所望のパターンが形成されたエッチングマスク膜パターンをマスクにして、位相シフト膜をウェットエッチングにより透明基板上に位相シフト膜パターンを有する位相シフトマスクを形成するための原版である。また、実施の形態2の位相シフトマスクブランクは、レジスト膜に所望のパターンが形成されたレジスト膜パターンをマスクにして、位相シフト膜をウェットエッチングにより透明基板上に位相シフト膜パターンを有する位相シフト膜を形成するための原版である。

20

【0022】

図1は実施の形態1にかかる位相シフトマスクブランク10の膜構成を示す模式図である。

図1に示す位相シフトマスクブランク10は、透明基板20と、透明基板20上に形成された位相シフト膜30と、位相シフト膜30上に形成されたエッチングマスク膜40とを備える。

図2は実施の形態2にかかる位相シフトマスクブランク10の膜構成を示す模式図である。

図2に示す位相シフトマスクブランク10は、透明基板20と、透明基板20上に形成された位相シフト30とを備える。

30

以下、実施の形態1および実施の形態2の位相シフトマスクブランク10を構成する透明基板20、位相シフト膜30およびエッチングマスク膜40について説明する。

【0023】

透明基板20は、露光光に対して透明である。透明基板20は、表面反射ロスが無いとしたときに、露光光に対して85%以上の透過率、好ましくは90%以上の透過率を有するものである。透明基板20は、ケイ素と酸素を含有する材料からなり、合成石英ガラス、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(SiO₂-TiO₂ガラス等)などのガラス材料で構成することができる。透明基板20が低熱膨張ガラスから構成される場合、透明基板20の熱変形に起因する位相シフト膜パターンの位置変化を抑制することができる。また、表示装置用途で使用される位相シフトマスクブランク用透明基板20は、一般に矩形状の基板であって、該透明基板の短辺の長さは300mm以上であるものが使用される。本発明は、透明基板の短辺の長さが300mm以上の大きなサイズであっても、透明基板上に形成される例えば2.0μm未満の微細な位相シフト膜パターンを安定して転写することができる位相シフトマスクを提供可能な位相シフトマスクブランクである。

40

【0024】

位相シフト膜30は、遷移金属と、ケイ素と、酸素と、窒素とを含有する遷移金属シリサイド系材料で構成される。遷移金属として、モリブデン(Mo)、タンタル(Ta)、タングステン(W)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)などが好適である。上記遷移

50

金属シリサイド系材料において、軽元素成分である酸素は、同じく軽元素成分である窒素と比べて、消衰係数を下げる効果があるため、所望の透過率を得るための軽元素（酸素、窒素）の含有率を少なくすることができるとともに、位相シフト膜の表面および裏面の反射率も効果的に低減することができる。また、上記遷移金属シリサイド系材料において、軽元素成分である窒素は、同じく軽元素成分である酸素と比べて、屈折率を下げない効果があるため、所望の位相差を得るための膜厚を薄くできる。また、位相シフト膜 30 に含まれる酸素と窒素を含む軽元素成分の合計含有率は、50 原子%以上が好ましい。さらに好ましくは、50 原子%以上 70 原子%以下、55 原子%以上 65 原子%以下が望ましい。また、酸素の含有率は、0 原子%超 40 原子%以下であることが、欠陥品質、耐薬品性に於いて望ましい。

10

遷移金属シリサイド系材料としては、例えば、遷移金属シリサイドの酸化物、遷移金属シリサイドの酸化窒化物、遷移金属シリサイドの酸化窒化炭化物が挙げられる。また、遷移金属シリサイド系材料は、モリブデンシリサイド系材料（MoSi系材料）、ジルコニウムシリサイド系材料（ZrSi系材料）、モリブデンジルコニウムシリサイド系材料（MoZrSi系材料）であると、ウェットエッチングによる優れたパターン断面形状が得られやすいという点で好ましい。

また、位相シフト膜 30 には、上述した酸素、窒素の他に、膜応力の低減やウェットエッチングレートを制御する目的で、炭素やヘリウムを含有してもよい。

位相シフト膜 30 は、透明基板 20 側から入射する光に対する反射率（以下、裏面反射率と記載する場合がある）を調整する機能と、露光光に対する透過率と位相差とを調整する機能とを有する。

20

位相シフト膜 30 は、スパッタリング法により形成することができる。

【0025】

露光光に対する位相シフト膜 30 の透過率は、位相シフト膜 30 として必要な値を満たす。位相シフト膜 30 の透過率は、露光光に含まれる所定の波長の光（以下、代表波長という）に対して、好ましくは、15%～80%であり、より好ましくは、15%～65%であり、さらに好ましくは20%～60%である。すなわち、露光光が313nm以上436nm以下の波長範囲の光を含む複合光である場合、位相シフト膜 30 は、その波長範囲に含まれる代表波長の光に対して、上述した透過率を有する。例えば、露光光が i 線、h 線および g 線を含む複合光である場合、位相シフト膜 30 は、i 線、h 線および g 線のいずれかに対して、上述した透過率を有する。

30

透過率は、位相シフト量測定装置などを用いて測定することができる。

【0026】

露光光に対する位相シフト膜 30 の位相差は、位相シフト膜 30 として必要な値を満たす。位相シフト膜 30 の位相差は、露光光に含まれる代表波長の光に対して、好ましくは、160°～200°であり、より好ましくは、170°～190°である。この性質により、露光光に含まれる代表波長の光の位相を160°～200°変えることができる。このため、位相シフト膜 30 を透過した代表波長の光と透明基板 20 のみを透過した代表波長の光との間に160°～200°の位相差が生じる。すなわち、露光光が313nm以上436nm以下の波長範囲の光を含む複合光である場合、位相シフト膜 30 は、その波長範囲に含まれる代表波長の光に対して、上述した位相差を有する。例えば、露光光が i 線、h 線および g 線を含む複合光である場合、位相シフト膜 30 は、i 線、h 線および g 線のいずれかに対して、上述した位相差を有する。

40

位相差は、位相シフト量測定装置などを用いて測定することができる。

【0027】

位相シフト膜 30 の裏面反射率は、365nm～436nmの波長域において15%以下であり、10%以下であると好ましい。また、位相シフト膜 30 の裏面反射率は、露光光に j 線が含まれる場合、313nmから436nmの波長域の光に対して20%以下であると好ましく、17%以下であるとより好ましい。さらに好ましくは15%以下であることが望ましい。また、位相シフト膜 30 の裏面反射率は、365nm～436nmの波

50

長域において0.2%以上であり、313nmから436nmの波長域の光に対して0.2%以上であると好ましい。

裏面反射率は、分光光度計などを用いて測定することができる。

【0028】

位相シフト膜30が上記の裏面反射率となり、かつ、上記の位相差及び透過率となるように、位相シフト膜30は、上述した軽元素成分の合計含有率の範囲を満たした上で、酸素の含有率が20原子%以上55原子%以下となるように構成されている。好ましくは、酸素の含有率が25原子%以上50原子%以下となるように構成されていることが望ましい。この位相シフト膜30は複数の層で構成されていてもよく、単一の層で構成されていてもよい。単一の層で構成された位相シフト膜30は、位相シフト膜30中に界面が形成され難く、断面形状を制御しやすい点で好ましい。一方、複数の層で構成された位相シフト膜30は、成膜のし易さ等の点で好ましい。

10

【0029】

エッチングマスク膜40は、位相シフト膜30の上側に配置され、位相シフト膜30をエッチングするエッチング液に対してエッチング耐性を有する材料からなる。また、エッチングマスク膜40は、露光光の透過を遮る機能を有してもよいし、さらに、位相シフト膜30側より入射される光に対する位相シフト膜30の膜面反射率が350nm~436nmの波長域において15%以下となるように膜面反射率を低減する機能を有してもよい。エッチングマスク膜40は、例えばクロム系材料から構成される。クロム系材料として、より具体的には、クロム(Cr)、又は、クロム(Cr)と、酸素(O)、窒素(N)、炭素(C)のうちの少なくともいずれか1つを含有する材料が挙げられる。又は、クロム(Cr)と、酸素(O)、窒素(N)、炭素(C)のうちの少なくともいずれか1つを含み、さらに、フッ素(F)を含む材料が挙げられる。例えば、エッチングマスク膜40を構成する材料として、Cr、CrO、CrN、CrF、CrCO、CrCN、CrON、CrCON、CrCONFが挙げられる。

20

エッチングマスク膜40は、スパッタリング法により形成することができる。

【0030】

エッチングマスク膜40が露光光の透過を遮る機能を有する場合、位相シフト膜30とエッチングマスク膜40とが積層する部分において、露光光に対する光学濃度は、好ましくは3以上であり、より好ましくは、3.5以上、さらに好ましくは4以上である。

30

光学濃度は、分光光度計もしくはODメーターなどを用いて測定することができる。

【0031】

エッチングマスク膜40は、機能に応じて組成が均一な単一の膜からなる場合であってもよいし、組成が異なる複数の膜からなる場合であってもよいし、厚さ方向に組成が連続的に変化する単一の膜からなる場合であってもよい。

【0032】

なお、図1に示す位相シフトマスクブランク10は、位相シフト膜30上にエッチングマスク膜40を備えているが、位相シフト膜30上にエッチングマスク膜40を備え、エッチングマスク膜40上にレジスト膜を備える位相シフトマスクブランクについても、本発明を適用することができる。

40

【0033】

また、位相シフトマスクブランク10における位相シフト膜30は、酸素の割合が、深さ方向に向かって段階的および/または連続的に増加し、窒素の割合が、深さ方向に向かって段階的および/または連続的に減少するように構成している。

また、位相シフト膜30の全体膜厚に対して表面部分の2割の領域と底面部分の2割の領域を除いた中央部分の6割の領域における、酸素の減少の傾きの大きさは、深さ方向に向かって4原子%/100nm以上10原子%/100nm以下であると、パターン断面の垂直化の観点や裏面反射の低減の観点から好ましい。なお、上記表面部分の2割の領域とは、位相シフトマスクブランク10をX線光電子分光法により組成分析を行ったときに、位相シフト膜30からエッチングマスク膜40に向かって遷移金属(後述する実施例、

50

比較例においてはモリブデン)が0となる位置から、位相シフト膜30の深さ方向に向かって位相シフト膜30の全体膜厚に対して2割の膜厚領域とする。また、上記底面部分の2割の領域とは、位相シフトマスクブランク10をX線光電子分光法により組成分析を行ったときに、位相シフト膜30から透明基板20に向かって遷移金属(後述する実施例、比較例においてはモリブデン)が0となる位置から、位相シフト膜30の表面に向かって位相シフト膜30の全体膜厚に対して2割の膜厚領域とする。そして、上記酸素濃度の傾きは、上記中央部分の6割の領域の最上部と最下部を結んだ傾きとする。

また、位相シフトマスクブランク10は、位相シフト膜30とエッチングマスク膜40との界面における位相シフト膜30のエッチング液の浸み込みによる位相シフト膜パターンの断面形状の悪化を抑制するために、位相シフト膜30と、エッチングマスク膜40との界面におけるケイ素に対する酸素の含有比率が、0.5以上2.0以下とするのが好ましい。この界面は、位相シフトマスクブランク10をX線光電子分光法により組成分析を行ったときに、エッチングマスク膜40から位相シフト膜30に向かって、初めてケイ素が検出される位置とする。

【0034】

次に、この実施の形態1および2の位相シフトマスクブランク10の製造方法について説明する。図1に示す位相シフトマスクブランク10は、以下の位相シフト膜形成工程とエッチングマスク膜形成工程とを行うことによって製造される。図2に示す位相シフトマスクブランク10は、位相シフト膜形成工程によって製造される。

以下、各工程を詳細に説明する。

【0035】

1. 位相シフト膜形成工程

先ず、透明基板20を準備する。透明基板20は、露光光に対して透明であれば、合成石英ガラス、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(SiO_2 - TiO_2 ガラス等)などのいずれのガラス材料で構成されるものであってもよい。

【0036】

次に、透明基板20上に、スパッタリング法により、位相シフト膜30を形成する。

位相シフト膜30の成膜は、位相シフト膜30を構成する材料の主成分となる遷移金属とケイ素を含むスパッターターゲット、又は遷移金属とケイ素と酸素及び/又は窒素を含むスパッターターゲットを使用して、例えば、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、クリプトンガス及びキセノンガスからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む不活性ガスからなるスパッタガス雰囲気、又は、上記不活性ガスと、酸素ガス、窒素ガス、二酸化炭素ガス、一酸化窒素ガス、二酸化窒素ガスからなる群より選ばれて酸素及び窒素を少なくとも含む活性ガスとの混合ガスからなるスパッタガス雰囲気で行われる。

【0037】

位相シフト膜30の組成及び厚さは、位相シフト膜30が上記の位相差及び透過率となるように調整される。位相シフト膜30の組成は、スパッターターゲットを構成する元素の含有比率(例えば、遷移金属の含有率とケイ素の含有率との比)、スパッタガスの組成及び流量などにより制御することができる。位相シフト膜30の厚さは、スパッタパワー、スパッタリング時間などにより制御することができる。また、スパッタリング装置がインライン型スパッタリング装置の場合、基板の搬送速度によっても、位相シフト膜30の厚さを制御することができる。このように、位相シフト膜30の酸素と窒素を含む軽元素成分の含有率が50原子%以上70原子%以下となるように制御を行う。

【0038】

位相シフト膜30が、単一の膜からなる場合、上述した成膜プロセスを、酸素の割合が深さ方向に向かって段階的および/または連続的に増加し、窒素の割合が深さ方向に向かって段階的および/または連続的に減少するように、スパッタガスの組成及び流量を成膜プロセスの経過時間と共に変化させながら1回だけ行う。位相シフト膜30が、組成の異なる複数の膜からなる場合、上述した成膜プロセスを、成膜プロセス毎にスパッタガスの

組成及び流量を変えて複数回行う。スパッターターゲットを構成する元素の含有比率が異なるターゲットを使用して位相シフト膜30を成膜してもよい。成膜プロセスを複数回行う場合、スパッターターゲットに印加するスパッタパワーを小さくすることができる。

【0039】

2. 表面処理工程

遷移金属と、ケイ素と、酸素と、窒素とを含有する遷移金属シリサイド材料からなる位相シフト膜30を形成した後の位相シフト膜30について、遷移金属の酸化物の存在によるエッチング液による浸み込みを抑制するため、位相シフト膜30の表面酸化の状態を調整する表面処理工程を行うようにしてもよい。

位相シフト膜30の表面酸化の状態を調整する表面処理工程としては、酸性の水溶液で表面処理する方法、アルカリ性の水溶液で表面処理する方法、アッシング等のドライ処理で表面処理する方法などが挙げられる。

後述するエッチングマスク膜形成工程の後、位相シフト膜30において、酸素の割合が深さ方向に向かって段階的および/または連続的に増加し、窒素の割合が深さ方向に向かって段階的および/または連続的に減少し、さらに、位相シフト膜30と、エッチングマスク膜40との界面におけるケイ素に対する酸素の含有比率が0.5以上2.0以下となれば、どのような表面処理工程を行っても構わないし、表面処理工程を行わなくてもよい。位相シフト膜30の界面近傍における酸素の含有率が30原子%を超える場合には、表面処理工程を行うことが好ましい。位相シフト膜30の界面近傍における酸素の含有率が30原子%以下であれば、表面処理工程を行わなくともよい。

例えば、酸性の水溶液で表面処理する方法、アルカリ性の水溶液で表面処理する方法においては、酸性またはアルカリ性の水溶液の濃度、温度、時間を適宜調整することにより、位相シフト膜30の表面酸化の状態を調整することができる。酸性の水溶液で表面処理する方法、アルカリ性の水溶液で表面処理する方法としては、透明基板20上に位相シフト膜30が形成された位相シフト膜付き基板を、上記水溶液に浸漬する方法や、位相シフト膜30上に上記水溶液を接触させる方法などが挙げられる。

【0040】

3. エッチングマスク膜形成工程

位相シフト膜30の表面の表面酸化の状態を調整する表面処理を必要に応じて行った後、スパッタリング法により、位相シフト膜30上にエッチングマスク膜40を形成する。

このようにして、位相シフトマスクブランク10が得られる。

エッチングマスク膜40の成膜は、クロム又はクロム化合物（酸化クロム、窒化クロム、炭化クロム、酸化窒化クロム、酸化窒化炭化クロム等）を含むスパッターターゲットを使用して、例えば、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、クリプトンガス及びキセノンガスからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む不活性ガスからなるスパッタガス雰囲気、又は、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、クリプトンガス及びキセノンガスからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む不活性ガスと、酸素ガス、窒素ガス、一酸化窒素ガス、二酸化窒素ガス、二酸化炭素ガス、炭化水素系ガス、フッ素系ガスからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む活性ガスとの混合ガスからなるスパッタガス雰囲気で行われる。炭化水素系ガスとしては、例えば、メタンガス、ブタンガス、プロパンガス、スチレンガス等が挙げられる。

【0041】

エッチングマスク膜40が、組成の均一な単一の膜からなる場合、上述した成膜プロセスを、スパッタガスの組成及び流量を変えずに1回だけ行う。エッチングマスク膜40が、組成の異なる複数の膜からなる場合、上述した成膜プロセスを、成膜プロセス毎にスパッタガスの組成及び流量を変えて複数回行う。エッチングマスク膜40が、厚さ方向に組成が連続的に変化する単一の膜からなる場合、上述した成膜プロセスを、スパッタガスの組成及び流量を成膜プロセスの経過時間と共に変化させながら1回だけ行う。

【0042】

このように位相シフト膜30とエッチングマスク膜40の成膜プロセス、および位相シ

フト膜 30 の表面の表面酸化の状態を調整する表面処理を必要に応じて行うことで、位相シフト膜 30 では、酸素の割合が深さ方向に向かって段階的および / または連続的に増加しており、窒素の割合が深さ方向に向かって段階的および / または連続的に減少しており、位相シフト膜と前記エッチングマスク膜との界面におけるケイ素に対する酸素の含有比率が、0.5 以上 2.0 以下であるように、位相シフト膜 30 とエッチングマスク膜 40 を成膜することができる。

【0043】

なお、位相シフト膜 30 の表面の表面酸化の状態を調整する表面処理について説明したが、位相シフト膜 30 の成膜プロセスにおいて、成膜プロセスの後半に、位相シフト膜 30 の表面が表面酸化されにくいガス種に変更、または、上記ガス種を添加して、上記酸素の割合が深さ方向に向かって段階的および / または連続的に増加しており、窒素の割合が深さ方向に向かって段階的および / または連続的に減少しており、位相シフト膜と前記エッチングマスク膜との界面におけるケイ素に対する酸素の含有比率が、0.5 以上 2.0 以下であるようにしても構わない。

10

【0044】

なお、図 1 に示す位相シフトマスクブランク 10 は、位相シフト膜 30 上にエッチングマスク膜 40 を備えているため、位相シフトマスクブランク 10 を製造する際に、エッチングマスク膜形成工程を行う。また、位相シフト膜 30 上にエッチングマスク膜 40 を備え、エッチングマスク膜 40 上にレジスト膜を備える位相シフトマスクブランクを製造する際は、エッチングマスク膜形成工程後に、エッチングマスク膜 40 上にレジスト膜を形成する。また、図 2 に示す位相シフトマスクブランク 10 において、位相シフト膜 30 上にレジスト膜を備える位相シフトマスクブランクを製造する際は、位相シフト膜形成工程後に、レジスト膜を形成する。

20

【0045】

この実施の形態 1 の位相シフトマスクブランク 10 は、位相シフト膜 30 上にエッチングマスク膜 40 が形成された位相シフトマスクブランクであって、位相シフト膜 30 において、酸素の割合が深さ方向に向かって段階的および / または連続的に増加しており、窒素の割合が深さ方向に向かって段階的および / または連続的に減少するように構成している。また、実施の形態 2 の位相シフトマスクブランク 10 は、位相シフト膜が形成された位相シフトマスクブランクであって、位相シフト膜 30 において、酸素の割合が深さ方向に向かって段階的および / または連続的に増加しており、窒素の割合が深さ方向に向かって段階的および / または連続的に減少するように構成している。

30

【0046】

さらに、上記実施の形態 1 の位相シフトマスクブランク 10 は、位相シフト膜 30 において、酸素の割合が深さ方向に向かって段階的および / または連続的に増加しており、窒素の割合が深さ方向に向かって段階的および / または連続的に減少しており、位相シフト膜と前記エッチングマスク膜との界面におけるケイ素に対する酸素の含有比率が、0.5 以上 2.0 以下であるように、位相シフト膜 30 とエッチングマスク膜 40 を構成している。

これらにより、要求される微細な位相シフト膜パターンをウェットエッチングにより形成する際に、120% 以内の少ないオーバーエッチングタイムであっても、位相シフト効果が良好な断面形状を有する位相シフト膜パターンが形成された位相シフトマスクを得ることができる。

40

【0047】

また、位相シフトマスクにおいて、位相シフト膜パターン上にエッチングマスク膜パターンが残存する場合には、位相シフトマスクに貼り付けられるペリクルや表示装置基板との反射の影響を抑えられる。

また、この実施の形態 1 および 2 の位相シフトマスクブランク 10 は、断面形状が良好であり、透過率の高い位相シフト膜パターンを、ウェットエッチングにより形成することができる。従って、高精細な位相シフト膜パターンを精度よく転写することができる位相

50

シフトマスクを製造することができる位相シフトマスクブランクが得られる。

【 0 0 4 8 】

実施の形態 3 . 4 .

実施の形態 3、4 では、位相シフトマスクの製造方法について説明する。

【 0 0 4 9 】

図 3 は実施の形態 3 にかかる位相シフトマスクの製造方法を示す模式図である。図 4 は実施の形態 4 にかかる位相シフトマスクの製造方法を示す模式図である。

図 3 に示す位相シフトマスクの製造方法は、図 1 に示す位相シフトマスクブランク 1 0 を用いて位相シフトマスクを製造する方法であり、以下の位相シフトマスクブランク 1 0 の上にレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に所望のパターンを描画・現像を行うことにより、レジスト膜パターン 5 0 を形成し（第 1 のレジスト膜パターン形成工程）、該レジスト膜パターン 5 0 をマスクとして、ウェットエッチングによりエッチングマスク膜 4 0 をパターンニングして、エッチングマスク膜パターン 4 0 a を形成する工程（第 1 のエッチングマスク膜パターン形成工程）と、記エッチングマスク膜パターン 4 0 a をマスクとして、位相シフト膜 3 0 をウェットエッチングにより透明基板 2 0 上に位相シフト膜パターン 3 0 a を形成する工程（位相シフト膜パターン形成工程）と、を含む。そして、第 2 のレジスト膜パターン形成工程と、第 2 のエッチングマスク膜パターン形成工程とをさらに含む。

【 0 0 5 0 】

図 4 に示す位相シフトマスクの製造方法は、図 2 に示す位相シフトマスクブランク 1 0 を用いて位相シフトマスクを製造する方法であり、以下の位相シフトマスクブランク 1 0 の上にレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に所望のパターンを描画・現像を行うことにより、レジスト膜パターン 5 0 を形成し（第 1 のレジスト膜パターン形成工程）、該レジスト膜パターン 5 0 をマスクとして、位相シフト膜 3 0 をウェットエッチングによりパターンニングして、透明基板 2 0 上に位相シフト膜パターン 3 0 a を形成する工程（位相シフト膜パターン形成工程）と、を含む。

以下、実施の形態 3 および 4 にかかる位相シフトマスクの製造工程の各工程を詳細に説明する。

【 0 0 5 1 】

実施の形態 3 にかかる位相シフトマスクの製造工程

1 . 第 1 のレジスト膜パターン形成工程

第 1 のレジスト膜パターン形成工程では、先ず、実施の形態 1 の位相シフトマスクブランク 1 0 のエッチングマスク膜 4 0 上に、レジスト膜を形成する。使用するレジスト膜材料は、特に制限されない。例えば、後述する 3 5 0 n m ~ 4 3 6 n m の波長域から選択されるいずれかの波長を有するレーザー光に対して感光するものであればよい。また、レジスト膜は、ポジ型、ネガ型のいずれであっても構わない。

その後、3 5 0 n m ~ 4 3 6 n m の波長域から選択されるいずれかの波長を有するレーザー光を用いて、レジスト膜に所望のパターンを描画する。レジスト膜に描画するパターンは、位相シフト膜 3 0 に形成するパターンである。レジスト膜に描画するパターンとして、ラインアンドスペースパターンやホールパターンが挙げられる。

その後、レジスト膜を所定の現像液で現像して、図 3 (a) に示されるように、エッチングマスク膜 4 0 上に第 1 のレジスト膜パターン 5 0 を形成する。

【 0 0 5 2 】

2 . 第 1 のエッチングマスク膜パターン形成工程

第 1 のエッチングマスク膜パターン形成工程では、先ず、第 1 のレジスト膜パターン 5 0 をマスクにしてエッチングマスク膜 4 0 をエッチングして、第 1 のエッチングマスク膜パターン 4 0 a を形成する。エッチングマスク膜 4 0 は、クロム (C r) を含むクロム系材料から形成される。エッチングマスク膜 4 0 をエッチングするエッチング液は、エッチングマスク膜 4 0 を選択的にエッチングできるものであれば、特に制限されない。具体的には、硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸とを含むエッチング液が挙げられる。

その後、レジスト剥離液を用いて、又は、アッシングによって、図3(b)に示されるように、第1のレジスト膜パターン50を剥離する。場合によっては、第1のレジスト膜パターン50を剥離せずに、次の位相シフト膜パターン形成工程を行ってもよい。

【0053】

3. 位相シフト膜パターン形成工程

第1の位相シフト膜パターン形成工程では、第1のエッチングマスク膜パターン40aをマスクにして位相シフト膜30をエッチングして、図3(c)に示されるように、位相シフト膜パターン30aを形成する。位相シフト膜パターン30aとして、ラインアンドスペースパターンやホールパターンが挙げられる。位相シフト膜30をエッチングするエッチング液は、位相シフト膜30を選択的にエッチングできるものであれば、特に制限されない。例えば、フッ化アンモニウムとリン酸と過酸化水素とを含むエッチング液、フッ化水素アンモニウムと過酸化水素とを含むエッチング液が挙げられる。また、このエッチング処理は、ジャストエッチングタイムの120%以内の範囲内のオーバーエッチングタイムで行う。

10

【0054】

4. 第2のレジスト膜パターン形成工程

第2のレジスト膜パターン形成工程では、先ず、第1のエッチングマスク膜パターン40aを覆うレジスト膜を形成する。使用するレジスト膜材料は、特に制限されない。例えば、後述する350nm~436nmの波長域から選択されるいずれかの波長を有するレーザー光に対して感光するものであればよい。また、レジスト膜は、ポジ型、ネガ型のいずれであっても構わない。

20

その後、350nm~436nmの波長域から選択されるいずれかの波長を有するレーザー光を用いて、レジスト膜に所望のパターンを描画する。レジスト膜に描画するパターンは、位相シフト膜30にパターンが形成されている領域の外周領域を遮光する遮光帯パターンや、位相シフト膜パターンの中央部を遮光する遮光帯パターンなどである。なお、レジスト膜に描画するパターンは、露光光に対する位相シフト膜30の透過率によっては、位相シフト膜パターン30aの中央部を遮光する遮光帯パターンがないパターンの場合もある。

その後、レジスト膜を所定の現像液で現像して、図3(d)に示されるように、第1のエッチングマスク膜パターン40a上に第2のレジスト膜パターン60を形成する。

30

【0055】

5. 第2のエッチングマスク膜パターン形成工程

第2のエッチングマスク膜パターン形成工程では、第2のレジスト膜パターン60をマスクにして第1のエッチングマスク膜パターン40aをエッチングして、図3(e)に示されるように、第2のエッチングマスク膜パターン40bを形成する。第1のエッチングマスク膜パターン40aは、クロム(Cr)を含むクロム系材料から形成される。第1のエッチングマスク膜パターン40aをエッチングするエッチング液は、第1のエッチングマスク膜パターン40aを選択的にエッチングできるものであれば、特に制限されない。例えば、硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸とを含むエッチング液が挙げられる。

その後、レジスト剥離液を用いて、又は、アッシングによって、第2のレジスト膜パターン60を剥離する。

40

このようにして、位相シフトマスク100が得られる。

なお、上記説明ではエッチングマスク膜40が、露光光の透過を遮る機能を有する場合について説明したが、エッチングマスク膜40が単に、位相シフト膜30をエッチングする際のハードマスクの機能のみを有する場合においては、上記説明において、第2のレジスト膜パターン形成工程と、第2のエッチングマスク膜パターン形成工程は行われず、位相シフト膜パターン形成工程の後、第1のエッチングマスク膜パターンを剥離して、位相シフトマスク100を作製する。

【0056】

この実施の形態3の位相シフトマスクの製造方法によれば、実施の形態1の位相シフト

50

マスクブランクを用いるため、断面形状が良好な位相シフト膜パターンを形成することができる。従って、高精細な位相シフト膜パターンを精度よく転写することができる位相シフトマスクを製造することができる。このように製造された位相シフトマスクは、ラインアンドスペースパターンやコンタクトホール of 微細化に対応することができる。

【0057】

実施の形態4にかかる位相シフトマスクの製造工程

1. レジスト膜パターン形成工程

レジスト膜パターン形成工程では、先ず、実施の形態2の位相シフトマスクブランク10の位相シフト膜30上に、レジスト膜を形成する。使用するレジスト膜材料は、実施の形態3で説明したのと同様である。なお、必要に応じてレジスト膜を形成する前に、位相シフト膜30と密着性を良好にするため、位相シフト膜30に表面改質処理を行なうようにしても構わない。上述と同様に、レジスト膜を形成した後、350nm~436nmの波長域から選択されるいずれかの波長を有するレーザー光を用いて、レジスト膜に所望のパターンを描画する。その後、レジスト膜を所定の現像液で現像して、図4(a)に示されるように、位相シフト膜30上にレジスト膜パターン50を形成する。

10

2. 位相シフト膜パターン形成工程

位相シフト膜パターン形成工程では、レジスト膜パターンをマスクにして位相シフト膜30をエッチングして、図4(b)に示されるように、位相シフト膜パターン30aを形成する。位相シフト膜パターン30aや位相シフト膜30をエッチングするエッチング液は、実施の形態3で説明したのと同様である。

20

その後、レジスト剥離液を用いて、又は、アッシングによって、レジスト膜パターン50を剥離する(図4(c))。

このようにして、位相シフトマスク100が得られる。

この実施の形態4の位相シフトマスクの製造方法によれば、実施の形態2の位相シフトマスクブランクを用いるため、断面形状が良好な位相シフト膜パターンを形成することができる。従って、高精細な位相シフト膜パターンを精度よく転写することができる位相シフトマスクを製造することができる。このように製造された位相シフトマスクは、ラインアンドスペースパターンやコンタクトホール of 微細化に対応することができる。

【0058】

実施の形態5.

30

実施の形態5では、表示装置の製造方法について説明する。表示装置は、上述した位相シフトマスクブランク10を用いて製造された位相シフトマスク100を用い、または上述した位相シフトマスク100の製造方法によって製造された位相シフトマスク100を用いる工程(マスク載置工程)と、表示装置上のレジスト膜に転写パターンを露光転写する工程(パターン転写工程)とを行うことによって製造される。

以下、各工程を詳細に説明する。

【0059】

1. 載置工程

載置工程では、実施の形態3で製造された位相シフトマスクを露光装置のマスクステージに載置する。ここで、位相シフトマスクは、露光装置の投影光学系を介して表示装置基板上に形成されたレジスト膜に対向するように配置される。

40

【0060】

2. パターン転写工程

パターン転写工程では、位相シフトマスク100に露光光を照射して、表示装置基板上に形成されたレジスト膜に位相シフト膜パターンを転写する。露光光は、365nm~436nmの波長域から選択される複数の波長の光を含む複合光や、365nm~436nmの波長域からある波長域をフィルターなどでカットし選択された単色光である。例えば、露光光は、i線、h線およびg線を含む複合光や、i線の単色光である。露光光として複合光を用いると、露光光強度を高くしてスループットを上げることができるため、表示装置の製造コストを下げることができる。

50

【 0 0 6 1 】

この実施の形態 3 の表示装置の製造方法によれば、高解像度、微細なラインアンドスペースパターンやコンタクトホールを有する、高精細の表示装置を製造することができる。

【 実施例 】

【 0 0 6 2 】

実施例 1 .

A . 位相シフトマスクブランクおよびその製造方法

実施例 1 の位相シフトマスクブランクを製造するため、先ず、透明基板 2 0 として、1 2 1 4 サイズ (1 2 2 0 mm × 1 4 0 0 mm) の合成石英ガラス基板を準備した。

【 0 0 6 3 】

その後、合成石英ガラス基板を、主表面を下側に向けてトレイ (図示せず) に搭載し、インライン型スパッタリング装置のチャンバー内に搬入した。

透明基板 2 0 の主表面上に位相シフト膜 3 0 を形成するため、まず、第 1 チャンバー内を所定の真空度にした状態で、アルゴン (Ar) ガスと窒素 (N₂) ガスで構成される不活性ガスと、反応性ガスである一酸化窒素ガス (NO) と、の混合ガス (Ar : 4 0 s c c m、N₂ : 3 4 s c c m、NO : 3 4 . 5 s c c m) を導入した。すなわち、反応性ガスと、不活性ガスとの流量比は、反応性ガス : 不活性ガス = 0 . 4 7 : 1 である。そして、モリブデンとケイ素を含む第 1 スパッタターゲット (モリブデン : ケイ素 = 1 : 4) に 7 . 0 k W のスパッタパワーを印加して、反応性スパッタリングにより、透明基板 2 0 の主表面上にモリブデンとケイ素と酸素と窒素を含有するモリブデンシリサイドの酸化窒化物を堆積させる処理を行った。この処理に際し、基板の搬送方向に対して、スパッタリングターゲットの川上側に設置されたガス供給管より、上記の混合ガスを供給することにより、透明基板 2 0 の主表面上に堆積するモリブデンシリサイドの酸化窒化物において、含有される酸素の割合が順次減少する一方、窒素の割合が順次増加するようにした。そして、膜厚 1 8 3 n m の位相シフト膜 3 0 を成膜した。

【 0 0 6 4 】

次に、表面処理後の位相シフト膜 3 0 付きの透明基板 2 0 を第 2 チャンバー内に搬入し、第 2 チャンバー内を所定の真空度にした状態で、アルゴン (Ar) ガスと窒素 (N₂) ガスとの混合ガス (Ar : 6 5 s c c m、N₂ : 1 5 s c c m) を導入した。そして、クロムからなる第 2 スパッタターゲットに 1 . 5 k W のスパッタパワーを印加して、反応性スパッタリングにより、位相シフト膜 3 0 上にクロムと窒素を含有するクロム窒化物 (CrN) を形成した (膜厚 1 5 n m) 。次に、第 3 チャンバー内を所定の真空度にした状態で、アルゴン (Ar) ガスとメタン (CH₄ : 4 . 9 %) ガスの混合ガス (3 0 s c c m) を導入し、クロムからなる第 3 スパッタターゲットに 8 . 5 k W のスパッタパワーを印加して、反応性スパッタリングにより CrN 上にクロムと炭素を含有するクロム炭化物 (CrC) を形成した (膜厚 6 0 n m) 。最後に、第 4 チャンバー内を所定の真空度にした状態で、アルゴン (Ar) ガスとメタン (CH₄ : 5 . 5 %) ガスの混合ガスと窒素 (N₂) ガスと酸素 (O₂) ガスとの混合ガス (Ar + CH₄ : 3 0 s c c m、N₂ : 8 s c c m、O₂ : 3 s c c m) を導入し、クロムからなる第 4 スパッタターゲットに 2 . 0 k W のスパッタパワーを印加して、反応性スパッタリングにより CrC 上にクロムと炭素と酸素と窒素を含有するクロム炭化酸化窒化物 (CrCON) を形成した (膜厚 3 0 n m) 。以上のように、位相シフト膜 3 0 上に、CrN 層と CrC 層と CrCON 層の積層構造のエッチングマスク膜 4 0 を形成した。

このようにして、透明基板 2 0 上に、位相シフト膜 3 0 とエッチングマスク膜 4 0 とが形成された位相シフトマスクブランク 1 0 を得た。

【 0 0 6 5 】

得られた位相シフトマスクブランク 1 0 の位相シフト膜 3 0 (位相シフト膜 3 0 の表面をアルカリ系水溶液で表面処理した位相シフト膜 3 0) について、レーザーテック社製の MPM - 1 0 0 により透過率、位相差を測定した。位相シフト膜 3 0 の透過率、位相差の測定には、同一のトレイにセットして作製された、合成石英ガラス基板の主表面上に位相

10

20

30

40

50

シフト膜 30 が成膜された位相シフト膜付き基板（ダミー基板）を用いた。位相シフト膜 30 の透過率、位相差は、エッチングマスク膜 40 を形成する前に位相シフト膜付き基板（ダミー基板）をチャンバーから取り出し、測定した。その結果、透過率は 27%（波長：405 nm）位相差は 173°（波長：405 nm）であった。なお、アルカリ系水溶液により表面処理した位相シフト膜 30 の膜厚は、成膜直後の膜厚から減少して 181 nm であった。

また、位相シフト膜 30 につき、UltraFLAT 200M（Corning TROPEL 社製）を用いて平坦度変化を測定し、膜応力を算出したところ、0.5 GPa であった。この位相シフト膜 30 は、位相シフトマスクの洗浄で使用される薬液（硫酸過水、アンモニア過水、オゾン水）に対する、透過率変化量、位相差変化量ともに小さく、高い耐薬性、耐洗浄性を有していた。

10

【0066】

また、位相シフト膜 30 の裏面反射率は、波長 365 nm において 4%、波長 405 nm において 6%、波長 436 nm において 9% であり、露光光に対して 10% 以下と非常に低い値を示していた。

また、得られた位相シフトマスクブランクについて、島津製作所社製の分光光度計 SolidSpec-3700 により、膜面反射率、光学濃度を測定した。位相シフトマスクブランク（エッチングマスク膜 40）の膜面反射率は 8.3%（波長：436 nm）、光学濃度 OD は 4.0（波長：436 nm）であった。このエッチングマスク膜は、膜表面での反射率が低い遮光膜として機能することが分かった。

20

【0067】

また、得られた位相シフトマスクブランク 10 について、X線光電子分光法（XPS）による深さ方向の組成分析を行った。図 5 は実施例 1 の位相シフトマスクブランクに対する XPS による深さ方向の組成分析結果を示す。図 5 は、位相シフトマスクブランクにおける位相シフト膜 30 側のエッチングマスク膜 40 と、位相シフト膜 30 の組成分析結果を示している。図 5 の横軸はエッチングマスク膜 40 の最表面を基準とした位相シフトマスクブランク 10 の SiO₂ 換算の深さ（nm）を示し、縦軸は含有率（原子%）を示している。図 5 において、各曲線は、ケイ素（Si）、窒素（N）、酸素（O）、炭素（C）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）の含有率変化をそれぞれ示している。

30

【0068】

図 5 に示されるように、位相シフトマスクブランク 10 に対する XPS による深さ方向の組成分析結果において、位相シフト膜 30 では、酸素の割合が、深さ方向に向かって段階的および/または連続的に単調増加しており、窒素の割合が、深さ方向に向かって段階的および/または連続的に減少していた。また、位相シフト膜 30 の全体膜厚に対して表面部分の 2 割の領域と底面部分の 2 割の領域を除いた中央部分の 6 割の領域における、酸素の増加の傾きの大きさは、深さ方向に向かって 7 原子%/100 nm であり、4 原子%/100 nm 以上であった。また、窒素の減少の傾きは、深さ方向に向かって 7 原子%/100 nm であった。

また、図 6 に示すように、位相シフト膜 30 とエッチングマスク膜 40 との界面におけるケイ素に対する酸素の含有比率が 1.7 であり、0.5 以上 2.0 以下の範囲を満たしていた。この界面は、位相シフトマスクブランク 10 を X線光電子分光法により組成分析を行ったときに、エッチングマスク膜 40 から位相シフト膜 30 に向かって、初めてケイ素が検出される位置とする。

40

【0069】

B. 位相シフトマスクおよびその製造方法

上述のようにして製造された位相シフトマスクブランク 10 を用いて位相シフトマスク 100 を製造するため、先ず、位相シフトマスクブランク 10 のエッチングマスク膜 40 上に、レジスト塗布装置を用いてフォトレジスト膜を塗布した。

その後、加熱・冷却工程を経て、膜厚 520 nm のフォトレジスト膜を形成した。

その後、レーザー描画装置を用いてフォトレジスト膜を描画し、現像・リンス工程を経

50

て、エッチングマスク膜上に、ホール径が $1.2 \mu\text{m}$ のホールパターンのレジスト膜パターンを形成した。

【0070】

その後、レジスト膜パターンをマスクにして、硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸とを含むクロムエッチング液によりエッチングマスク膜をウェットエッチングして、第1のエッチングマスク膜パターン40aを形成した。

【0071】

その後、第1のエッチングマスク膜パターン40aをマスクにして、フッ化水素アンモニウムと過酸化水素との混合溶液を純水で希釈したモリブデンシリサイドエッチング液により位相シフト膜30をウェットエッチングして、位相シフト膜パターン30aを形成した。

10

その後、レジスト膜パターンを剥離した。

【0072】

その後、レジスト塗布装置を用いて、第1のエッチングマスク膜パターン40aを覆うように、フォトレジスト膜を塗布した。

その後、加熱・冷却工程を経て、膜厚 520nm のフォトレジスト膜を形成した。

その後、レーザー描画装置を用いてフォトレジスト膜を描画し、現像・リンス工程を経て、第1のエッチングマスク膜パターン40a上に、遮光帯を形成するための第2のレジスト膜パターン60を形成した。

【0073】

20

その後、第2のレジスト膜パターン60をマスクにして、硝酸第二セリウムアンモニウムと過塩素酸とを含むクロムエッチング液により、転写パターン形成領域に形成された第1のエッチングマスク膜パターン40aをウェットエッチングした。このウェットエッチングは、断面形状を垂直化するためかつ要求される微細なパターンを形成するために、110%のオーバーエッチングタイムで行った。

その後、第2のレジスト膜パターン60を剥離した。

【0074】

このようにして、透明基板20上に、転写パターン形成領域にホール径が $1.5 \mu\text{m}$ の位相シフト膜パターン30aと、位相シフト膜パターン30aとエッチングマスク膜パターン40bの積層構造からなる遮光帯が形成された位相シフトマスク100を得た。

30

【0075】

得られた位相シフトマスクの断面を走査型電子顕微鏡により観察した。以下の実施例1、実施例2および比較例1において、位相シフトマスクの断面の観察には、走査型電子顕微鏡を用いた。図7は実施例1の位相シフトマスクの断面写真である。

【0076】

図7に示されるように、実施例1の位相シフトマスクに形成された位相シフト膜パターンは、位相シフト効果を十分に発揮できる垂直に近い断面形状を有していた。また、位相シフト膜パターンには、エッチングマスク膜パターンとの界面と、基板との界面とのいずれにも浸み込みは見られなかった。また、裾幅が小さい位相シフト膜パターンを有していた。詳細には、位相シフト膜パターンの断面は、位相シフト膜パターンの上面、下面および側面から構成される。この位相シフト膜パターンの断面において、上面と側面とが接する部位(上辺)と、側面と下面とが接する部位(下辺)とのなす角度は、 68° であった。そのため、 300nm 以上 500nm 以下の波長範囲の光を含む露光光、より具体的には、i線、h線およびg線を含む複合光の露光光において、優れた位相シフト効果を有する位相シフトマスクが得られた。

40

【0077】

このため、実施例1の位相シフトマスクを露光装置のマスクステージにセットし、表示装置上のレジスト膜に露光転写した場合、 $2.0 \mu\text{m}$ 未満の微細パターンを高精度に転写することができるといえる。

【0078】

50

実施例 2 .

A . 位相シフトマスクブランクおよびその製造方法

実施例 2 の位相シフトマスクブランクを製造するため、実施例 1 と同様に、透明基板として、1214 サイズ (1220 mm × 1400 mm) の合成石英ガラス基板を準備した。

実施例 1 と同じ方法により、合成石英ガラス基板を、インライン型のスパッタリング装置のチャンバーに搬入した。第 1 スパッターターゲット、第 2 スパッターターゲット、第 3 スパッターターゲット、第 4 スパッターターゲットとして、実施例 1 と同じスパッターターゲット材料を用いた。そして、第 1 チャンバー内を所定の真空度にした状態で、アルゴン (Ar) ガスとヘリウム (He) ガスと窒素 (N₂) ガスで構成される不活性ガスと、反応性ガスである一酸化窒素ガス (NO) と、の混合ガス (Ar : 40 sccm、N₂ : 34 sccm、He : 120 sccm、NO : 35.3 sccm) を導入した。すなわち、反応性ガスと、不活性ガスとの流量比は、0.18 : 1.0 である。そして、モリブデンとケイ素を含む第 1 スパッターターゲット (モリブデン : ケイ素 = 1 : 12) に 7.0 kW のスパッタパワーを印加して、反応性スパッタリングにより、透明基板 20 の主表面上にモリブデンとケイ素と酸素と窒素を含有するモリブデンシリサイドの酸化窒化物を堆積させる処理を行った。そして、実施例 1 と同様に、この処理に際し、基板の搬送方向に対して、スパッタリングターゲットの川上側に設置されたガス供給管より、上記の混合ガスを供給することにより、透明基板 20 の主表面上に堆積するモリブデンシリサイドの酸化窒化物において、含有される酸素の割合が順次減少する一方、窒素の割合が順次増加するようにした。そして、膜厚 193 nm の位相シフト膜 30 を成膜した。この実施例 2 の位相シフト膜 30 については、その表面における酸素の含有量が 30 % 以下となるようにガス流量を調整したため、実施例 1 における表面処理を行わなかった。

そして、透明基板に位相シフト膜を形成した後、チャンバーから取り出して、位相シフト膜の表面を、純水で洗浄を行った。純水洗浄条件は、温度 30 度、洗浄時間 180 秒とした。

その後、実施例 1 と同じ方法により、エッチングマスク膜 40 を成膜した。

このようにして、透明基板 20 上に、位相シフト膜 30 とエッチングマスク膜 40 とが形成された位相シフトマスクブランク 10 を得た。

【0079】

得られた位相シフトマスクブランク 10 の位相シフト膜 (位相シフト膜の表面を純水洗浄した位相シフト膜) について、レーザーテック社製の MPM - 100 により透過率、位相差を測定した。位相シフト膜の透過率、位相差の測定には、同一のトレイにセットして作製された、合成石英ガラス基板の主表面上に位相シフト膜 30 が成膜された位相シフト膜付き基板 (ダミー基板) を用いた。位相シフト膜 30 の透過率、位相差は、エッチングマスク膜を形成する前に位相シフト膜付き基板 (ダミー基板) をチャンバーから取り出し、測定した。その結果、透過率は 47 % (波長 : 365 nm) 位相差は 183 度 (波長 : 365 nm) であった。なお、純水洗浄処理した位相シフト膜の膜厚は、成膜直後の膜厚から変化がなく 193 nm であった。

【0080】

また、位相シフト膜 30 の裏面反射率は、波長 365 nm において 4 %、波長 405 nm において 6 %、露光光に対して 10 % 以下と非常に低い値を示していた。

また、得られた位相シフトマスクブランクについて、島津製作所社製の分光光度計 SoliD Spec - 3700 により、膜面反射率、光学濃度を測定した。位相シフトマスクブランク (エッチングマスク膜) の膜面反射率は 8.3 % (波長 : 436 nm)、光学濃度 OD は 4.0 (波長 : 436 nm) であった。このエッチングマスク膜は、膜表面での反射率が低い遮光膜として機能することが分かった。

【0081】

また、得られた位相シフトマスクブランクについて、X線光電子分光法 (XPS) による深さ方向の組成分析を行った。

10

20

30

40

50

【0082】

その結果、実施例1と同様に、位相シフト膜30では、酸素の割合が、深さ方向に向かって段階的および/または連続的に単調増加しており、窒素の割合が、深さ方向に向かって段階的および/または連続的に減少していた。また、位相シフト膜30における、酸素の減少の傾きは、深さ方向に向かって4原子%/100nmであり、窒素の増加の傾きは、深さ方向に向かって4原子%/100nmであった。

また、図6に示すように、位相シフト膜30とエッチングマスク膜40との界面におけるケイ素に対する酸素の含有比率が0.9であり、0.5以上2.0以下の範囲を満たしていた。この界面は、位相シフトマスクブランク10をエッチングマスク膜40側からX線光電子分光法により組成分析を行ったときに、エッチングマスク膜40から位相シフト膜30に向かって、初めてケイ素が検出される位置とする。

10

【0083】

B. 位相シフトマスクおよびその製造方法

上述のようにして製造された位相シフトマスクブランクを用いて、実施例1と同じ方法により、ホール径が1.5μmの位相シフト膜パターンを有する位相シフトマスクを製造した。位相シフト膜30へのウェットエッチングは、断面形状を垂直化するためかつ要求される微細なパターンを形成するために、110%のオーバーエッチングタイムで行った。

得られた位相シフトマスクの断面を走査型電子顕微鏡により観察した。図8は実施例2の位相シフトマスクの断面写真である。

20

【0084】

図8に示されるように、実施例2の位相シフトマスクに形成された位相シフト膜パターンは、位相シフト効果を十分に発揮できる垂直に近い断面形状を有していた。また、位相シフト膜パターンには、エッチングマスク膜パターンとの界面と、基板との界面とのいずれにも浸み込みは見られなかった。また、裾幅が小さい位相シフト膜パターンを有していた。詳細には、位相シフト膜パターンの断面は、位相シフト膜パターンの上面、下面および側面から構成される。この位相シフト膜パターンの断面において、上面と側面とが接する部位(上辺)と、側面と下面が接する部位(下辺)とのなす角度は、66度であった。そのため、300nm以上500nm以下の波長範囲の光を含む露光光、より具体的には、i線、h線およびg線を含む複合光の露光光において、優れた位相シフト効果を有する位相シフトマスクが得られた。

30

【0085】

このため、実施例2の位相シフトマスクを露光装置のマスクステージにセットし、表示装置上のレジスト膜に露光転写した場合、2.0μm未満の微細パターンを高精度に転写することができるといえる。

【0086】

実施例3.

A. 位相シフトマスクブランクおよびその製造方法

実施例3の位相シフトマスクブランクは、実施例1の位相シフトマスクブランクにおけるエッチングマスク膜を有しない位相シフトマスクブランクである。

40

実施例3の位相シフトマスクブランクを製造するため、実施例1と同様に、透明基板20として、1214サイズ(1220mm×1400mm)の合成石英ガラス基板を準備した。

実施例1と同じ成膜方法と成膜条件により、透明基板20上にモリブデンシリサイドの酸化窒化物からなる位相シフト膜30(膜厚:183nm)を形成した。

透明基板20に位相シフト膜30を形成した後、チャンパーから取り出して、位相シフト膜30の表面を、実施例1と同じ表面処理条件にて表面処理を行った。

この得られた位相シフトマスクブランク10の位相シフト膜30について、X線光電子分光法(XPS)による深さ方向の組成分析を行った結果、実施例1と同様に、位相シフト膜30は、酸素の割合が、深さ方向に向かって段階的および/または連続的に単調増加

50

しており、窒素の割合が、深さ方向に向かって段階的および/または連続的に減少していた。また、位相シフト膜30の全体膜厚に対して表面部分の2割の領域と底面部分の2割の領域を除いた中央部分の6割の領域における、酸素の増加の傾きの大きさは、深さ方向に向かって7原子%/100nmであった。

【0087】

B. 位相シフトマスクおよびその製造方法

上述のようにして製造された位相シフトマスクブランク10を用いて位相シフトマスク100を製造するため、先ず、位相シフトマスクブランク10の位相シフト膜30上に、HMDS処理(ヘキサメチルジシラザン処理)を行った後、実施例1と同様に、レジスト塗布装置を用いてフォトリジスト膜を塗布・形成した(膜厚:520nm)。

次に、実施例1と同様に、レーザー描画装置を用いてフォトリジスト膜を描画し、現像・リンス工程を経て、位相シフト膜30上に、ホール径が1.2μmのホールパターンのレジスト膜パターンを形成した。

その後、レジスト膜パターンをマスクにして、フッ化水素アンモニウムと過酸化水素との混合溶液を純水で希釈したモリブデンシリサイドエッチング液により位相シフト膜30をウェットエッチングして、位相シフト膜パターン30aを形成した。

その後、レジスト膜パターンを剥離した。

このようにして、透明基板20上に、転写パターン形成領域にホール径が1.5μmの位相シフト膜パターン30aが形成された位相シフトマスク100を得た。

【0088】

実施例1と同様に位相シフト膜パターンの断面形状を観察したところ、位相シフト膜パターンの断面において、上面と側面とが接する部位(上辺)と、側面と下面が接する部位(下辺)とのなす角度は、62度であった。そのため、300nm以上500nm以下の波長範囲の光を含む露光光、より具体的には、i線、h線およびg線を含む複合光の露光光において、優れた位相シフト効果を有する位相シフトマスクが得られた。

このため、実施例3の位相シフトマスクを露光装置のマスクステージにセットし、表示装置上のレジスト膜に露光転写した場合、2.0μm未満の微細パターンを高精度に転写することができるといえる。

【0089】

なお、上述の実施例では、遷移金属としてモリブデンを用いた場合を説明したが、他の遷移金属の場合でも上述と同等の効果が得られる。

また、上述の実施例では、表示装置製造用の位相シフトマスクブランクや、表示装置製造用の位相シフトマスクの例を説明したが、これに限られない。本発明の位相シフトマスクブランクや位相シフトマスクは、半導体装置製造用、MEMS製造用、プリント基板用等にも適用できる。

また、上述の実施例では、透明基板のサイズが、1214サイズ(1220mm×1400mm×13mm)の例を説明したが、これに限られない。表示装置製造用の位相シフトマスクブランクの場合、大型(Large Size)の透明基板が使用され、該透明基板のサイズは、一辺の長さが、300mm以上である。表示装置製造用の位相シフトマスクブランクに使用する透明基板のサイズは、例えば、330mm×450mm以上2280mm×3130mm以下である。

また、半導体装置製造用、MEMS製造用、プリント基板用の位相シフトマスクブランクの場合、小型(Small Size)の透明基板が使用され、該透明基板のサイズは、一辺の長さが9インチ以下である。上記用途の位相シフトマスクブランクに使用する透明基板のサイズは、例えば、63.1mm×63.1mm以上228.6mm×228.6mm以下である。通常、半導体製造用、MEMS製造用は、6025サイズ(152mm×152mm)や5009サイズ(126.6mm×126.6mm)が使用され、プリント基板用は、7012サイズ(177.4mm×177.4mm)や、9012サイズ(228.6mm×228.6mm)が使用される。

【0090】

比較例 1 .

A . 位相シフトマスクブランクおよびその製造方法

比較例 1 の位相シフトマスクブランクを製造するため、実施例 1 と同様に、透明基板として、1 2 1 4 サイズ (1 2 2 0 mm × 1 4 0 0 mm) の合成石英ガラス基板を準備した。

実施例 1 と同じ方法により、合成石英ガラス基板を、インライン型のスパッタリング装置のチャンバーに搬入した。そして、第 1 チャンバー内を所定の真空度にした状態で、アルゴン (Ar) ガスと窒素 (N₂) ガスで構成される不活性ガスと、反応性ガスである一酸化窒素ガス (NO) と、の混合ガス (Ar : 4 0 s c c m、N₂ : 3 4 s c c m、NO : 3 4 . 5 s c c m) を導入した。すなわち、反応性ガスと、不活性ガスとの流量比は、0 . 4 7 : 1 である。そして、モリブデンとケイ素を含む第 1 スパッターターゲット (モリブデン : ケイ素 = 1 : 4) に 7 . 0 kW のスパッタパワーを印加して、反応性スパッタリングにより、透明基板の主表面上にモリブデンとケイ素と酸素と窒素を含有するモリブデンシリサイドの酸化窒化物を堆積させる処理を行った。この処理に際し、基板の搬送方向に対して、スパッタリングターゲットの川下側に設置されたガス供給管より、上記混合ガスを供給することにより、透明基板の主表面上に堆積するモリブデンシリサイドの酸化窒化物において、含有される酸素の割合が順次増加する一方、窒素の割合が順次減少するようにした。このようにして、膜厚 1 9 9 nm の位相シフト膜を成膜した。

また、透明基板に位相シフト膜を形成した後、チャンバーから取り出して、位相シフト膜の表面を、アルカリ系水溶液で位相シフト膜の表面処理を行った。なお、表面処理条件は、アルカリ濃度 0 . 7 %、温度 3 0 度、表面処理時間 1 2 0 0 秒とした。

その後、実施例 1、2 と同じ方法により、エッチングマスク膜を成膜した。

このようにして、透明基板上に、位相シフト膜とエッチングマスク膜とが形成された位相シフトマスクブランクを得た。

【 0 0 9 1 】

得られた位相シフトマスクブランクの位相シフト膜 (位相シフト膜の表面をアルカリ系水溶液で表面処理した位相シフト膜) について、レーザーテック社製の M P M - 1 0 0 により透過率、位相差を測定した。位相シフト膜の透過率、位相差の測定には、同一のトレイにセットして作製された、合成石英ガラス基板の主表面上に位相シフト膜が成膜された位相シフト膜付き基板 (ダミー基板) を用いた。位相シフト膜の透過率、位相差は、エッチングマスク膜を形成する前に位相シフト膜付き基板 (ダミー基板) をチャンバーから取り出し、測定した。その結果、透過率は 2 9 % (波長 : 4 0 5 nm) 位相差は 1 6 6 度 (波長 : 4 0 5 nm) であった。なお、純水洗浄処理した位相シフト膜の膜厚は、成膜直後の膜厚から減少して 1 9 7 nm であった。

また、この位相シフト膜は、位相シフトマスクの洗浄で使用される薬液 (硫酸過水、アンモニア過水、オゾン水) に対する、透過率変化量、位相差変化量ともに小さく、高い耐薬性、耐洗浄性を有していた。

【 0 0 9 2 】

また、得られた位相シフトマスクブランクについて、島津製作所社製の分光光度計 S o l i d S p e c - 3 7 0 0 により、膜面反射率、光学濃度を測定した。位相シフトマスクブランク (エッチングマスク膜) の膜面反射率は 8 . 3 % (波長 : 4 3 6 nm)、光学濃度 OD は 4 . 0 (波長 : 4 3 6 nm) であった。このエッチングマスク膜は、膜表面での反射率が低い遮光膜として機能することが分かった。

また、得られた位相シフトマスクブランクの裏面反射率は、波長 3 6 5 nm において 7 %、波長 4 0 5 nm において 1 1 %、波長 4 3 6 nm において 1 2 % であり、露光光における波長 4 0 5 nm (h 線) と波長 4 3 6 nm (g 線) において、1 0 % を超える値となった。

【 0 0 9 3 】

また、得られた位相シフトマスクブランクについて、X 線光電子分光法 (X P S) による深さ方向の組成分析を行った。図 9 は比較例 1 の位相シフトマスクブランクに対する X

PSによる深さ方向の組成分析結果を示す。図9は、位相シフトマスクブランクにおける位相シフト膜側のエッチングマスク膜と、位相シフト膜の組成分析結果を示している。図9の横軸はエッチングマスク膜の最表面を基準とした位相シフトマスクブランクのSiO₂換算の深さ(nm)を示し、縦軸は含有率(原子%)を示している。図9において、各曲線は、ケイ素(Si)、窒素(N)、酸素(O)、炭素(C)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)の含有率変化をそれぞれ示している。

【0094】

図9に示されるように、位相シフトマスクブランクに対するXPSによる深さ方向の組成分析結果において、位相シフト膜では、酸素の割合が深さ方向に向かって単調減少しており、窒素の割合が、深さ方向に向かって単調増加していた。また、図6に示すように、位相シフト膜とエッチングマスク膜との界面におけるケイ素に対する酸素の含有比率が1.1であった。

10

【0095】

B. 位相シフトマスクおよびその製造方法

上述のようにして製造された位相シフトマスクブランクを用いて、実施例1、2と同じ方法により、位相シフトマスクを製造した。位相シフト膜へのウェットエッチングは、断面形状を垂直化するためかつ要求される微細なパターンを形成するために、120%のオーバーエッチングタイムで行った。

得られた位相シフトマスクの断面を走査型電子顕微鏡により観察した。図10は比較例1の位相シフトマスクの断面写真である。

20

【0096】

図10に示されるように、比較例1の位相シフトマスクに形成された位相シフト膜パターンは、直線的なテーパ形状であった。この位相シフト膜パターンの断面において、上面と側面とが接する部位(上辺)と、側面と下面が接する部位(下辺)とのなす角度は、30度であった。従って、得られた位相シフトマスクでは、300nm以上500nm以下の波長範囲の光を含む露光光、より具体的には、i線、h線およびg線を含む複合光の露光光において、十分な位相シフト効果が得られない。

このため、比較例1の位相シフトマスクを露光装置のマスクステージにセットし、表示装置上のレジスト膜に露光転写した場合、2.0μm未満の微細パターンを転写することはできないことが予想される。

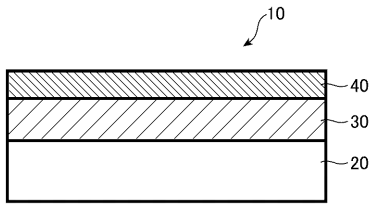
30

【符号の説明】

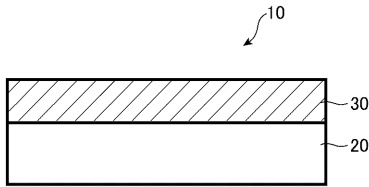
【0097】

- 10...位相シフトマスクブランク、20...透明基板、30...位相シフト膜、
- 30a...位相シフト膜パターン、40...エッチングマスク膜、
- 40a...第1のエッチングマスク膜パターン、
- 40b...第2のエッチングマスク膜パターン、50...第1のレジスト膜パターン、
- 60...第2のレジスト膜パターン、100...位相シフトマスク

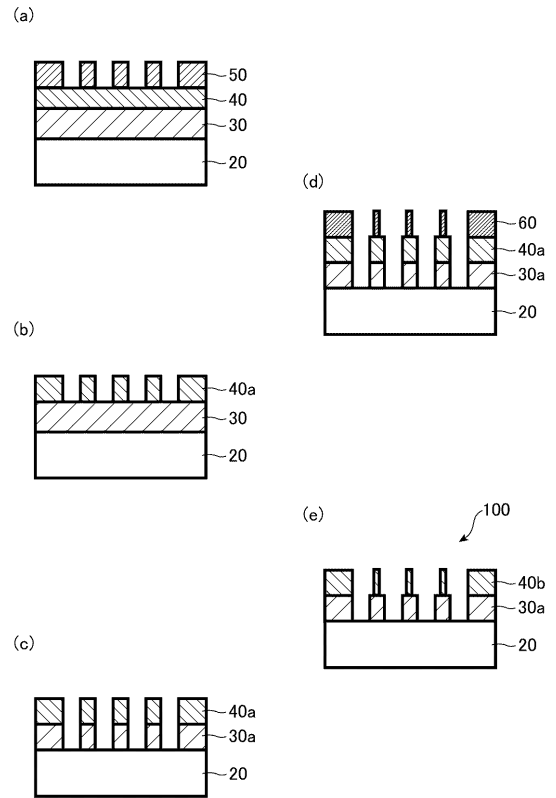
【 図 1 】



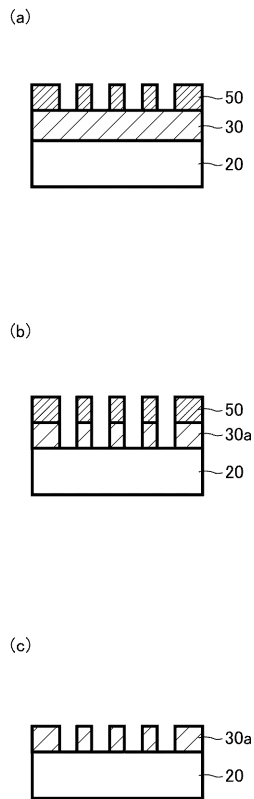
【 図 2 】



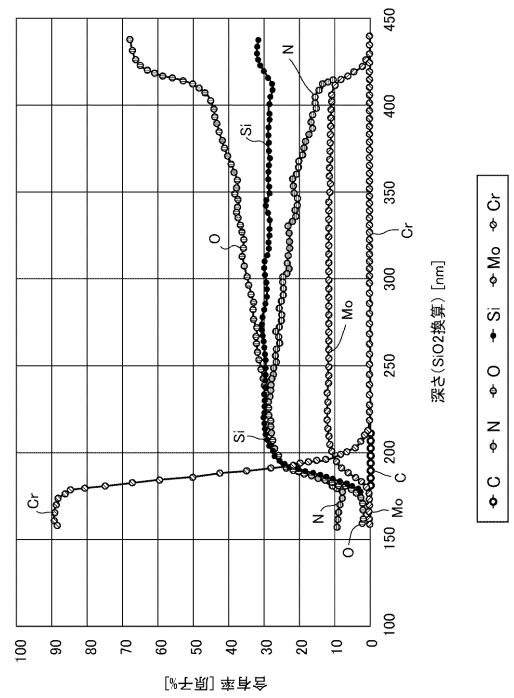
【 図 3 】



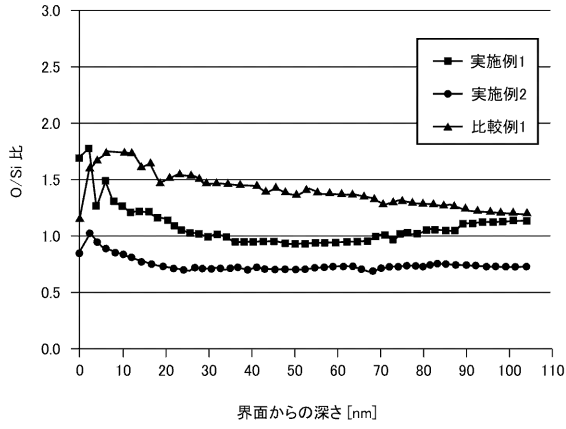
【 図 4 】



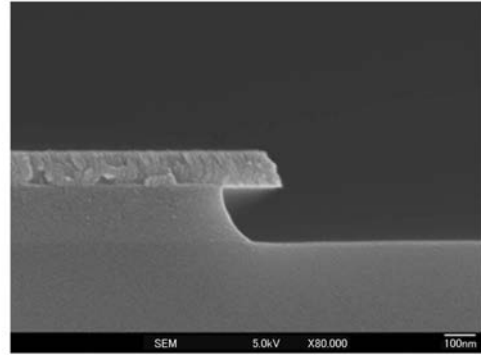
【 図 5 】



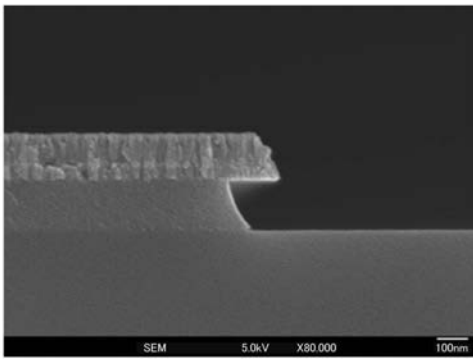
【 図 6 】



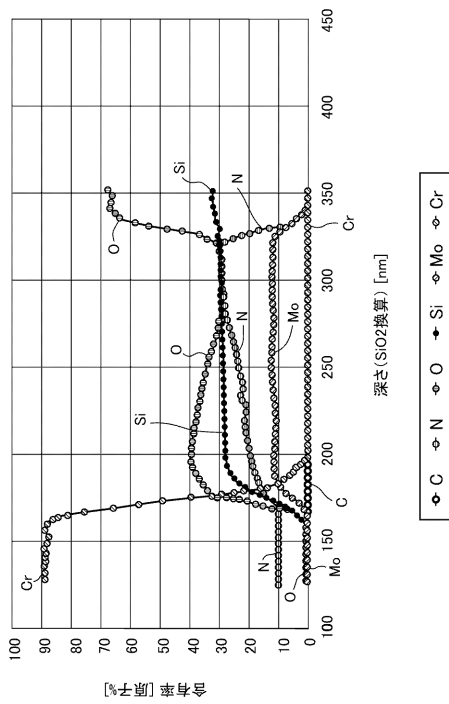
【 図 8 】



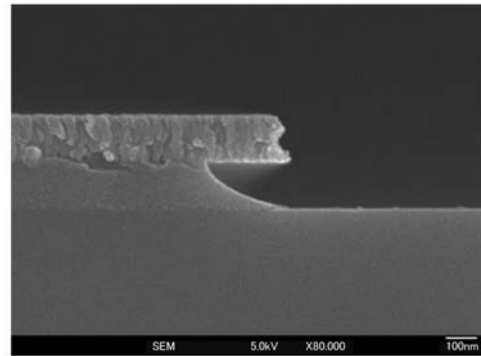
【 図 7 】



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

(72)発明者 安森 順一

東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 HOYA株式会社内

(72)発明者 花岡 修

東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 HOYA株式会社内

Fターム(参考) 2H195 BA07 BB03 BB08 BB14 BB25 BB35 BC05 BC08 BC11 BC24
2H197 BA11 HA04 JA05